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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор РАН Кискин М.А. к.х.н. Зорина-Тихонова Е.Н.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11
1.1 Гомо- и гетерометаллические координационные соединения железа(II, III) с
анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов 11
1.2 Координационные соединения железа(II, III) с анионами янтарной, малеиновой и
ацетилендикарбоновой кислот и их замещенных аналогов 27
1.2.1 Гомо- и гетерометаллические комплексы железа с анионами янтарной кислоты 27
1.2.2 Гомометаллические комплексы железа(II, III) с анионами малеиновой, фумаровой
и ацетилендикарбоновой кислот
1.2.3 Гомометаллические комплексы железа(II) с анионами яблочной кислоты
1.2.4 Гетерометаллические комплексы железа(III) с анионами виноградной кислоты 48
1.3 Координационные соединения железа(II, III) с анионами глутаровой, адипиновой
кислот и их замещенных аналогов
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 65
2.1 Реактивы и методы исследования
2.2 Синтез новых соединений
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 80
3.1 Синтез и строение гомо- и гетерометаллических координационных соединений
железа(III) с анионами малоновой, диметилмалоновой и этилмалоновой кислот
3.2 Гетерометаллические координационные соединения железа(III) с анионами
циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты
3.3 Гетерометаллические координационные соединения железа(III) с анионами
циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты 110
3.4 Магнитные свойства гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами
малоновой кислоты 117
3.5 Магнитные свойства гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами
циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты 122
3.6 Магнитные свойства гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами
циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты 125
ВЫВОДЫ130
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ПРИЛОЖЕНИЕ А	142
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	143
ПРИЛОЖЕНИЕ В	147

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- SMM single-molecule magnet, мономолекулярный магнит
- SIM single-ion magnet, моноионный магнит
- КБСД Кембриджский банк структурных данных
- РСА рентгеноструктурный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- H₂Mal малоновая (пропандиовая) кислота
- dmphen 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин)
- θ температура Вейсса
- С_т константа Кюри
- *χ*_{*m*} молярная магнитная восприимчивость
- H₂MeMal метилмалоновая кислота
- 4,4'-bpy 4,4'-бипиридин
- H₂Suc янтарная (бутандиовая) кислота
- ТВА трис(2-бензимидазолилметил)амин
- *J* параметр магнитного обмена
- 1,2-H₂chdc циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота
- H₂DBIDC 1,3-дибензил-2-имидазолидон-4,5-дикарбоновая кислота
- k_в константа Больцмана
- МОКП металл-органический каркасный полимер (metal-organic framework MOF)
- H2Mlt малеиновая (цис-бутендиовая) кислота
- Н₂Fum фумаровая (транс-бутендиовая) кислота
- 4,4'-bpymo N-монооксид 4,4'-бипиридина
- H₂ImDC имидазол-4,5-дикарбоновая кислота
- phen 1,10-фенантролин
- prz пиразин
- χ'm вещественная компонента молярной магнитной восприимчивости
- χ"_{*m*} мнимая компонента молярной магнитной восприимчивости
- ру пиридин
- H₂ADC ацетилендикарбоновая кислота
- H₂Malt яблочная кислота
- µэфф эффективный магнитный момент

 μ_B – магнетон Бора

H4Tart – D-/L-винная кислота

H2Glt – глутаровая (пентандиовая) кислота

ТАСNВ – 1,4-бис(1,4,7-триаза-1-циклононил)бутан

H₂(D-Cam) – D-камфорная кислота

ТМDРу – 4,4'-триметилендипиридин

H₂Adp – адипиновая (гександиовая) кислота

Н₃DHMP – (Е)-2-((1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-илимино)метил)фенол

1,4-H2chdc – циклогексан-1,4-дикарбоновая кислота

BVS – bond valence sum (сумма валентностей связи)

H₂Me₂Mal – диметилмалоновая кислота

H₂EtMal – этилмалоновая кислота

H₂cbdc – циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота

H2cpdc – циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота

РЗМ – редкоземельный металл

введение

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 [1-4]. Ранее было показано, что полимерные соединения с ионами парамагнитных 3*d*-металлов могут переходить в магнитно-упорядоченное состояние в результате обменных взаимодействий и кооперативного упорядочения спинов в многомерной системе [5, 6]. 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 [7, 8]. Активно исследуются парамагнитные моноядерные молекулярные комплексы, в которых локальное координационное окружение определяет магнитную анизотропию иона металла и возможность медленной магнитной релаксации [9–11]. 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 3d- и 4fметаллов [11–15]. В итоге, важнейшим фактором при конструировании магнитоактивных соединений оказывается подбор 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 [16-18].

Координационные соединения железа(III), содержащие магнитно-изолированные ионы металла, являются малоизученными [19–21]. Один из немногих примеров – соединение [(PNP)FeCl₂] (PNP = N[2-P(CHMe₂)₂-4-метилфенил]₂⁻) с ионом Fe(III) в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении, для которого наблюдается переход из высокоспинового (S = 5/2) в переходное (S = 3/2) состояние ниже 80 К и

медленная магнитная релаксация ниже 7 К в отсутствие приложенного магнитного поля с барьером перемагничивания $U_{\rm eff} = 36 \,{\rm cm}^{-1}$ [21]. Поиск новых магнитных молекул, обладающих лучшими характеристиками (барьером перемагничивания $U_{\rm eff}$, временем релаксации τ_0 и температурой блокировки $T_{\rm B}$), является актуальной задачей для создания высокоплотных элементов хранения и обработки информации, логических единиц квантового компьютера – кубитов и др. [22–25].

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 [26, 27], 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 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 кристалле, металлоцентров В препятствуя межмолекулярным липольным И 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 4f-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;

7

- 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 $\{[LaFe(H_2O)_3(Mal)_3]\cdot 3.25H_2O\}_n$, $\{[Pr_3Fe(H_2O)_{10}(Mal)_6]\cdot 6.5H_2O\}_n$ и $\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$, 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 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 П. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», П. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», П. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений», П. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», П. 6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные», П. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных

соединений, Реакции координированных лигандов» 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).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Гомо- и гетерометаллические координационные соединения железа(II, III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов

Первые результаты по получению координационных соединений железа с анионами малоновой кислоты пришлись на начало 80-х годов прошлого века. Одним из первых выделенных и охарактеризованных соединений стал комплекс железа(II) с моноанионами малоновой кислоты (H₂Mal) [28], полученный в инертной атмосфере при растворении порошка железа в горячем водном растворе, содержащем избыток малоновой кислоты. Несмотря на то, что структура соединения не была определена методом рентгеноструктурного анализа (PCA), на основании данных рентгенофазового анализа (PФА) и элементного анализа было установлено, что соединение имеет формулу [Fe^{II}(H₂O)₂(HMal)₂] (**1.1**) и изоморфно структурно охарактеризованным комплексам магния [Mg(H₂O)₂(HMal)₂] (**2.1**) [29] (рис. 1.1, а) и кобальта(II) [Co(H₂O)₂(HMal)₂] (**3.1**) [30] (рис. 1.1, б). Исходя из этого, в молекулярной структуре комплекса **1.1** атом железа(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, четыре из которых принадлежат двум хелатно координированным молекулам воды.



 $[Co(H_2O)_2(HMal)_2]$ 3.1 (б)

Ионное соединение [Co^{III}(NH₃)₆][Fe^{III}(Mal)₃]·5H₂O (**4.1**) было получено при взаимодействии водных растворов FeCl₃·6H₂O, Co(NH₃)₆Cl₃ и Na₂Mal [31]. В ней атомы железа(III) находятся в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода трех хелатно координированных анионов малоновой кислоты с образованием аниона [Fe(Mal)₃]^{3–} (Fe–

O(Mal²⁻) 1.962 – 2.022 Å), заряд которого компенсируется комплексным катионом [Co(NH₃)₆]³⁺ (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Строение соединения [Co(NH₃)₆][Fe(Mal)₃]·5H₂O 4.1 (сольватные молекулы воды не показаны)

Дальнейшие исследования комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты показали, что в большинстве случаев они представляют собой соединения полимерного строения. Особенно сильно это проявляется при введении в реакционную смесь ионов щелочных или щелочноземельных металлов, что и было впервые продемонстрировано в работе [32]. В результате взаимодействия сульфата железа(III) с малонатом натрия или смесью малонатов натрия и бария были получены два гетерометаллических координационных соединения 3D-полимерного строения $[Na_3Fe^{III}(H_2O)_4(Mal)_3]_n$ (**5.1**) (рис. 3.1, а) и $[NaBaFe^{III}(H_2O)_3(Mal)_3]_n$ (**6.1**) (рис. 3.1, б).



Рисунок 3.1 – Фрагменты полимерных структур соединений [Na₃Fe^{III}(H₂O)₄(Mal)₃]_n (**5.1**) (а) и [NaBaFe^{III}(H₂O)₃(Mal)₃]_n (**6.1**) (б) (атомы водорода не показаны)

В данных соединениях атомы железа(III) образуют с анионами малоновой кислоты трисхелатные фрагменты, связанные между собой атомами натрия в соединении **5.1** или атомами натрия и бария в соединении **6.1** (Fe–O(Mal^{2–}) 1.968(7) – 2.045(5) Å для **5.1**, Fe–O(Mal^{2–}) 1.957(3) – 1.985(3) Å для **6.1**).

При взаимодействии FeCl₂·4H₂O, Na₂Mal и SrCl₂ в инертной атмосфере в мольном соотношении 1:2:1 было получено координационное соединение полимерного строения {[SrFe^{II}(H₂O)₅(Mal)₂]·2H₂O}_n (**7.1**) [33]. Поскольку авторам не удалось выделить кристаллы комплекса **7.1**, пригодные для PCA, методом PФA было установлено, что это соединение изоморфно соединению кобальта(II) {[SrCo^{II}(H₂O)₅(Mal)₂]·2H₂O}_n (**8.1**) (рис. 4.1). Атомы кобальта (II) образуют с анионами малоновой кислоты и молекулами воды бисхелатные фрагменты {Co(H₂O)₂(Mal)₂}^{2–}, которые объединяются в 3D-полимер при помощи атомов стронция. Каждый атом стронция в своем окружении имеет девять атомов

кислорода, пять из которых принадлежат моно- и бидентатно координированным карбоксилатным группам и четыре – молекулам воды.



Рисунок 4.1 – Фрагмент { $[SrCo^{II}(H_2O)_5(Mal)_2] \cdot 2H_2O$ } (сольватные молекулы воды не показаны)

Для соединения 7.1 было проведено измерение магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 1.8 до 300 К. Согласно экспериментальным данным, в диапазоне 5–300 К выполняется закон Кюри-Вейсса, значение θ и константы Кюри C_m составляют – 0.68 К и 3.65 см³·К·моль⁻¹, соответственно. Значение C_m несколько выше теоретического чисто-спинового (S = 2) – 3.00 см³·К·моль⁻¹, что согласуется с наличием орбитальных взаимодействий для иона железа(II) в октаэдрическом окружении. Авторами утверждается, что вид зависимости $\gamma_m T$ от T указывает на наличие антиферромагнитных взаимодействий. обусловлено спин-орбитальными но скорее всего это взаимодействиями, поскольку минимальное межатомное расстояние Fe...Fe, на основании данных для структуры 8.1, равно 7.908 Å и атомы металлов не связаны напрямую мостиковыми лигандами, что препятствует реализации обменных каналов между парамагнитными центрами.

Согласно результатам термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 5.1), разложение соединения **7.1** проходит в три стадии: дегидратация, пиролиз лигандов и образование неорганического осадка. Процесс дегидратации происходит в диапазоне 70–190°С, что хорошо согласуется с потерей семи молекул воды, присутствующих в составе комплекса. Затем при 350°С начинается процесс пиролиза лигандов. С учетом

особенностей катионов, образующих координационные связи с малонат-анионами, потеря массы хорошо согласуется с образованием продуктов, полученных при его декарбоксилировании, а именно соответствующего оксида железа(III) и SrCO₃, что объясняется высокой устойчивостью карбонатов щелочноземельных металлов. Далее, при повышении температуры до 650°C карбонаты подвергаются разложению с образованием соответствующих оксидов. В результате полного разложения соединения **7.1** образуется сложный оксид SrFeO_{2.86}, состав которого был установлен стандартными химическими методами анализа [34].



Рисунок 5.1 – Температурная зависимость потери массы для соединения 7.1. Взято из [33]

Спустя некоторое время той же группой исследователей были получены гетерометаллические малонатные комплексы железа(II) $[CaFe^{II}(H_2O)_4(Mal)_2]_n$ (9.1) [35] и $[BaFe^{II}(H_2O)_4(Mal)_2]_n$ (10.1) [36]. Оба соединения были получены при взаимодействии водных растворов FeCl₂·4H₂O, Na₂Mal и CaCl₂·2H₂O (для 9.1) или BaCl₂·2H₂O (для 10.1) в инертной атмосфере в мольном соотношении 1 : 2.5 : 1.

Согласно РФА, **9.1** изоструктурно $[CaMn^{II}(H_2O)_4(Mal)_2]_n$ (**11.1**), в котором атомы марганца(II) (d(Mn···Mn) 6.984(5) Å) находятся в окружении шести атомов кислорода, принадлежащих двум монодентатно координированным молекулам воды и двум хелатно координированным малоновой анионам кислоты. Бисхелатные фрагменты ${Mn(H_2O)_2(Mal)_2}^{2-}$ связываются между собой в слой при помощи атомов кальция. Координационное окружение атомов кальция включает в себя два атома кислорода координированных молекул воды, два атома кислорода монодентатно координированных карбоксилатных групп кислорода карбоксилатных И четыре атома групп,

координированных бидентатно (рис. 6.1). Слои соединения **11.1** связываются между собой посредством водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода карбоксилатных групп.



Рисунок 6.1 – Фрагмент [CaMn^{II}(H₂O)₄(Mal)₂]_n 11.1 (атомы водорода карбоксилатных лигандов не показаны)

При исследовании магнитной восприимчивости соединения **9.1** в температурном диапазоне 1.8–300 К были определены значения θ и константы Кюри C_m , которые составляют –2.74 К и 3.37 см³·К·моль⁻¹, соответственно. Несмотря на то, что авторы объясняют ход кривых χ_m T и χ_m^{-1} от T антиферромагнитными обменными взаимодействиями ($J/k_B = -0.1$ K, рис. 7.1), здесь, аналогично анализу структуры и магнитных свойств **8.1**, целесообразно предположить, что их поведение обусловлено спин-орбитальными взаимодействиями ионов железа(II) и/или дипольными взаимодействиями между ними.



Рисунок 7.1 – Температурные зависимости χ_m Т и χ_m^{-1} соединения [CaFe^{II}(H₂O)₄(Mal)₂]_n 9.1. Взято из [35]

Строение соединения $[BaFe^{II}(H_2O)_4(Mal)_2]_n$ (10.1) [36] было также определено методом РФА, авторы сообщают о том, что оно изоструктурно ранее полученному комплексу меди(II) со стронцием $[SrCu^{II}(H_2O)_4(Mal)_2]_n$ (12.1) [37]. Атомы меди(II) находятся в искаженном октаэдрическом окружении из шести атомов кислорода, четыре из которых принадлежат хелатно координированным анионам малоновой кислоты, образуя фрагменты $\{Cu(Mal)_2\}^{2-}$, а два оставшихся, находящиеся в аксиальных положениях, принадлежат карбоксилатным группам соседних бисхелатных фрагментов (рис. 8.1, а). Атомы стронция находятся в окружении восьми атомов кислорода, принадлежащих координированным молекулам воды и карбоксилатным группам, участвуя при этом в образовании соединении 3D-полимерного строения, связывая между собой слои из бисхелатных фрагментов (рис. 8.1, 6).



Рисунок 8.1 – Слой из фрагментов {Cu(Mal)₂} в плоскости *ac* (а) и слой каркасного полимера [SrCu^{II}(H₂O)₄(Mal)₂]_n (12.1) (б) (атомы водорода не показаны)

Измерение магнитной восприимчивости соединения **10.1** было проведено в температурном диапазоне 1.8–300 К в приложенном магнитном поле 1 и 0.1 кГс. Значение $\mu_{3\phi\phi}$, измеренное при комнатной температуре, составляет 5.23 μ_B , что соответствует высокоспиновому состоянию иона Fe²⁺ с учетом спин-орбитальных взаимодействий. Рассчитанные значения θ и константы Кюри C_m составляют –19.33 К и 3.636 см³·К·моль⁻

¹, соответственно. Кривая зависимости χ_m T(T) (Рис. 9.1) плавно снижается при понижении температуры, достигая минимума при 15 К, затем резко растет и, после прохождения максимума при 12 К, снова снижается. Подобное поведение кривой свидетельствует о том, что полное антипараллельное выстраивание спинов не достигается, что свидетельствует о наличии дальнего магнитного упорядочения. Этот эффект является полезависимым: чем меньше напряженность приложенного магнитного поля, тем резче наблюдается максимум (рис. 9.1, вставка).



Рисунок 9.1 – Температурные зависимости χ_m и χ_m т соединения [BaFe^{II}(H₂O)₄(Mal)₂]_n **10.1** в магнитном поле 1 кГс. В правом верхнем углу – кривые χ_m т от т в поле 0.1 кГс. Взято из [36]

Для изучения этого явления авторами было проведено измерение намагниченности образца. Нелинейная зависимость намагниченности от приложенного поля при 5 К указывает на наличие ферромагнитной составляющей при этой температуре. Авторами предполагается, что аномальная зависимость соединения **10.1** наблюдается из-за эффекта расщепления в нулевом поле (рис. 10.1, а). Малая кривая гистерезиса (рис. 10.1, б) с коэрцитивным полем 6 кГс и значением остаточной намагниченности 0.44 (в единицах *N*β) также указывают на наличие ферромагнитных взаимодействий.



Рисунок 10.1 – Полевая зависимость намагниченности М (а) и кривая гистерезиса (б) соединения 10.1 (ВаFе) при 5 К. Взято из [36]

В дополнение к этому было проведено измерение зависимости остаточной намагниченности от температуры в магнитном поле 100 Гс (Рис. 11.1). Для соединения **10.1** температура Нееля составляет 13.2 К. Зависимость М_г(Т) показывает быстрый рост, достигающий насыщения со значением термоостаточной намагниченности 0.44 *N*β, что согласуется со значением остаточной намагниченности, обнаруженным в петлях гистерезиса, и подтверждает наличие слабого ферромагнетизма.



Рисунок 11.1 – Температурная зависимость остаточной намагниченности M_r (BaFe) при 5 К. Взято из [36]

Исследование соединения 10.1 методом термогравиметрии показало, что разложение вещества проходит в три стадии: дегидратация, пиролиз лигандов и

20

образование неорганического остатка. Кривая зависимости потери массы от температуры представлена на рисунке 12.1. Согласно данным РФА, полученным с остаточных порошков, основным продуктом разложения является нестехиометрический оксид состава BaFeO_{3-у}. Дополнительные исследования, связанные с термическим разложением соединения **10.1** и изучением свойств полученных смешаннооксидных фаз, представлены в работе [38].



Рисунок 12.1 – Температурная зависимость потери массы для соединения 10.1 (сплошная линия – на воздухе, пунктирная – в N₂). Взято из [36]

Х. Спустя некоторое время Ахоари И соавторами был получен гетерометаллический малонатный комплекс железа(II)-натрия [Na₂Fe^{II}(H₂O)₂(Mal)₂]_n (13.1) [39]. Методика синтеза, представленная авторами, отличается от ранее опубликованных. Соединение 13.1 было получено в гидротермальных условиях при взаимодействии FeCl₂·4H₂O, H₂Mal, NaOAc·3H₂O и NaCl (в виде насыщенного раствора) в мольном соотношении 1:3:6:14. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что комплекс **12.1** изоструктурен комплексу $[Na_2Co^{II}(H_2O)_2(Mal)_2]_n$ (**14.1**) [39, 40].

В 14.1 бисхелатные фрагменты {Co(Mal)₂}²⁻ объединяются между собой в слои за счет координации атомов кислорода карбоксилатных групп в аксиальные положения соседних атомов кобальта (рис. 13.1, а). Атомы натрия, располагающиеся между слоями, образуют связи между карбоксилатными группами соседних слоев, а также с другими атомами натрия при помощи атомов кислорода мостиковых молекул воды и

карбоксилатных групп (рис. 13.1, б), участвуя таким образом в образовании соединения полимерного строения.



б

С

Рисунок 13.1 – Слой из фрагментов {Co(Mal)₂}^{2–} в плоскости *ab* (а) и фрагмент упаковки (б) соединения 14.1

[Fe^{II}(dmphen)₂(Mal)Re^{IV}Cl₄]·MeCN Гетерометаллический комплекс (15.1).представленный в работе [41], был получен при взаимодействии малонатного комплекса рения(IV) (AsPh₄)_{1.5}(HNEt₃)_{0.5}[ReCl₄(Mal)] с Fe(ClO₄)₂·6H₂O и неокупроином (dmphen) в смеси ацетонитрил-ДМФА в мольном соотношении 1 : 1 : 2. Строение этого соединения было установлено методом РСА (рис. 14.1). Соединение 15.1 является молекулярным комплексом, в структуре которого имеются два металлоцентра. Атом рения(IV) находится в октаэдрическом окружении из четырех атомов хлора, а также двух атомов кислорода хелатно координированного аниона малоновой кислоты. Атом железа(II) находится в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении из четырех атомов азота, принадлежащих двум хелатно координированным молекулам неокупроина, и одного атома кислорода монодентатно координированного аниона малоновой кислоты (Fe–N(dmphen) 2.122(3) – 2.192(3) Å, Fe–O(Mal^{2–}) 2.035(3) Å). Таким образом, в данном соединении анион малоновой кислоты выполняет хелатно-мостиковую функцию, связывая между собой катионы 3*d* и 5*d* металлов ($d(\text{Fe} \cdots \text{Re}) = 5.1138(8)$ Å).



Рисунок 14.1 – Строение [Fe(dmphen)₂(Mal)ReCl₄]·MeCN (15.1) (атомы водорода и сольватная молекула ацетонитрила не показаны)

Для соединения **15.1** была исследована магнитная восприимчивость в диапазоне температур 2–300 К. Согласно экспериментальным и расчетным данным между ионами металлов в молекуле **15.1** реализуются слабые антиферромагнитные взаимодействия $(J_{\text{Fe}\cdots\text{Re}} = -0.44(2) \text{ см}^{-1})$, и геометрия окружения атомов обуславливает отрицательные значения магнитной анизотропии, –9.1 см⁻¹ для Fe^{II}, и –58(2) см⁻¹ для Re^{IV}.

Координационные соединения железа с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов являются объектом для исследований в связи с возрастающим интересом к так называемым металл-органическим каркасным полимерам (МОКП; metalorganic framework, MOF). Незначительные изменения в структуре подобных соединений позволяют «настраивать» такие фундаментальные свойства, как магнетизм и электропроводность. В рамках работы, целью которой было получение подобного МОКП, был синтезирован комплекс [Fe^{III}₂(µ-4,4'-bpy)(OH)₂(MeMal)₂]_n (**16.1**, MeMal^{2–} – дианионы метилмалоновой кислоты, 4,4'-bpy – 4,4'-бипиридин) [42] (рис. 15.1).

Соединение 16.1 было получено методом медленного смешения путем наслаивания растворов Na₂MeMal в воде, FeCl₂·4H₂O в воде и 4,4'-bpy в метаноле, при этом в ходе синтеза произошло окисление железа(II) до железа(III). Координационное окружение атома железа(III) включает в себя два атома кислорода хелатно координированного аниона И два атома кислорода монодентатно координированных анионов метилмалоновой кислоты, а также атом кислорода координированной гидроксогруппы и атом азота лиганда 4,4'-bpy. В кристалле **16.1** фрагменты $\{Fe(OH)(MeMal)\}^{2-}$ объединены попарно при помощи мостикового лиганда 4,4'-bpy, образуя димеры {Fe₂(µ-4,4' $bpy)(OH)_2(MeMal)_2\}^0$ (Fe-N(bpy) 2.206(2) Å, Fe-O(OH) 2.181(2) Å, Fe-O(MeMal^{2-})) 2.099(2) – 2.128(2) Å) (рис. 15.1, а). Димеры в свою очередь связываются между собой за счет завершения координационного окружения железа(III) атомами кислорода монодентатно координированных анионов метилмалоновой кислоты соседних фрагментов (рис. 15.1, б).



Рисунок 15.1 – Строение димерного фрагмента (а) и фрагмента каркасного полимера (б) [Fe₂(µ-4,4'-bpy)(OH)₂(MeMal)₂]_n (16.1) (атомы водорода N-донорных и карбоксилатных лигандов не показаны)

Исследование магнитной восприимчивости соединения **16.1** было проведено в диапазоне температур 1.9–295 К. Значение χ_m Т при 295 К составляет 4.47 см³·К·моль⁻¹ и близко ожидаемому для магнитно-изолированного спинового секстета (χ_m T = 4.375 см³·К·моль⁻¹ для S_{Fe} = 5/2 с g = 2.0). При понижении температуры значение χ_m T остается практически постоянным до 60 К, после чего плавно снижается до минимального

значения в 0.99 см³·К·моль⁻¹. Такое поведение кривой χ_m T(T) (рис. 16.1) свидетельствует о наличии слабых антиферромагнитных взаимодействий. Подобные обменные взаимодействия между ионами железа могут осуществляться при помощи мостиковых карбоксилатных лигандов (расстояние Fe····Fe составляет примерно 5.4 Å). Рассчитанные кривые χ_m T(T) с использованием параметра обмена J = -0.269(3) см⁻¹ и *g*-фактора = 2.00(3) хорошо воспроизводят экспериментальные данные во всем интервале температур.



Рисунок 16.1 – Температурная зависимость χ_mT соединения [Fe^{III}₂(μ-4,4'-bpy)(OH)₂(MeMal)₂]_n **16.1**. Экспериментальная кривая отмечена треугольниками, теоретическая – сплошной линией. Взято из [42]

1.2 Координационные соединения железа(II, III) с анионами янтарной, малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот и их замещенных аналогов

1.2.1 Гомо- и гетерометаллические комплексы железа с анионами янтарной кислоты

Увеличение длины цепи между карбоксильными группами в дикарбоновых кислотах приводит к затруднениям при образовании анионами хелатных циклов с атомами металлов, поэтому основной функцией таких анионов является мостиковая. Вместе с этим, каждая карбоксилатная группа может связывать до 4 атомов металла.

Гомометаллическое координационное соединение железа(II) с анионами янтарной кислоты $[Fe^{II}_5(OH)_2(Suc)_4]_n$ (Suc²⁻ – дианион янтарной кислоты) (17.1) [43, 44] было получено в гидротермальных условиях при взаимодействии FeCl₂·4H₂O, H₂Suc, KOH и H₂O в мольном соотношении 1 : 1.5 : 3.7 : 60. Данный комплекс можно представить как трехмерный каркас, образованный из сшитых слоев, которые в свою очередь состоят из множества пентаядерных мономерных фрагментов. Каждый мономерный фрагмент можно представить в виде двух треугольных гидроксомостиковых фрагментов {Fe₃(µ₃-OH) $^{5+}$, объединенных общей вершиной. Образованный пентаядерный фрагмент {Fe₅(μ_3 - OH_{2}^{8+} включает в себя четыре сукцинат-аниона, которые делятся по способу координации на два типа. Анионы первого типа образуют хелатные циклы с атомами железа(II), диагонально находящимися на вершинах пентаядерного фрагмента, а также образуют два мостика – с центральным атомом железа(II) и находящимся на соседней вершине (рис. 17.1). Анионы второго типа проявляют исключительно мостиковый тип координации, при этом одна карбоксилатная группа связывает три атома железа(II) – хелатно связанный, центральный и находящийся на соседней вершине (d(Fe…Fe) = 3.1464(6) – 3.6993(8) Å). Вторая карбоксилатная группа таким же образом связывает атомы железа(II) во фрагменте другого слоя. Образовавшиеся фрагменты {Fe₅(µ₃-OH)₂(Suc)₄}⁰ связываются между собой за счет координации карбоксилатных групп соседних фрагментов к атомам железа(II), находящимся на вершинах (Fe–O(OH) 2.019(3) - 2.116(3) Å, Fe–O(Suc^{2–}) 2.029(3) – 2.386(3) Å) (рис. 17.1).



Рисунок 17.1 – Строение мономерного фрагмента $[Fe^{II}_{5}(OH)_{2}(Suc)_{4}]_{n}$ (17.1) (атомы водорода не показаны)

В области низких температур обратная магнитная восприимчивость соединения 17.1 не подчиняется закону Кюри-Вейсса, вследствие сложных магнитных взаимодействий между металлоцентрами (рис. 18.1). Рассчитанное отрицательное значение θ указывает на антиферромагнитные взаимодействия между ионами железа(II).



Рисунок 18.1 – Температурные зависимости χ_m и $1/\chi_m$ соединения **17.1**. Взято из [43]

Молекулярный комплекс [Fe^{III}4(TBA)4(O)2(Suc)](ClO4)4(OH)2·1.5CH3CN·2C2H5OH·6H2O (**18.1**) был получен при взаимодействии трис(2-бензимидазолилметил)амина (TBA), Fe(ClO4)3·9H2O и H2Suc в смеси этанол-ацетонитрил в присутствии триэтиламина [45]. В структуре этого соединения каждый атом железа(III) находится в координационном окружении трех

28

атомов азота бензимидазольного фрагмента, одного атома азота третичного амина, а также мостикового атома кислорода и атома кислорода карбоксилатного лиганда. Димерные фрагменты $\{Fe^{III}_2(\mu-O)(TBA)_2\}^{4+}$ ($d(Fe\cdots Fe) = 3.232$ Å) объединены в тетраядерный катион $\{[Fe^{III}_2(\mu-O)(TBA)_2]_2(Suc)\}^{6+}$ ($d(Fe\cdots Fe) > 8.909$ Å)) мостиковым сукцинат-анионом, связывающим каждой карбоксилатной группой по два атома железа(III) (Fe–N 2.079(3) – 2.352(3) Å, Fe–O(μ -O) 1.753(3) – 1.791(3) Å, Fe–O(Suc^{2–}) 1.982(3) – 2.083(3) Å) (рис. 19.1).



Рисунок 19.1 – Строение катиона { $[Fe_2(\mu-O)(TBA)_2]_2(Suc)$ }⁶⁺ соединения **18.1** (атомы водорода, сольватные молекулы растворителей и анионы не показаны)

Измерение магнитной восприимчивости соединения **18.1** было проведено в температурном интервале 5–300 К в приложенном поле 1 Тесла. Эффективный магнитный момент ($\mu_{3\phi\phi}$) комплекса плавно снижается с 1.68 μ_B при 300 К до 0.27 μ_B при 5 К, из чего следует, что в димерных фрагментах {Fe^{III}₂(μ -O)(TBA)₂}⁴⁺ между парамагнитными центрами реализуются сильные антиферромагнитные взаимодействия через оксо-группу. Рассчитанная кривая χ_m (T) (рис. 20.1) с использованием параметров J = -114.27(8) см⁻¹ и g = 2.0 хорошо согласуется с экспериментальными значениями.



Рисунок 20.1 – Температурная зависимость χ_m соединения 18.1 (отмечен как комплекс 1). Взято из [45]

Строение янтарной кислоты позволяет вносить в ее состав различные заместители, например, алкильные. Одним из аналогов янтарной кислоты с алкильными заместителями, образующими цикл, является циклогексан-1,2-дикарбоновая кислота (H₂(1,2-chdc)). Известен лишь один гомометаллический комплекс железа(II) с анионами данной кислоты [46]. Соединение $[Fe^{II}(1,2-chdc)]_n$ (19.1) было получено при взаимодействии водных растворов FeSO₄·7H₂O, 1,2-H₂chdc, и триэтиламина в мольном соотношении 1 : 1 : 2 в автоклаве. В **19.1** атомы железа(II) объединены в димеры {Fe₂(µ-O₂CR)₄}⁰ (Fe–O(O₂CR) 1.996 – 2.229 Å, d(Fe…Fe) 2.8419(7) Å), известные как «китайский фонарик», которые сшиваются в цепочки за счет координации атомов кислорода карбоксилатных групп к атомам железа(II) соседних фрагментов (рис. 21.1, а). Цепочки, в свою очередь, объединяются в слои за счет образования мостиков между димерными фрагментами анионами циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты ($d(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 3.3939(7)$ Å) (рис. 21.1, б).



Рисунок 21.1 – Цепочечный фрагмент из димеров {Fe₂(µ-O₂CR)₄} (а) и слой (б) 19.1 (атомы водорода не показаны)

Согласно экспериментальным магнитным данным в диапазоне температур 1.8– 300 К, значение χ_m T для соединения **19.1** при комнатной температуре составляет 5.41 см³·К·моль⁻¹, что существенно больше значения для свободного иона Fe²⁺ (3.00 см³·К·моль⁻¹). Это указывает на большой спин-орбитальный вклад иона Fe²⁺ в квадратно-пирамидальном окружении. При охлаждении значение χ_m T немного снижается до 5.37 см³·К·моль⁻¹ при 240 К, после чего постепенно увеличивается, проходя максимум 5.69 см³·К·моль⁻¹ при 70 К. Подобное поведение кривой χ_m T(T) (рис. 22.1) указывает на некомпенсированные спины, подобные спинам ферримагнетиков, слабых ферромагнетиков, чередующихся антиферромагнитных-ферромагнитных (AF–F) спиновых цепочек и/или соединений, содержащих орбитально вырожденные магнитные ионы. При построении теоретической кривой использовалась модель Гейзенберга-Фишера [47], при этом значения параметра магнитного обмена составили $J_1/k_B = 9.7(5)$ К и $J_2/k_B = -3.7(1)$ К при g = 2.623(5), что указывает на чередование ферромагнитно-антиферромагнитных обменно-связывающих взаимодействий в цепи. Большее значение величины J_1 свидетельствует о более сильном ферромагнитном взаимодействии внутри цепочки, что, вероятно, может быть связано с бис(μ_2 - η_2)-карбоксилатными мостиками между ионами железа(II). Также нельзя исключать возможность ферромагнитного обмена через четыре *син-син*-карбоксилатных мостика.



Рисунок 22.1 – Температурная зависимость χ_m Т соединения 19.1. Взято из [46]

Еще одно координационное соединение с анионами аналога янтарной кислоты было описано в работе [48] – { $[Fe^{II}_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)_2(DBIDC)_2]\cdot H_2O$ }_n (**20.1**) (DBIDC^{2–} – анион 1,3-дибензил-2-имидазолидон-4,5-дикарбоновой кислоты). Данный комплекс был получен при взаимодействии водных растворов FeSO₄·7H₂O, 4,4'-bpy и H₂DBIDC в мольном соотношении 1:1:1 в автоклаве. В **20.1** атомы железа(II) по своему координационному окружению делятся на два типа (Fe1 и Fe2). Атомы Fe1 образуют с анионами кислоты бисхелатные фрагменты {Fe(DBIDC)₂}^{2–}, при этом атомы кислорода анионов находятся в экваториальной плоскости, а координационное окружение

дополняется двумя атомами азота от двух мостиковых лигандов 4,4'-bpy, находящимися в аксиальных положениях (Fe–N(bpy) 2.21 Å, Fe–O(O₂CR) 2.070 – 2.110 Å). Атомы Fe2 координационном имеют В своем окружении два атома кислорода двух координированных молекул воды, два атома кислорода двух мостиковых карбоксилатных групп, а также два атома азота от двух мостиковых лигандов 4,4'-bpy (Fe–N(bpy) 2.191 Å, Fe–O(H₂O) 2.120 Å, Fe–O(O₂CR) 2.110 Å). Все три пары атомов при этом находятся в *транс*-положениях по отношению друг к другу (рис. 23.1). Атомы Fe1 и Fe2 связываются между собой при помощи карбоксилатных групп, выполняющих мостиковую функцию, а также N-донорного мостикового лиганда 4,4'-bpy, при этом чередуясь между собой.



Рисунок 23.1 – Фрагмент слоя { $[Fe_2(H_2O)_2(4,4'-bpy)_2(DBIDC)_2] \cdot H_2O$ } (20.1) (атомы водорода, бензильные заместители и сольватные молекулы воды не показаны)

Были исследованы каталитические свойства **20.1** в фотореакции Фентона при использовании хлорохин фосфата в качестве модели органического загрязнителя. Авторами отмечено, что **20.1** (BUC-21(Fe)), являющееся «микронным слоистым МОКП» (2D micron-sized MOF sheet), показало высокую гетерогенную фотофентоновскую активность и высокую стабильность в воде. Полученные данные могут помочь развитию исследования и использования «слоистым МОКП» для подобных процессов.

1.2.2 Гомометаллические комплексы железа(II, III) с анионами малеиновой, фумаровой и ацетилендикарбоновой кислот

Янтарная кислота, как и малоновая, имеет большое количество разнообразных замещенных аналогов. В качестве ее аналогов можно рассматривать дикарбоновые кислоты, в основной цепи которых имеется двойная или тройная связь.

Одним из первых координационных соединений железа с малеиновой кислотой (*цис*-бутендиовой, H₂Mlt) стал моноядерный комплекс железа(II) [Fe(H₂O)₄(HMlt)₂] (**21.1**) [49–51]. Соединение **21.1** было получено по методике аналогичной для **1.1**, при растворении электролитического железного порошка и малеиновой кислоты в воде в мольном соотношении 1 : 1. В молекулярной структуре комплекса атом железа(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, из которых четыре принадлежат координированным молекулам воды, и два – монодентатно координированным моноанионами малеиновой кислоты (рис. 24.1). Длины связей Fe– $O(H_2O)$ и Fe– $O(HMlt^-)$ равны 2.086 – 2.154 Å и 2.162 Å, соответственно.



Рисунок 24.1 – Строение [Fe(H₂O)₄(HMlt)₂] (21.1)

Исследование магнитной восприимчивости показало, что при температурах выше 30 К для соединения **21.1** выполняется закон Кюри-Вейсса ($\mu_{3\phi\phi} = 5.25 \ \mu_B$ в диапазоне 300–30 К). При снижении температуры ниже 30 К $\mu_{3\phi\phi}$ начинает плавно снижаться, достигая значения 3.4 μ_B при 2 К. Снижение значения эффективного магнитного момента при низких температурах, как предполагают авторы, обусловлено слабыми межмолекулярными взаимодействиями ($d(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 7.399 \ \text{Å}$), реализуемые через H-связи (рис. 25.1).



Рисунок 25.1 – Температурные зависимости χ_m и χ_m^{-1} (во вставке – χ_m Т и $\mu_{\Rightarrow \varphi \varphi}$) соединения 21.1. Взято из [49]

С *транс*-изомером бутендиовой кислотой, фумаровой (H₂Fum), был синтезирован гетеролептический моноядерный комплекс железа(II) [Fe^{II}(H₂O)₂(4,4'-bpymo)₂(HFum)₂] (22.1) [52]. Данное соединение было получено при взаимодействии Fe(CF₃SO₃)₂·6H₂O, H₂Fum и 4,4'-bpymo (N-монооксид 4,4'-бипиридина) в мольном соотношении 1 : 2 : 2 в нитрометан-ДМФА. В 22.1 атом железа(II) смеси находится В искаженном октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, два из которых принадлежат координированным молекулам воды, два монодентатно координированным моноанионам фумаровой кислоты и еще два – двум молекулам N-оксиду 4,4'-бипиридина (рис. 26.1). Все пары атомов располагаются в *транс*-положении по отношению друг к другу (Fe–O(bipymo) 2.166 Å, Fe–O(H₂O) 2.090 Å, Fe–O(HFum⁻) 2.114 Å).



Рисунок 26.1 – Строение [Fe(H₂O)₂(bipymo)₂(HFum)₂] (22.1)

Серия работ К. Серре и соавторов была посвящена синтезу и исследованию строения МОКП на основе фумаратов железа(III). Полученные ими соединения { $[Fe^{III}_3(\mu_3-O)(MeOH)_3(Fum)_3](O_2CCH_3)\cdot MeOH$ } (23.1) [53] и { $[Fe^{III}_3(\mu_3-O)(H_2O)_3(Fum)_3](O_2CCH_3)\cdot 19H_2O$ } (24.1) [54, 55] известны также как MIL-88-MeOH и MIL-88-H₂O, соответственно.

Соединение **23.1** было получено в гидротермальных условиях при взаимодействии ацетата железа(III), фумаровой кислоты, гидроксида натрия, деионизированной воды и метанола в мольном соотношении 1 : 3 : 1.5 : 50 : 1000. Соединение **24.1** было получено путем осушения соединения **23.1** при 423 К на воздухе с последующим диспергированием порошка в воде. Дополнительно в работе [28] было показано, что между **23.1** и **24.1** можно проводить взаимные превращения.

В основе соединений **23.1** и **24.1** лежит трехъядерный оксоцентрированный фрагмент {Fe₃(μ_3 -O)}. Шесть мостиковых карбоксилатных групп, принадлежащих шести анионам фумаровой кислоты, дополнительно связывают между собой атомы железа(III) (рис. 27.1). У каждого атома железа(III) в координационном окружении находится шесть атомов кислорода: один от оксо-мостика, четыре от мостиковых карбоксилатных групп, а шестой принадлежит координированной молекуле метанола (для **23.1**) или воды (для **24.1**). Диапазон длин связей для **23.1** составляет 2.02 Å (Fe–O(MeOH)), 1.93 Å (Fe–O(μ_3 -O)), 1.84 – 2.04 Å (Fe–O(Fum^{2–})); для **24.1**: 1.9484 Å (Fe–O(H₂O)), 1.8521 Å (Fe–O(μ_3 -O)), 2.1301 – 2.2116 Å (Fe–O(Fum^{2–})).


Рисунок 27.1 – Фрагменты соединений 23.1 (а) и 24.1 (б) (атомы водорода, ацетатанионы и сольватные молекулы не показаны)

В Кембриджском банке структурных данных (КБСД) зарегистрировано большое количество соединений железа(II, III) с анионами имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H₂ImDC) и ее замещенными аналогами, которые являются структурными аналогами бутендиовой кислоты. Так, в КБСД представлен молекулярный моноядерный комплекс железа(II) с моноанионами имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты [Fe^{II}(H₂O)₂(HImDC)₂] (**25.1**) [56–58], а также подобные ему комплексы со следующими заместителями во

втором положении (рис. 28.1): метил - [Fe^{II}(H₂O)₂(HMeImDC)₂] (**26.1**) [59], этил – [Fe^{II}(H₂O)₂(HEtImDC)₂]·2DMF (**27.1**) [60], 3-пиридил – [Fe^{II}(H₂O)₂(H-3-PyImDC)₂] (**28.1**) [61], 4-пиридил – [Fe^{II}(H₂O)₂(H-4-PyImDC)₂] (**29.1**) [62].



Рисунок 28.1 – Схематическое изображение производных имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты, где R = H, Et, 3-Ру, 4-Ру

Строение соединений **25.1–29.1** схоже: моноанионы имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (или ее замещенные аналоги) образуют с атомами железа бисхелатные фрагменты {Fe(HImDC)₂}⁰, при этом анионы кислоты координируются атомами кислорода карбоксилатной группы и атомами азота в третьем положении имидазольного фрагмента. Координационное окружение железа завершается двумя атомами кислорода молекул воды, находящихся в аксиальных положениях (рис. 29.1). Диапазоны длин связей для комплексов **25.1–29.1** приведены в таблице 1.



Рисунок 29.1 – Строение [Fe^{II}(H₂O)₂(HImDC)₂] (25.1)

Комплекс	Источник	Длины связей, Å		
		Fe–O(H ₂ O)	Fe–O(O ₂ CR)	Fe–N(Im)
$[Fe^{II}(H_2O)_2(HImDC)_2]$ (25.1)	[56]	2.113	2.180	2.147
$[Fe^{II}(H_2O)_2(HMeImDC)_2]$ (26.1)	[59]	2.066	2.093	2.190
$[Fe^{II}(H_2O)_2(HEtImDC)_2] \cdot 2DMF$ (27.1)	[60]	2.092	2.216	2.168
[Fe ^{II} (H ₂ O) ₂ (H-3-PyImDC) ₂] (28.1)	[61]	2.095	2.176	2.272
$[Fe^{II}(H_2O)_2(H-4-PyImDC)_2]$ (29.1)	[62]	2.081	2.109	2.231

Таблица 1.1 – Основные длины связей соединений 25.1–29.1

Также в работе [63] был представлен молекулярный комплекс железа(II) с моноанионами 2-пропилимидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H₂PrImDC) и 1,10-фенантролином (phen) – [Fe^{II}(phen)(HPrImDC)₂] (**30.1**). Соединение **30.1** (рис. 30.1) было получено в гидротермальных условиях при взаимодействии FeCl₂·4H₂O, phen и H₂PrImDC в мольном соотношении 1 : 2 : 2 в смеси вода-ацетонитрил (v : v = 4 : 1, pH = 2 при добавлении HCl). Координационное окружение атома железа(II) включает два атома азота хелатно координированного лиганда phen, по два атома азота и кислорода двух хелатно координированных моноанионов 2-пропилимидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (Fe–N(phen) 2.153(2) – 2.206(3) Å, Fe–N(Im) 2.198(3) – 2.206(3) Å, Fe–O(O₂CR) 2.090(3) – 2.109(3) Å). Межатомное расстояние Fe^{···}Fe составляет 8.633 Å.



Рисунок 30.1 – Строение [Fe^{II}(phen)(HPrImDC)₂] (30.1) (атомы водорода алкильных заместителей и 1,10-фенантролина не показаны)

Согласно экспериментальным магнитным данным по исследованию температурнозависимой магнитной восприимчивости в постоянном поле (диапазон 2–300 К, напряженность постоянного поля 1000 Э), значение χ_m T при комнатной температуре для комплекса **30.1** составляет 3.52 см³·К·моль⁻¹, что несколько больше чисто спинового значения (3.00 см³·К·моль⁻¹) для изолированного иона Fe²⁺, что обусловлено спинорбитальными взаимодействиями. При охлаждении значение χ_m T остается постоянным вплоть до 52 К, затем плавно снижается при охлаждении до 16 К и после этого резко падает до значения 2.58 см³·К·моль⁻¹ при 2 К. Подобное поведение кривой χ_m T (рис. 31.1), по мнению авторов, может быть связано с межмолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями. Но поскольку для изоструктурного комплекса кобальта(II) магнитное поведение проанализировано с точки зрения изолированных ионов и наблюдается медленная магнитная релаксация, а для **30.1** внефазовых сигналов на кривых χ_m " в нулевом поле и при 2000 Э обнаружить не удалось, можно предположить, что основной вклад в снижение значения χ_m T обусловлен спин-орбитальными взаимодействиями и нулевым значением основного спинового состояния иона железа(II).



Рисунок 31.1 – Температурные зависимости χ_m и χ_m Соединения 30.1. Взято из [63]

На основе анионов имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H₂ImDC) и ее структурных аналогов возможно получение и соединений полимерного строения.

При взаимодействии водных растворов $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2ImDC и пиразина в мольном соотношении 1 : 1 : 3 в автоклаве было получено соединение железа(II) 2D-полимерного строения $[Fe_2(H_2O)_2(prz)(ImDC)_2]_n$ (**31.1**) [64]. В **31.1** каждый атом железа(II)

находится в искаженном октаэдрическом окружении четырех атомов кислорода и двух атомов азота. При этом два атома кислорода принадлежат аниону кислоты, хелатно координированному двумя карбоксилатными группами, один атом кислорода и один атом азота – второму аниону кислоты, хелатно координированному карбоксилатной и имидазольной группами, а оставшиеся атом азота и атом кислорода – мостиковому N-донорному лиганду и молекуле воды, соответственно (Fe–N(prz) 2.198(2) Å, Fe–N(Im) 2.158(2) Å, Fe–O(H₂O) 2.132(2) Å, Fe–O(O₂CR) 2.076(2) – 2.174(2) Å) (рис. 32.1). Каждый анион кислоты также связывает между собой атомы железа(II), в результате чего образуются слои, которые удерживаются друг с другом посредством водородных связей.



Рисунок 32.1 – Фрагмент соединения [Fe₂(H₂O)₂(prz)(ImDC)₂]_n (**31.1**)

Известно также одно координационное соединение железа(III) полимерного строения с анионами 2-гидроксиметилимидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H₃OMImDC) - [Fe^{III}(OMImDC)]_n (**32.1**) [65]. Данное соединение было получено в гидротермальной реакции FeSO₄·7H₂O, H₃OMImDC и 4,4'-bpy в смеси этанол-вода и в присутствии триэтиламина. В ходе реакции железо окислилось до +3, а гидроксогруппа депротонировалась, в результате чего образовалось соединение 32.1 (рис. 33.1). В соединения атомы железа(III) занимают структуре этого лве структурнонеэквивалентные позиции - Fe1 и Fe2. Атомы Fe1 находятся в координационном окружении четырех атомов кислорода от двух хелатно координированных анионов $OMImDC^{3-}$ и двух атомов кислорода, принадлежащих карбоксилатным группам двух

разных лигандов. Атомы Fe2 в своем координационном окружении имеют по два атома кислорода и азота хелатно координированных анионов OMImDC^{3–} и два атома кислорода депротонированных гидроксогрупп от двух разных лигандов. Таким образом, каждый атом железа(III) связан с четырьмя лигандами, а каждый лиганд связан с четырьмя атомами железа (по два Fe1 и Fe2) (Fe–N(Im) 2.151 Å, Fe–O(OR) 2.240 Å, Fe–O(O₂CR) 2.071 - 2.108 Å).



Рисунок 33.1 – Фрагмент соединения $[Fe^{III}(OMImDC)]_n$ (32.1)

Как было показано ранее, янтарная кислота имеет множество структурных аналогов, в т.ч. имеющих в своей структуре ненасыщенные связи, одним из которых является ацетилендикарбоновая кислота (H₂ADC). На данный момент известен лишь один комплекс железа(II) с анионами ацетилендикарбоновой кислоты и представленный в работе [66]. Соединение [Fe^{II}(H₂O)₂(Py)₂(ADC)]_n (**33.1**) было получено при медленном смешении водного раствора FeSO₄·7H₂O и H₂ADC (мольное соотношение 1 : 1) с пиридином в H-образном сосуде. В **33.1** в координационном окружении каждого атома железа(II) находятся два атома азота координированных молекул пиридина, а также два атома кислорода координированных молекул воды (Fe–N(Py) 2.206–2.209 Å, Fe–O(H₂O) 2.106 Å, Fe–O(ADC^{2–}) 2.146 Å). Оставшиеся два положения заняты двумя атомами кислорода от двух анионов ацетилендикарбоновой кислоты, которые выполняют исключительно мостиковую функцию, связывая фрагменты {Fe(H₂O)₂(Py)₂}²⁺ в бесконечные цепочки (рис. 34.1).



Рисунок 34.1 – Строение мономера соединения [Fe(H₂O)₂(Py)₂(ADC)]_n (33.1) (атомы водорода N-донорного лиганда не показаны)

1.2.3 Гомометаллические комплексы железа(II) с анионами яблочной кислоты

Введение в структуру янтарной кислоты дополнительных функциональных групп, например, гидроксильной, позволяет получать с ее анионами разнообразные по своему строению координационные соединения. Такими гидроксо-производными являются яблочная (гидроксибутандиовая) и винная (D- или L-2,3-дигидроксибутандиовая) кислоты.

На данный момент в КБСД имеется всего три гомометаллических комплекса железа(II) с анионами яблочной кислоты (малат-анионами, Malt^{2–}).

Соединение [Fe(H₂O)(HMalt)]_{*n*} (**34.1**) [67, 68] было получено при взаимодействии FeCl₂·4H₂O, R-H₃Malt (R-яблочной кислоты) и KOH (мольное соотношение 2 : 3 : 4) в смеси вода-этанол (v : v = 1 : 1). В **34.1** атомы железа(II) находятся в искаженном октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, пять из которых принадлежат четырем карбоксилатным лигандам, а шестой – координированной молекуле воды (рис. 35.1) (Fe–O(H₂O) 2.258(1) Å, Fe–O(OH) 2.178(1) Å, Fe–O(O₂CR) 2.046(1) – 2.116(1) Å). Каждый металлоцентр связан с четырьмя другими при помощи мостиковых карбоксилатных лигандов (d(Fe····Fe) = 5.25 – 5.33 Å), образуя соединение 3Dполимерного строения.



Рисунок 35.1 – Строение мономера соединения [Fe(H₂O)(HMalt)]_n (**34.1**) (атомы водорода при атомах углерода не показаны)

Как показано на рисунке 36.1 (а), для соединения **34.1** значение $\chi_m T$ с понижением температуры увеличивается с 3.45 см³·К·моль⁻¹ при 300 К до 3.92 см³·К·моль⁻¹ при 26 К, что характерно в случае реализации ферромагнитных обменных взаимодействий между металлоцентрами, которые проходят через карбоксилатные мостики. Величина θ имеет положительный знак и большое значение (14.1 К), что также свидетельствует о ферромагнитных обменах. Ниже 26 К наблюдается резкое снижение значения $\chi_m T$ $(1.47 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1})$ при 2 К), быть обусловлено что может конкурирующими антиферромагнитными взаимодействиями между металлоцентрами. На графике полевой зависимости намагниченности (рис. 37.1, б) не наблюдался дальний порядок, а сам вид кривой M(µ₀H) является типичным для парамагнитной фазы с максимальным значением момента 3.12 µ_в при 5 T, стремящимся к ожидаемому значению насыщения 4 µ_в для ионов Fe^{2+} со спином S = 2.



Рисунок 37.1 – Температурные зависимости χ_m и χ_m Т соединения **34.1** (обозначено на графике как Fe(10)) (а) и полевая зависимость намагниченности (б). Взято из [67]

соотношений реагентов позволило получить соединение Изменение 2Dполимерного строения $[Fe(H_2O)_2(HMalt)]_n$ (35.1) [69]. Это соединение также было получено в гидротермальных условиях, однако при мольном соотношении FeSO₄·7H₂O, H₃Malt и NaOH равном 1:1:2. В его структуре каждый атом железа(II) находится в окружении шести атомов кислорода, два из которых принадлежат молекулам воды, а оставшиеся четыре – трем малат-анионам (рис. 38.1). Металлоцентры связаны между собой карбоксилатными мостиковыми лигандами с образованием слоев, удерживающихся между собой посредством водородных связей между молекулами воды

и карбоксилатными группами (Fe–O(H₂O) 2.138(2) – 2.252(2) Å, Fe–O(OH) 2.230(2) Å, Fe– O(O₂CR) 2.118(2) – 2.173(2) Å).



Рисунок 38.1 – Фрагмент слоя соединения [Fe(H₂O)₂(HMalt)]_{*n*} (**35.1**). Вид на плоскость *bc* (атомы водорода показаны частично)

Получение комплексов, содержащих анионы гидроксибутандиовой кислоты, возможно и при гидратации *in situ* малеиновой (бутендиовой) кислоты, что было продемонстрировано Дж. Лю и соавторами в работе [70]. При взаимодействии $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, H_2Mlt и 1,10-фенантролина в гидротермальных условиях (pH = 8 при добавлении NaOH) было получено соединение 1D-полимерного строения [Fe(H₂O)(phen)(HMalt)]_n (**36.1**) (рис. 39.1). В **36.1** каждый фрагмент цепочки образован атомом железа(II), находящимся в окружении двух атомов азота хелатно координированного лиганда phen, одного атома кислорода молекулы воды, двух атомов кислорода хелатно координированного малат-аниона, а также атома кислорода карбоксилатной группы малат-аниона соседнего фрагмента (Fe-N(phen) 2.171(4) -2.217(4) Å, Fe–O(H₂O) 2.088(4) Å, Fe–O(OH) 2.253(4) Å, Fe–O(O₂CR) 2.072(4) – 2.093(4) Å).



Рисунок 39.1 – Фрагмент цепи соединения [Fe(H₂O)(phen)(HMalt)]_n (36.1) (атомы водорода не показаны)

Для соединения **36.1** было проведено исследование магнитной восприимчивости в диапазоне температур 5–300 К в приложенном поле 10 кГс. Исходя из экспериментальных данных (рис. 40.1), в данном соединении имеются антиферромагнитные взаимодействия между ионами железа(II) ($\theta = -40.2$ K).



Рисунок 40.1 – Температурные зависимости χ_m и $\mu_{3\phi\phi}$ соединения **36.1**. Взято из [70]

1.2.4 Гетерометаллические комплексы железа(III) с анионами виноградной кислоты

Как было упомянуто ранее, использование функциональных производных янтарной кислоты, например, виноградной, может привести к получению координационных соединений с интересными структурными особенностями. Вместе с этим, введение в состав соединений атомов щелочных или щелочноземельных металлов может расширить возможности для получения полиядерных соединений.

Одним из наиболее простых по своему строению координационных соединений железа с анионами винной кислоты (Tart^{4–}) является комплекс 3D-полимерного строения $\{Na_5[Fe^{III}(Tart)_2]\cdot 14H_2O\}_n$ (**37.1**) [71]. В его структуре атомы железа(III) находятся в координационном окружении шести атомов кислорода, принадлежащих двум тартратанионам, при этом каждый тартрат-анион координируется одной карбоксилатной и двумя депротонированными гидроксогруппами, образуя пентаанионный фрагмент $\{Fe(Tart)_2\}^{5-}$ (Fe–O(OH) 1.978 – 1.983 Å, Fe–O(O₂CR) 2.149 Å). Данные фрагменты связываются при помощи атомов натрия, каждый из которых находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода тартрат-анионов и молекул воды (рис. 41.1).



Рисунок 41.1 – Строение мономера соединения ${Na_5[Fe^{III}(Tart)_2] \cdot 14H_2O}_n$ (37.1)

В серии работ, посвященной хиральному распознаванию и хиральному отбору в процессе самосборки, Жи-Минг Жанг и соавторы представили данные по синтезу и

структурному описанию восьми 28-ядерных координационных соединений железа(III) с анионами D- и L-изомеров виноградной кислоты [72–74].

 $Na_{18}K_{2}[Fe^{III}_{28}(O)_{8}(O_{2}CMe)_{24}(L-Tart)_{16}] \cdot 29H_{2}O$ Соединения (38.1), $Na_{18}K_2[Fe^{III}_{28}(O)_8(O_2Cme)_{24}(D-Tart)_{16}] \cdot 29H_2O$ (39.1) [72], $Na_{20}[Fe^{III}_{28}(O)_8(O_2CH)_{24}(L Tart_{16}$].51.67H₂O (40.1), $Na_{20}[Fe_{28}(O)_8(O_2CH)_{24}(D-Tart)_{16}] \cdot 51.67H_2O$ [73], (41.1) $[Ca_4Fe^{III}_{28}(H_2O)_{28}(O)_8(O_2Cet)_{24}(L-Tart)_{16}]$ ·46H₂O (42.1), $[Ca_4Fe^{III}_{28}(H_2O)_{32}(O)_8(O_2Cet)_{24}(D-I_2O)_{28}(O)_{28}(O_2Cet)_{24}(D-I_2O)_{28}(O)_{28}(O)_{28}(O_2Cet)_{24}(D-I_2O)_{28}(O)_$ Tart)₁₆]·42H₂O (**43.1**), {[Ba₁₀Fe^{III}₂₈(H₂O)₃₉(O)₈(O₂CH)₂₄(L-Tart)₁₆](HCO₂)₂·8H₂O} $_n$ (**44.1**) и $\{[Ba_{10}Fe^{III}_{28}(H_2O)_{33}(O)_8(O_2CH)_{24}(D-Tart)_{16}]\cdot 24H_2O\}_n$ (45.1) [74] были получены в аналогичных друг другу условиях при взаимодействии водных растворов нитрата железа(III), D- или L-винной кислоты и ацетатного буферного раствора (pH = 4.5, для **38.1–39.1**), формиатного буферного раствора (рН = 3.0, для **40.1–41.1**), раствора Ca(O₂Cet)₂/EtCO₂H (для **42.1–43.1**) или раствора Ba(O₂CH)₂/HCO₂H (для **44.1–45.1**).

Строение соединений **38.1–45.1** подобно. Структура каждого представляет собой «железное колесо», образованное из 28 атомов железа, связанных между собой при помощи оксо- и карбоксилатных мостиков (формиатных, ацетатных или пропионатных), а также тетраанионов винной кислоты. Каждое «железное колесо» состоит из четырех гептаядерных фрагментов, объединенных тартратными мостиками (рис. 42.1, а, б).



Рисунок 42.1 – Строение аниона {Fe₂₈} (а) и его гептаядерного фрагмента (б) соединения 40.1

1.3 Координационные соединения железа(II, III) с анионами глутаровой, адипиновой кислот и их замещенных аналогов

Примеров координационных соединений железа с анионами глутаровой и адипиновой кислот значительно меньше, чем с анионами малоновой или янтарной кислот. Однако имеющиеся сведения дают некоторое представление о возможностях глутарат- и сукцинат-анионов в сборке комплексов.

С анионами глутаровой (пентандиовой, H₂Glt) кислоты было получено соединение железа(II) [Fe₆(Glt)₆]_n [75] (**46.1**). В результате взаимодействия FeCl₂·4H₂O, H₂Glt, KOH и H₂O в мольном соотношении 1 : 1 : 1.3 : 350 (pH = 4.1) были выделены кристаллы соединения 3D-полимерного строения **46.1**, в котором атомы железа по своему координационному окружению делятся на два типа (Fe1 и Fe2). Атомы Fe1 образуют с анионами глутаровой кислоты бисхелатные фрагменты {Fe(Glt)₂}²⁻, которые связываются друг с другом в цепочки. Цепочки бисхелатных фрагментов связываются между собой в двух направлениях при помощи атомов Fe2 (рис. 43.1), образуя трехмерную решетку (Fe– O(Glt²⁻) 2.028 – 2.200 Å, d(Fe…Fe) 3.28 Å).



Рисунок 43.1 – Слой соединения [Fe₆(Glt)₆]_{*n*} (**46.1**) (атомы водорода не показаны)

Измеренный эффективный магнитный момент $\mu_{3\phi\phi}$ соединения **46.1** при 300 К равен 5.43 μ_B , что укладывается в диапазон значений 5.10–5.70 μ_B , характерных для высокоспиновых ионов Fe(II) (3 d^6) с учетом орбитального вклада. Температурная

зависимость магнитной восприимчивости представлена на рисунке 44.1. Рассчитанные константы Кюри и температура Вейсса равны 3.71 см³·К·моль⁻¹ и –11 К, соответственно, что подтверждает наличие антиферромагнитных взаимодействий. При температуре ниже 5 К значение намагниченности зависит от измерений при охлаждении с полем и охлаждении без поля. Антиферромагнитное упорядочение подтверждается пиками при ~4.5 К в синфазной и противофазной составляющих магнитной восприимчивости (рис. 44.1, вставка).



Рисунок 44.1 – Температурные зависимости χ_m, χ_m' и χ_m'' (вставка) соединения 46.1. Взято из [75]

Известно одно гетерометаллическое соединение железа(II)-европия(III) с анионами глутаровой кислоты $\{[Eu_2Fe(H_2O)_4(Glt)_4]\cdot 2H_2O\}_n$ (47.1) [76]. Комплекс 47.1 был получен в гидротермальных условиях при взаимодействии FeCl₂·4H₂O, EuCl₃·7H₂O и H₂Glt в мольном соотношении 1 : 1 : 4 (pH = 4.2 при добавлении 2M p-ра KOH). В структуре полученного соединения атомы железа(II) находятся в искаженном октаэдрическом окружении двух атомов кислорода координированных молекул воды и четырех атомов кислорода монодентатно координированных мостиковых карбоксилатных лигандов. Атомы европия(III) находятся в окружении из девяти атомов кислорода, один из которых принадлежит координированной молекуле воды, а восемь – моно- и бидентатно координированным в кристалле 47.1 атомы железа(II) и европия(III) выстроены в цепочки и упорядочены в соотношении 1 : 2 (рис. 45.1). Данные цепочки связаны между собой глутарат-анионами, выполняющими исключительно

мостиковую функцию, в бесконечные слои, которые в кристаллической упаковке удерживаются между собой за счет слабых нековалентных взаимодействий (Fe–O(H₂O) 2.156 - 2.176 Å, Fe–O(Glt^{2–}) 2.095 - 2.128 Å, Eu–O(H₂O) 2.437(3) - 2.458(4) Å, Eu–O(Glt^{2–}) 2.308(3) - 2.588(4) Å, $d(\text{Fe} \cdots \text{Eu})$ 4.1511(6) Å, $d(\text{Eu} \cdots \text{Eu})$ 3.9893(7) Å).



Рисунок 45.1 – Фрагмент соединения ${[Eu_2Fe^{II}(H_2O)_4(Glt)_4] \cdot 2H_2O}_n$ (47.1) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

На графике температурной зависимости $\chi_m T$ (диапазон 2–300 К, приложенное поле 5 кЭ) кривая плавно снижается при понижении температуры до 5 К (рис. 46.1). При дальнейшем охлаждении снижение значения $\chi_m T$ становится более резким. Подобное объяснено антиферромагнитными взаимодействиями в поведение может быть соединении 47.1. Но учитывая тот факт, что ионы железа(II) изолированы друг от друга $(d_{\min}(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 8.855 \text{ Å})$, а ближайшие ионы европия(III) не являются носителями спина $(^{7}F_{0}),$ наблюдаемое магнитное поведение обусловлено спин-орбитальными взаимодействяи ионов железа(II) и термической заселенностью возбужденного состояния ионов европия(III).



Рисунок 46.1 – Температурные зависимости χ_m^{-1} и χ_m Соединения 47.1. Модифицированная зависимость χ_m После вычитания вклада Еu отмечена \circ . Взято из [76]

Комплекс железа(III) с анионами глутаровой кислоты и 1,4-бис(1,4,7-триаза-1циклононил)бутаном [Fe^{III}₄(TACNB)₂(O)₂(Glt)₂](PF₆)₂·2MeCN (**48.1**) был получен Джонатаном Сесслером и соавторами в рамках исследований, посвященных созданию биомиметиков, в частности гемэритрина [77].

Как показано на рисунке 47.1, соединение **48.1** является тетраядерным комплексом железа(III), состоящим из двух (μ -O)-бис(μ -O₂CR) биядерных фрагментов. Два фрагмента {Fe₂O(O₂CR)₂}²⁺ связаны между собой глутарат-анионами, а также при помощи лиганда ТАСNВ, который связывает пару атомов железа(III), тридентатно координируясь к каждому из них (Fe–N(TACNB) 2.142(2) – 2.303(2) Å, Fe–O(μ -O) 1.782(1) – 1.789(1) Å, Fe–O(Glt^{2–}) 2.000(2) – 2.050(2) Å). Заряд образовавшегося тетраядерного катиона [Fe^{III}₄(TACNB)₂(O)₂(Glt)₂]²⁺ компенсируется двумя внешнесферными гексафторфосфатанионами.



Рисунок 47.1 – Структура катиона [Fe^{III}₄(TACNB)₂(O)₂(Glt)₂]²⁺ соединения 48.1. Атомы водорода, сольватные молекулы ацетонитрила и гексафторфосфат-анионы не показаны

Для глутаровой кислоты, как и янтарной, имеется ряд различных замещенных аналогов, полученных путем введения алкильных заместителей в углеродный скелет. Известно лишь одно соединение железа с подобным производным глутаровой кислоты – комплекс железа(II) с анионами D-камфорной кислоты (рис. 48.1) и 4,4'-триметилендипиридином [Fe^{II}₂(TMDPy)(D-Cam)₂]_n (**49.1**) [78].



Рисунок 48.1 – Схематическое изображение D-камфорной кислоты

Соединение **49.1** было получено в гидротермальной реакции водных растворов FeSO₄·7H₂O, D-H₂Cam, Na₂CO₃ и TMDPy. В структуре образовавшегося соединения обе карбоксилатные группы D-камфорной кислоты принимают участие в формировании димеров из атомов железа(II) {Fe₂(μ -O₂CR)₄}⁰ (рис. 49.1). Двумерные решетки из димеров связаны между собой при помощи мостикового лиганда TMDPy (Fe–N(TMDPy) 2.122(5) – 2.123(6) Å, Fe–O(O₂CR) 2.011(4) – 2.457(5) Å).



Рисунок 49.1 – Фрагмент соединения [Fe^{II}₂(TMDPy)(D-Cam)₂]_n (**49.1**) (карбоксилатные лиганды показаны частично, атомы водорода не показаны)

Известно лишь два структурно охарактеризованных комплексных соединения железа с анионами адипиновой кислоты (адипинат-анионами, Adp^{2-}): соединение 3D-полимерного строения [Fe^{II}(H₂O)(Adp)]_n (**50.1**) [79] и молекулярный гексаядерный комплекс [Fe^{III}₆(OMe)₂(DHMP)₄(Adp)₂] (**51.1**) [80] (H₃DHMP – (*E*)-2-((1,3-дигидрокси-2-метилпропан-2-илимино)метил)фенол)).

Соединение **50.1** было получено в гидротермальной реакции из FeCl₂·4H₂O, H₂Adp и KOH (мольное соотношение 1 : 1 : 3.1, pH = 5.1). В его структуре каждый атом железа(II) находится в искаженном октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, из них один принадлежит координированной молекуле воды, а остальные – пяти монодентатно координированным карбоксилатным лигандам (Fe–O(H₂O) 2.326 Å, Fe– $O(Adp^{2-}) 2.052(2) - 2.184(1)$). Все молекулы воды и карбоксилатные группы участвуют в связывании металлоцентров в слой, фрагмент которого представлен на рисунке 50.1. Слои связываются между собой длинными цепочками сукцинат-анионов.



Рисунок 50.1 – Фрагмент слоя соединения [Fe^{II}(H₂O)(Adp)]_n (50.1) в плоскости *bc* (карбоксилатные лиганды показаны частично)

Молекулярный комплекс **51.1** был получен в гидротермальных условиях при взаимодействии FeCl₃·6H₂O, H₂Adp и H₃DHMP (рис. 51.1) в метаноле в присутствии триэтиламина (мольное соотношение 4 : 4 : 1).



Рисунок 51.1 – Схематическое изображение Н₃DHMP

В **51.1** атомы железа(III) с N,O-донорными лигандами образуют два трехъядерных фрагмента ${Fe_3(\mu-DHMP)_2}^{3+}$, которые связаны между собой двумя метокси-мостиками между центральными атомами железа(III), а также при помощи двух протяженных адипат-анионов, каждый из которых бидентатно координирован к терминальным атомам железа(III) (Fe–N(DHMP) 2.092(2)–2.113(2) Å, Fe–O(DHMP) 1.895(2) – 2.052(2) Å, Fe–O(OMe) 1.973(2) Å, Fe–O(O₂CR) 2.074(2) – 2.169(2) Å, *d*(Fe^{···}Fe) 3.107 Å) (рис. 52.1).



Рисунок 52.1 – Структура соединения [Fe^{III}₆(OMe)₂(DHMP)₄(Adp)₂] (51.1) (атомы водорода карбоксилатных лигандов и метильные группы N-донорных лигандов не показаны)

Значение χ_m Т (на единицу Fe₆) соединения **51.1** при комнатной температуре составляет 17.08 см³·К·моль⁻¹, что значительно ниже чисто спинового значения (при g = 2.0) 26.26 см³·К·моль⁻¹ для шести невзаимодействующих ионов железа(III) со спином S = 5/2, что указывает на преобладающие антиферромагнитные взаимодействия внутри гексаядерного остова. При охлаждении значение χ_m Т монотонно снижается до 0.35 см³·К·моль⁻¹ при 2 К, что свидетельствует о нулевом спине основного состояния (рис. 53.1). Это можно легко объяснить антиферромагнитным взаимодействием между двумя антиферромагнитными трехъядерными фрагментами {Fe₃(µ-DHMP)₂}, связанными метоксидными мостиками. Для соединения **51.1** при температурах выше 60 К выполняется закон Кюри-Вейсса, значения θ и C_m составляют –111.98 К и 23.47 см³·К·моль⁻¹, соответственно, что также указывает на межмолекулярные антиферромагнитные взаимодействия.



Рисунок 53.1 – Температурные зависимости χ_m Т и χ_m (во вставке) соединения 51.1. Взято из [80]

Используя замещенные аналоги адипиновой кислоты, например циклогексан-1,4дикарбоновую, можно также получать уникальные по своему строению соединения железа. Данную кислоту можно представить как насыщенный аналог терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой), на основе которой было получено большое количество МОКП [81, 82].

Известен гетеровалентный комплекс железа(II, III) с анионами циклогексан-1,4дикарбоновой кислоты $[Fe^{II}_2Fe^{III}_2(\mu_4-O)_2(1,4-chdc)_3]_n$ (52.1) [83], полученный в гидротермальных условиях из металлического железного порошка и циклогексан-1,4дикарбоновой кислоты (мольное соотношение 1 : 2). В дополнение к результатам РСА были проведены расчеты методом BVS («bond valence sum», сумма валентностей связи) для локализации атомов железа с различными степенями окисления. Согласно PCA, в структуре соединения имеются бесконечные цепочки вдоль оси *a*, состоящие из фрагментов { $Fe^{II}_2(\mu_4-O)Fe^{III}_2(\mu_4-O)$ }⁶⁺ (Fe–O(μ_4 -O) 1.902(6) – 2.063(5) Å, Fe–O(O₂CR) 1.977(6) – 2.290(5) Å, *d*(Fe…Fe) 2.938 – 3.407 Å) (рис. 54.1, а). Цепочки связаны между собой при помощи анионов кислоты, образуя трехмерную сеть (Рис. 54.1, б).



Рисунок 54.1 – Фрагмент цепи { $Fe^{II}_2(\mu_4-O)Fe^{III}_2(\mu_4-O)$ } (а) и каркаса соединения **52.1**. Атомы Fe(II) обозначены желтым цветом, Fe(III) – зеленым

Для соединения **52.1** значение χ_m Т при 300 К составляет 3.95(5) см³·К·моль⁻¹, что соответствует эффективному магнитному моменту $\mu_{3\phi\phi} = 5.36(4)\mu_B$ (на моль вещества). Эти значения несколько ниже, чем ожидаемые значения константы Кюри $C_m = 7.38 \text{ см}^3$ ·К·моль⁻¹ и эффективный магнитный момент $\mu_{3\phi\phi} = 7.68 \mu_B$ для высокоспиновых ионов Fe²⁺ и Fe³⁺. Разница в значениях может быть объяснена антиферромагнитными взаимодействиями между ионами железа через μ_4 -О-мостики и частичной делокализацией электронов вдоль цепи, наблюдаемой выше 225 К исходя из данных Мессбауэровской спектроскопии.

При охлаждении кривая χ_m Т монотонно снижается в диапазоне 320–80 К до минимального значения 1.14(2) см³·К·моль⁻¹, а затем резко возрастает, достигая максимального значения 17.0(4) см³·К·моль⁻¹ при 32 К (рис. 55.1). Такое поведение кривой χ_m Т при высоких температурах ожидается для ферримагнитных цепочек и/или

60

соединений, содержащих орбитально-вырожденные магнитные ионы, такие как Fe^{2+} , в то время как значительное увеличение величины χ_m T при охлаждении ниже 80 К ожидается для ферримагнитных или спин-наклонных магнитных свойств, возникающих благодаря топологии цепи.



Рисунок 55.1 – Температурные зависимости χ_m Т и М/Н (во вставке) соединения 52.1. Взято из [83]

Гомовалентный комплекс железа(III) с анионами циклогексан-1,4-дикарбоновой кислоты $[Fe^{III}(OH)(1,4-chdc)]_n$ (53.1) [84] также был получен в гидротермальной реакции между FeCl₃·6H₂O, 1,4-H₂chdc и NaOH в мольном соотношении 1 : 1 : 1.5. В структуре комплекса 53.1 атомы железа(III) объединены в бесконечные цепочки при помощи мостиковых гидроксо- и карбоксилатных групп (Fe–O(OH) 1.956 Å, Fe–O(O₂CR) 2.015 – 2.016 Å, $d(Fe\cdots Fe)$ 3.444 Å). Цепочки же связываются между собой в бесконечные слои, которые удерживаются друг с другом посредством слабых нековалентных взаимодействий (рис. 56.1).



Рисунок 56.1 – Слой соединения [Fe^{III}(OH)(1,4-chdc)]_n (53.1) в плоскости *bc* (атомы водорода карбоксилатных лигандов не показаны)

Для соединения **53.1** значение χ_m Т при комнатной температуре составляет 2.67 см³·К·моль⁻¹, что значительно ниже чисто спинового значения 4.38 см³·К·моль⁻¹ для свободного иона Fe³⁺, что указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия внутри цепи. С использованием параметров J = -21.4(2) см⁻¹ и g = 2.05(1) была построена аппроксимированная кривая (рис. 57.1). Большое значение параметра J соответствует сильным антиферромагнитным взаимодействиям через гидрокси- и *син-син*-карбоксилатные мостики.



Рисунок 57.1 – Температурные зависимости χ_m Т и χ_m (во вставке) соединения 53.1. Взято из [84]

Таким образом, В настоящем литературном обзоре были рассмотрены координационные соединения железа(II, III) с анионами алифатических дикарбоновых кислот в ряду от малоновой до адипиновой, включая их некоторые замещенные аналоги. Исходя из анализа строения этих соединений, можно отметить, что 1) большинство из них являются соединениями полимерного строения; 2) хелатный тип координации характерен лишь для малонат-анионов, которые с атомами железа образуют бис- и трисхелатные фрагменты; 3) для анионов дикарбоновых кислот со связующим фрагментом между карбоксилатными группами С₂ и более характерна мостиковая функция. Стоит обратить внимание на то, что в некоторых соединениях присутствуют гидроксогруппы, которые расширяют оксо-И возможности ДЛЯ связывания металлоцентров в полиядерные фрагменты.

Для некоторых соединений были детально изучены магнитные свойства. Поскольку эти соединения имеют полимерное строение, для них исследовался характер обменных взаимодействий между парамагнитными центрами И реализация кооперативного магнитного упорядочения. В свете того, что для ионов железа(III) может реализовываться ненулевая магнитная анизотропия [21], подобные соединения могут быть интересны в качестве моноионных магнитов (SIM), но анализ литературы показал отсутствие таких исследований, И для известных соединений проводились магнетохимические измерения в постоянном поле. В связи с этим, представляется актуальным систематический анализ структурных и магнитных данных в постоянном и

переменном магнитном поле для координационных соединений железа(III) с подобными органическими анионами. В качестве объектов исследования нами выбраны анионы малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, способных хелатно связываться с атомами железа, формируя анионные фрагменты, которые в кристаллической решетке могут быть «разбавлены» внешнесферными катионами различной природы, определяющими упаковку и взаимодействия между парамагнитными центрами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы и методы исследования

Синтез новых соединений проводился в дистиллированной воде И с использованием следующих коммерчески доступных реагентов: гексагидрат хлорида железа(III) (FeCl₃·6H₂O, Химмед, ч.), нонагидрат нитрата железа(III) (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Химмед, ч.), нонагидрат сульфата железа(III) (Fe₂(SO₄)₃·9H₂O, Peaxим, ч.), гексагидрат нитрата лантана (La(NO₃)₃·6H₂O, Ланхит, 99.9%), гексагидрат нитрата празеодима (Pr(NO₃)₃·6H₂O, Ланхит, 99.9%), дигидрат хлорида меди(II) (CuCl₂·2H₂O, Peaxим, ч.), 2,2'бипиридин (bipy, Acros, 99%), малоновая кислота $(H_2Mal,$ Fluka, 99.0%), диметилмалоновая кислота (H₂Me₂Mal, Aldrich, 98%), этилмалоновая кислота (H₂EtMal, Alfa Aesar, 97%), циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота (H₂cpdc, Fluorochem, 95%), циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота (H₂cbdc, Fluorochem, 95%), гидрокарбонат аммония (NH₄HCO₃, Русхим, 99.5%), карбонат натрия (Na₂CO₃, Peaxим, х.ч.), карбонат калия (K₂CO₃, Peaxим, x.ч.), карбонат рубидия (Rb₂CO₃, Ланхит, 99.99%), карбонат цезия (Cs₂CO₃, Ланхит, 99.99%), гидроксид натрия (NaOH, Химмед, ч), гидроксид рубидия (RbOH, Sigma-Aldrich, 99%), гидроксид кальция (Ca(OH)₂, Peaxим, ч.), октагидрат гидроксида стронция (Sr(OH) $_2$ ·8H₂O, Sigma-Aldrich, 95%), октагидрат гидроксида бария (Ba(OH)₂·8H₂O, Peaxим, х.ч.), хлорид стронция (SrCl₂, ABCR, 95%), дигидрат хлорида бария (BaCl₂·2H₂O, Merck, for analysis), гидроксид тетраэтиламмония (NEt₄OH, 25% p-p в MeOH, Acros). Соединение p-OH-Bp [85] было предоставлено к.х.н. А.В. Смолобочкиным (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенном приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в частотном диапазоне 400–4000 см⁻¹ (ЦКП ИОНХ РАН).

Элементный анализ был выполнен в ЦКП ИОНХ РАН на автоматическом CHNSанализаторе «EuroEA-3000» (Euro Vector).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) соединений был выполнен м.н.с. Матюхиной А.К. и с.н.с., к.х.н. Ворониной Ю.К. в ЦКП ИОНХ РАН с использованием рентгеновских монокристальных дифрактометров Bruker Smart Apex II и Bruker D8 Venture.

Рентгенофазовый анализ (РФА) соединений был выполнен н.с., к.х.н. Шмелевым М.А. и с.н.с., к.х.н. Гоголевой Н.В. в ЦКП ИОНХ РАН с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance.

Измерение магнитной восприимчивости соединений в статическом и динамическом режиме было проведено с.н.с., к.х.н. Ефимовым Н.Н., н.с., к.х.н. Васильевым П.Н. и м.н.с. Бабешкиным К.А. (ИОНХ РАН) с использованием прибора «Quantum Design PPMS-9» в температурном диапазоне 2–300К.

Квантово-химические расчеты были выполнены м.н.с. Матюхиной А.К. (ИОНХ РАН).

2.2 Синтез новых соединений

$[Rb_3Fe(H_2O)(Mal)_3]_n$ (1.2)

Навеску малоновой кислоты (1.5 ммоль, 0.1561 г) растворяли в 10 мл H₂O, после чего к раствору добавляли навеску Rb₂CO₃ (1.5 ммоль, 0.3464 г). По окончании выделения CO₂ к образовавшемуся раствору добавляли раствор FeCl₃·6H₂O (0.5 ммоль, 0.1351 г) в 10 мл H₂O. Полученный прозрачный светло-зеленый раствор перемешивали 30 минут при комнатной температуре, после чего отфильтровывали и выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, образовывались через 10 суток в смеси с аморфным осадком.

Для C₉H₈O₁₃Rb₃Fe

Рассчитано (%): С, 16.99; Н, 1.27.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3395 (сл.), 1602 (ср), 1518 (сл.), 1506 (сл.), 1478 (сл.), 1360 (ср.). 1303 (ср.), 1202 (сл.). 959 (сл.), 926 (ср.), 800 (сл.), 717 (ср.), 636 (сл.), 540 (сл.), 444 (сл.).

$[Cs_3Fe(H_2O)(Mal)_3]_n$ (2.2)

Синтез соединения 2.2 проводили по методике, аналогичной для 1.2, вместо Rb₂CO₃ использовали Cs₂CO₃ (1.5 ммоль, 0.4887 г). Кристаллы образовывались в смеси с аморфным осадком.

Для C₉H₈O₁₃Cs₃Fe

Рассчитано (%): С, 13.88; Н, 1.04.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3398 (сл.), 1595 (с.), 1356 (с.), 1303 (ср.), 1200 (ср.), 958 (ср.), 924 (ср.), 797 (сл.), 713 (с.), 636 (сл.), 604 (сл.), 536 (ср.). 458 (ср.), 438 (ср.).

(NH₄)₄[Fe(Mal)₃]Cl·H₂O (3.2)

Раствор FeCl₃·6H₂O (1 ммоль, 0.2703 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору (NH₄)₂Mal (полученному при взаимодействии H₂Mal (3 ммоль, 0.3122 г) и NH₄HCO₃ (6 ммоль, 0.4743 г)) в 15 мл воды. Образовавшийся раствор светло-зеленого цвета перемешивали при комнатной температуре 30 минут, после чего отфильтровали и выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 60 суток. Выход 0.488 г (~50 % в пересчете на начальное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): C, 22.56; H, 4.91; N, 11.21.

Для C₉H₂₄ClFeN₄O₁₃

Рассчитано (%): С, 22.17; Н, 4.96; N, 11.49.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3175 (ср.), 2998 (ср.), 1551 (с.), 1378 (с.), 1330 (с.), 1163 (ср.), 968 (ср.), 935 (ср.), 806 (сл.), 717 (с.), 546 (ср.), 449 (ср.).

(NEt₄)[Fe(H₂O)₂(Mal)₂] (4.2)

Раствор FeCl₃·6H₂O (3 ммоль, 0.8109 г) в 15 мл воды добавляли к раствору (NEt₄)₂Mal, полученному при нейтрализации H₂Mal (9 ммоль, 0.9366 г) метанольным раствором NEt₄OH (6 мл, pH = 6), в 20 мл воды. Образовавшийся раствор светло-зеленого цвета перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Бледно-желтые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 14 суток. Выход 0.8444 г (~66 % в пересчете на начальное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): C, 39.26; H, 6.42; N, 3.43.

Для C₁₄H₂₈NO₁₀Fe

Рассчитано (%): С, 39.45; Н, 6.62; N, 3.29.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 2990 (ср.), 1576 (с.), 1500 (ср.), 1416 (с.), 1365 (с.), 1280 (ср.), 1180 (ср.), 1058 (сл.), 986 (ср.), 948 (ср.), 877 (ср.), 793 (ср.), 736 (с.), 442 (с.).

[Cu(bipy)₂Cl][Fe(H₂O)₂(Mal)₂]·H₂O (5.2)

Раствор FeCl₃·6H₂O (1 ммоль, 0.2703 г) в 10 мл воды добавляли к раствору Na₂Mal, полученному из H₂Mal (3 ммоль, 0.3122 г) и Na₂CO₃ (3 ммоль, 0.3180 г), в 15 мл воды. К полученному светло-зеленому раствору приливали раствор [Cu(bipy)₂Cl]Cl, полученный из CuCl₂·2H₂O (1 ммоль, 0.1705 г) и bipy (2 ммоль, 0.3124 г), в 15 мл MeOH. Образовавшийся сине-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Синие призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 14 суток, промывали ледяной водой и сушили на воздухе. Выход 0.3170 г (~44 % в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): C, 43.40; H, 3.51; N, 7.70.

Для C₂₆H₂₆ClN₄O₁₁FeCu

Рассчитано (%): C, 43.05; H, 3.61; N, 7.72.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3567 (сл.), 3031 (сл.), 1566 (с.), 1476 (ср.), 1414 (с.), 1360 (с.), 1316 (ср.), 1279 (ср.), 1158 (ср.), 1065 (сл.), 1019 (ср.), 982 (ср.), 951 (ср.), 765 (с.), 730 (с.), 657 (ср.), 486 (ср.), 438 (с.), 419 (с.).

${(NH_4)[SrFe(H_2O)_5(Mal)_3] \cdot 2H_2O}_n$ (6.2)

Раствор FeCl₃·6H₂O (1 ммоль, 0.2703 г) и SrCl₂ (1 ммоль, 0.1585 г) в 15 мл воды добавляли к раствору (NH₄)₂Mal (полученному при взаимодействии H₂Mal (3 ммоль, 0.3122 г) и NH₄HCO₃ (6 ммоль, 0.4743 г)) в 15 мл воды. Образовавшийся раствор светлозеленого цвета перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. По мере перемешивания наблюдали образование осадка оранжевого цвета. После реакционную смесь отфильтровывали, маточный раствор зеленого цвета выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Светло-зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 5 суток. Выход 0.3272 г (~55% в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): C, 18.60; H, 4.29; N, 2.50.

Для C₉H₂₄NO₁₉SrFe

Рассчитано (%): С, 18.21; Н, 4.07; N, 2.36.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3440 (сл.), 3370 (сл.), 3193 (сл.), 3062 (сл.), 2908 (сл.), 1650 (ср.), 1590 (с.), 1514 (ср.), 1400 (с.), 1379 (с.), 1285 (ср.), 1193 (с.), 963 (ср.), 936 (ср.), 795 (сл.), 729 (ср.), 669 (ср.), 530 (с.), 450 (с.), 421 (ср.).

${(NH_4)[BaFe(H_2O)_5(Mal)_3] \cdot H_2O}_n$ (7.2)

Синтез соединения 7.2 проводили по методике, аналогичной для 6.2, вместо SrCl₂ использовали BaCl₂·2H₂O (1 ммоль, 0.2443 г). Светло-зеленые кристаллы в виде тонких пластинок, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 5 суток. Выход 0.3 г (~48% в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 17.75; Н, 3.60; N, 2.49.

Для С₉H₂₂NO₁₈BaFe

Рассчитано (%): С, 17.28; Н, 3.55; N, 2.24.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3399 (с.), 3194 (с.), 3077 (с.), 2904 (с.), 1590 (с.), 1514 (ср.), 1468 (сл.), 1401 (с.), 1368 (с.), 1289 (ср.), 1200 (сл.), 962 (ср.), 931 (ср.), 795 (сл.), 724 (ср.), 630 (ср.), 537 (с.), 450 (с.), 423 (ср.).

[KSrFe(H₂O)₇(Mal)₃]_n (8.2)

Раствор FeCl₃·6H₂O (1 ммоль, 0.2703 г) и SrCl₂ (1 ммоль, 0.1585 г) в 15 мл воды добавляли к раствору K₂Mal (полученному при взаимодействии H₂Mal (3 ммоль, 0.3122 г) и K₂CO₃ (3 ммоль, 0.4146 г)) в 15 мл воды. Образовавшийся раствор светло-зеленого цвета перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 17 суток Выход 0.1893 г (~31 % в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 17.54; Н, 3.27.

Для С9Н20О19KSrFe

Рассчитано (%): С, 17.58; Н, 3.28.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3426 (сл.), 3355 (сл.), 2914 (сл.), 1747 (сл.), 1648 (ср.), 1592 (с.), 1510 (ср.), 1405 (с.), 1384 (с.), 1284 (ср.), 1190 (сл.), 965 (сл.), 937 (ср.), 799 (сл.), 730 (ср.), 667 (ср.), 516 (с.), 450 (с.), 419 (ср.).

$[KBaFe(H_2O)_3(Mal)_3]_n$ (9.2)

Синтез соединения 9.2 проводили по методике, аналогичной для 8.2, вместо SrCl₂ использовали BaCl₂·2H₂O (1 ммоль, 0.2443 г). Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 20 суток. Выход 0.1689 г (~29 % в пересчете на начальное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 18.22; Н, 2.17.

Для С₉H₁₂O₁₅KBaFe

Рассчитано (%): С, 18.25; Н, 2.04.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3585 (сл.), 3417 (сл.), 1691 (сл.), 1646 (ср.), 1578 (с.), 1519 (ср.), 1497 (ср.), 1412 (с.), 1383 (с.), 1340 (ср.), 1277 (ср.), 1188 (сл.), 968 (ср.), 935 (ср.), 799 (сл.), 721 (ср.), 643 (ср.), 533 (ср.), 452 (с.), 423 (ср.), 400 (ср.).

${[RbSrFe(H_2O)_6(Mal)_3] \cdot H_2O}_n (10.2)$

Синтез соединения **10.2** проводили по методике, аналогичной для **8.2**, вместо K₂CO₃ использовали Rb₂CO₃ (3 ммоль, 0.6925 г). Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 15 суток. Выход 0.3183 г (~48 % в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 16.39; Н, 3.13.

Для C9H20O19RbSrFe

Рассчитано (%): С, 16.35; Н, 3.05.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3436 (ср.), 3351 (ср.), 2910 (сл.), 1739 (сл.), 1659 (ср.), 1588 (с.), 1569 (с.), 1400 (с.), 1381 (с.), 1281 (ср.), 1191 (сл.), 963 (ср.), 936 (ср.), 796 (сл.), 728 (с.), 664 (ср.), 528 (с.), 448 (с.).

[RbBaFe(H₂O)₃(Mal)₃]_n (11.2)

Синтез соединения **11.2** проводили по методике, аналогичной для **8.2**, вместо K₂CO₃ использовали Rb₂CO₃ (3 ммоль, 0.6925 г), вместо SrCl₂ использовали BaCl₂·2H₂O (1 ммоль, 0.2443 г). Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, образовывались через 20 суток в смеси с аморфным осадком.

Для C₉H₁₂O₁₅RbBaFe

Рассчитано (%): С, 16.92; Н, 1.89.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3400 (сл.), 2971 (сл.), 1581 (с.), 1564 (с.), 1530 (с.), 1519 (ср.), 1486 (ср.), 1458 (ср.), 1410 (с.), 1378 (с.), 1277 (ср.), 1160 (сл.), 1128 (сл.), 935 (ср.), 811 (сл.), 720 (с.), 644 (ср.), 452 (с.), 422 (с.).

$[CsSrFe(H_2O)_7(Mal)_3]_n$ (12.2)

Синтез соединения 12.2 проводили по методике, аналогичной для 8.2, вместо K_2CO_3 использовали Cs_2CO_3 (3 ммоль, 0.9775 г). Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 26 суток. Выход 0.3635 г (~51 % в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 15.40; Н, 2.90.

Для C₉H₂₀O₁₉CsSrFe

Рассчитано (%): С, 15.25; Н, 2.84.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3443 (сл.), 3360 (сл.), 2906 (сл.), 1730 (сл.), 1661 (ср.), 1642 (ср.), 1587 (с.), 1556 (с.), 1486 (сл.), 1405 (с.), 1376 (с.), 1281 (ср.), 1193 (сл.), 961 (сл.), 935 (сл.), 792 (сл.), 727 (ср.), 667 (ср.), 525 (с.), 448 (с.), 421 (с.).

$[CsBaFe(H_2O)_7(Mal)_3]_n$ (13.2)

Синтез соединения **13.2** проводили по методике, аналогичной для **8.2**, вместо K₂CO₃ использовали Cs₂CO₃ (3 ммоль, 0.9775 г), вместо SrCl₂ использовали BaCl₂·2H₂O (1 ммоль, 0.2443 г). Зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.1925 г (~25 % в пересчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 14.40; Н, 2.42.

Для С9H20O19CsBaFe

Рассчитано (%): С, 14.25; Н, 2.66.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3430 (ср.), 3368 (ср.), 2905 (сл.), 1722 (с.), 1644 (ср.), 1581 (с.), 1564 (с.), 1488 (ср.), 1394 (с.), 1377 (с.), 1281 (ср.), 1195 (сл.), 961 (сл.), 934 (ср.), 793 (сл.), 723 (ср.), 667 (ср.), 523 (с.), 446 (с.), 421(с.).

${[Sr_2Fe_2(H_2O)_{18}(OH)_2(Mal)_4] \cdot 4H_2O}_n (14.2)$

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (1 ммоль, 0.4040 г) в 10 мл H₂O добавляли к суспензии SrMal (полученной при взаимодействии Sr(OH)₂·8H₂O (3 ммоль, 0.7973 г) и H₂Mal (3

ммоль, 0.3122 г)) в 20 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток.

Для C₁₂H₅₄Fe₂O₄₀Sr₂

Рассчитано (%): С, 12.81; Н, 4.84.

Воспроизвести не удалось.

${[Ba_2Fe_2(H_2O)_6(OH)_2(Mal)_4] \cdot 4H_2O}_n$ (15.2)

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.5 ммоль, 0.2020 г) в 10 мл H₂O добавляли к суспензии BaMal (полученной при взаимодействии Ba(OH)₂·8H₂O (1.5 ммоль, 0.4732 г) и H₂Mal (1.5 ммоль, 0.1561 г)) в 20 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.009 г (~4% десольватированного продукта в пересчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O). Найдено (%): C, 15.65; H, 2.01.

Для $C_{12}H_{22}O_{24}Ba_2Fe_2$ (без учета четырех сольватных молекул H_2O)

Рассчитано (%): С, 15.39; Н, 2.37.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3259 (ср.), 1924 (сл.), 1742 (сл.), 1722 (сл.), 1569 (с.), 1507 (ср.), 1416 (с.), 1371 (с.), 1337 (ср.), 972 (ср.), 937 (ср.), 820 (ср.), 786 (ср.), 723 (с.), 622 (ср.), 558 (ср.), 426 (с.).

${[LaFe(H_2O)_3(Mal)_3] \cdot 3.25H_2O}_n (16.2)$

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (1 ммоль, 0.4040 г) и La(NO₃)₃·6H₂O (1 ммоль, 0.433 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору (NH₄)₂Mal (полученному при взаимодействии H₂Mal (3 ммоль, 0.3122 г) и NH₄HCO₃ (6 ммоль, 0.4743 г)) в 30 мл H₂O. Полученный светлозеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 45 мин, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Светлозеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 60 суток. Выход 0.177 г (~29% в пересчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).
Найдено (%): С, 17.33; Н, 3.23.

Для C9H18.5O18.25FeLa

Рассчитано (%): С, 17.62; Н, 3.04.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3262 (сл.), 2969 (сл.), 1562 (с.), 1505 (ср.), 1426 (с.), 1362 (с.), 1277 (ср.), 941 (ср.), 709 (с.), 522 (с.), 457 (с.).

${[Pr_{3}Fe(H_{2}O)_{10}(Mal)_{6}] \cdot 6.5H_{2}O}_{n}$ (17.2)

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.5 ммоль, 0.2020 г) и Pr(NO₃)₃·6H₂O (0.5 ммоль, 0.2175 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору (NH₄)₂Mal (полученному при взаимодействии H₂Mal (1.5 ммоль, 0.1561 г) и NH₄HCO₃ (3 ммоль, 0.2372 г)) в 30 мл H₂O. Полученный светлозеленый раствор перемешивали при комнатной температуре 45 мин, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Светлозеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного растворе через 60 суток. Выход 0.091 г (~13% в пересчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 15.86; Н, 3.38.

Для C₁₈H₄₅O_{40.5}FePr₃

Рассчитано (%): С, 15.57; Н, 3.27.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3203 (сл.), 2920 (сл.), 1541 (с.), 1372 (с.), 1265 (ср.), 1187 (ср.), 966 (сл.), 939 (ср.), 714 (с.), 527 (с.), 451 (с.).

(p-OH-BpH)₃[Fe(Me₂Mal)₃]·2H₂O (18.2)

Навески Ва(OH)₂·8H₂O (0.15 ммоль, 0.0473 г) и H₂Me₂Mal (0.3 ммоль, 0.0396 г) растворяли в 15 мл H₂O. К образовавшемуся бесцветному раствору добавляли навеску Fe₂(SO₄)₃·9H₂O (0.05 ммоль, 0.0281 г) и наблюдали образование белого осадка BaSO₄, цвет раствора менялся с бесцветного на светло-желтый. Раствор перемешивали в течение 45 мин, после чего отфильтровывали. Далее к нему при перемешивании добавляли навеску p-OH-Bp (0.3 ммоль, 0.052 г), цвет раствора менялся на ярко-желтый. Раствор перемешивали в течение 30 мин, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Через 14 дней наблюдали образование кристаллов, пригодные для PCA. Выход 0.038 г (~44% в перерасчете на исходное количество Fe₂(SO₄)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 57.37; Н, 5.72; N, 4.36.

Для C₄₈H₅₈N₃O₁₇Fe

Рассчитано (%): С, 57.37; Н, 5.82; N, 4.18.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3439 (сл.), 3051 (ср.), 2986 (ср.), 2875 (ср.), 2676 (ср.), 1568 (с.), 1507 (с.), 1458 (с.), 1392 (с.), 1348 (с.), 1287 (с.), 1246 (с.), 1200 (с.), 1162 (с.), 1112 (с.), 976 (с.), 886 (с.), 832 (с.), 759 (с.), 697 (с.), 590 (с.), 538 (с.), 500 (с.).

${[Ba_2Fe_2(H_2O)_6(OH)_2(EtMal)_4] \cdot 9H_2O}_n$ (19.2)

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (1 ммоль, 0.4040 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору Ba(EtMal) (полученному при взаимодействии Ba(OH)₂·8H₂O (3 ммоль, г) и H₂EtMal (3 ммоль, г)) в 20 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.132 г (~16% в перерасчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 19.95; Н, 4.58.

Для C₂₀H₅₆Ba₂Fe₂O₃₃

Рассчитано (%): С, 19.84; Н, 4.66.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3365 (ср.), 2972 (сл.), 2937 (сл.), 2878 (сл.), 1588 (с.), 1519 (ср.), 1460 (ср.), 1393 (с.), 1330 (ср.), 1306 (ср.), 1242 (сл.), 1220 (сл.), 1093 (сл.), 1036 (сл.), 955 (ср.), 895 (сл.), 807 (ср.), 760 (ср.), 702 (ср.), 577 (ср.).

$[Rb_3Fe(H_2O)_3(cpdc)_3]_n$ (20.2)

Раствор FeCl₃·6H₂O (1 ммоль, 0.270 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору Rb₂(cpdc) (полученному при взаимодействии Rb₂CO₃ (3 ммоль, 0.693 г) и H₂cpdc (3 ммоль, 0.390 г)) в 15 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.264 г (~33% в перерасчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 23.74; Н, 2.76.

Для C15H18O15Rb3Fe

Рассчитано (%): С, 24.00; Н, 2.42.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3419 (сл.), 1568 (с.), 1387 (с.), 1238 (ср.), 1202 (ср.), 1077 (сл.), 975 (сл.), 923 (ср.), 876 (сл.), 804 (сл.), 740 (ср.), 541 (с.), 451 (с.).

[Cs₃Fe(H₂O)₃(cpdc)₃]_n (21.2)

Синтез соединения **21.2** проводили по методике, аналогичной для **20.2**, вместо Rb₂CO₃ использовали Cs₂CO₃ (3 ммоль, 0.978 г). Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.307 г (~32% в перерасчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 19.91; Н, 2.19.

Для C₁₅H₁₈O₁₅Cs₃Fe

Рассчитано (%): С, 20.18; Н, 2.03.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3601 (сл.), 3399 (сл.), 1584 (с.), 1552 (с.), 1375 (с.), 1235 (ср.), 1201 (ср.), 1071 (сл.), 971 (сл.), 921 (ср.), 879 (сл.), 741 (ср.), 541 (с.), 457 (с.), 419 (с.).

${[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)}_n$ (22.2)

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (1 ммоль, 0.4040 г) в 10 мл H₂O приливали к раствору Ca(cpdc) (полученному при взаимодействии Ca(OH)₂ (3 ммоль, 0.2222 г) и H₂cpdc (3 ммоль, 0.3903 г)) в 20 мл H₂O. Полученный раствор перемешивали при 50°C в течение 1 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 7 суток. Выход 0.425 г (~62 % в перерасчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): C, 25.85; H, 3.60; N, 2.29.

Для C₁₅H₂₄Ca₂FeNO₂₁

Рассчитано (%): C, 26.10; H, 3.50; N, 2.03.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3403 (ср.), 1575 (с.), 1402 (с.), 1240 (ср.), 1217 (ср.), 1080 (сл.), 1043 (сл.), 980 (сл.), 936 (ср.), 867 (сл.), 822 (сл.), 798 (сл.), 736 (сл.), 596 (ср.), 549 (с.), 465 (с.).

${[Ca_{6}Fe_{4}(H_{2}O)_{26}(cpdc)_{12}] \cdot 11H_{2}O}_{n} (23.2)$

Раствор FeCl₃·6H₂O (0.5 ммоль, 0.1351 г) в 10 мл H₂O приливали к раствору Ca(cpdc) (полученному при взаимодействии H₂cpdc (1.5 ммоль, 0.1951 г) и Ca(OH)₂ (1.5 ммоль, 0.1111 г)) в 15 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.090 g (~27% в перерасчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 27.61; Н, 4.25.

Для C₆₀H₁₁₄Ca₆Fe₄O₈₁ (без учета четырех сольватных молекул H₂O)

Рассчитано (%): С, 27.77; Н, 4.43.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3370 (ср.), 1571 (с.), 1388 (с.), 1234 (ср.), 1208 (ср.), 1085 (сл.), 937 (ср.), 869 (ср.), 743 (ср.), 544 (с.).

${[Sr_3Fe_2(H_2O)_{14}(cpdc)_6] \cdot 4H_2O}_n (24.2)$

Синтез соединения 24.2 проводили по методике, аналогичной для 23.2, вместо $Ca(OH)_2$ использовали $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (1.5 ммоль, 0.3986 г). Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.118 г (~32% в перерасчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 25.76; Н, 3.93.

Для C₃₀H₅₂Fe₂O₃₈Sr₃ (без учета четырех сольватных молекул H₂O)

Рассчитано (%): С, 25.82; Н, 3.76.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3368 (сл.), 1566 (с.), 1388 (с.), 1237 (ср.), 1208 (ср.), 1083 (сл.), 973 (сл.), 936 (ср.), 869 (ср.), 744 (ср.), 546 (с.), 465 (с.).

[Ba₂Fe₂(H₂O)₈(cpdc)₅]_n (25.2)

Синтез соединения **25.2** проводили по методике, аналогичной для **23.2**, вместо Ca(OH)₂ использовали Ba(OH)₂·8H₂O (1.5 ммоль, 0.473 г). Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 20 суток. Выход 0.137 г (~47% в перерасчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 25.23; Н, 3.12.

Для C₂₅H₃₆Ba₂Fe₂O₂₈

Рассчитано (%): С, 25.64; Н, 3.10.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3549 (сл.), 3413 (сл.), 3030 (сл.), 1729 (сл.), 1644 (сл.), 1587 (с.), 1564 (с.), 1522 (с.), 1376 (с.), 1235 (ср.), 1210 (ср.), 1082 (сл.), 1049 (сл.), 972 (сл.), 937 (ср.), 870 (ср.), 800 (сл.), 739 (с.), 668 (ср.), 551 (с.), 469 (с.), 445 (с.), 424 (с.).

$[Ba_2Fe_2(H_2O)_8(OH)_2(cpdc)_4]_n$ (26.2)

Синтез соединения 26.2 проводили по методике, аналогичной для 25.2, за исключением нагрева реакционной смеси до 80°С. Призматические желтые кристаллы, пригодные для РСА, выделяли из смеси с зелеными кристаллами соединения 25.2.

Для C₂₀H₃₄O₂₆Ba₂Fe₂

Рассчитано (%): С, 22.31; Н, 3.18.

Воспроизвести не удалось.

${[Cs_2Sr_5Fe_4(H_2O)_{28}(cpdc)_{12}] \cdot 4H_2O}_n (27.2)$

Раствор FeCl₃·6H₂O (1 ммоль, 0.2703 г) и SrCl₂ (1 ммоль, 0.1585 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору Cs₂(cpdc) (полученному при взаимодействии Cs₂CO₃ (3 ммоль, 0.9775 г) и H₂cpdc (3 ммоль, 0.3903 г)) в 15 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 30 суток. Выход 0.242 г (~32% в перерасчете на исходное количество FeCl₃·6H₂O).

Найдено (%): С, 23.78; Н, 3.45.

Для C₆₀H₁₀₈Cs₂Fe₄O₇₈Sr₅ (без учета двух сольватных молекул H₂O)

Рассчитано (%): С, 23.98; Н, 3.62.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3358 (ср.), 1729 (сл.), 1555 (с.), 1385 (с.), 1235 (ср.), 1207 (ср.), 1082 (сл.), 1047 (сл.), 973 (сл.), 935 (ср.), 868 (ср.), 797 (сл.), 744 (с.), 545 (с.), 459 (с.), 423 (с.).

$[NaFe(H_2O)_2(cbdc)_2]_n$ (28.2)

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (3 ммоль, 0.4040 г) в 10 мл H₂O добавляли к раствору Na₂(cbdc) (полученному при взаимодействии H₂cbdc (3 ммоль, 0.4324 г) и NaOH (6 ммоль

0.2240 г)) в 10 мл H₂O. Образовавшийся раствор желто-зеленого цвета перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические кристаллы зеленого цвета, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 7 суток. Выход 0.1769 г (~44% в перерасчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 36.12; Н, 4.13.

Для C₁₂H₁₆NaFeO₁₀

Рассчитано (%): С, 36.11; Н, 4.04.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3265 (сл.), 3003 (сл.), 2956 (сл.), 2873 (сл.), 1568 (с.),1389 (с.), 1321 (ср.), 1254 (сл.), 1223 (сл.), 1161 (сл.), 1127 (сл.), 1014 (сл.), 955 (сл.), 912 (ср.), 858 (сл.), 779 (ср), 750 (ср.), 709 (ср.), 649 (ср.), 584 (ср.), 542 (ср.), 414 (с.).

$[RbFe(H_2O)_2(cbdc)_2]_n$ (29.2)

Синтез соединения **29.2** проводили по методике, аналогичной для **28.2**, вместо NaOH использовали RbOH·H₂O (6 ммоль, 0.7230 г). Призматические кристаллы желтого цвета, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 7 суток. Выход 0.2417 г (~52% в перерасчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 29.98; Н, 3.37.

Для C₁₂H₁₆RbFeO₁₀

Рассчитано (%): С, 31.23; Н, 3.49.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 2955 (сл.), 2790 (сл.), 2283 (сл.), 1559 (с.), 1438 (сл.), 1362 (с.), 1312 (ср.), 1226 (сл.), 1122 (ср.), 1034 (сл.), 908 (ср.), 843 (ср.), 719 (ср.), 659 (ср.), 563 (сл.), 423 (ср.).

$[CsFe(H_2O)_2(cbdc)_2]_n$ (30.2)

Синтез соединения **30.2** проводили по методике, аналогичной для **28.2**, вместо NaOH использовали Cs₂CO₃ (3 ммоль, 0.9774 г). Призматические кристаллы желтого цвета, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 7 суток. Выход 0.3044 г (~60% в перерасчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 28.53; Н, 3.20.

Для C₁₂H₁₆CsFeO₁₀

Рассчитано (%): С, 28.32; Н, 3.17.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 2953 (сл.), 2861 (сл.), 1564 (с.), 1437 (сл.), 1360 (с.), 1307 (ср.), 1230 (сл.), 1121 (ср.), 1036 (сл.), 905 (сл.), 829 (ср.), 732 (ср.), 663 (ср.), 566 (сл.), 424 (ср.).

${[Ba_3Fe_2(H_2O)_9(cbdc)_6] \cdot 7H_2O}_n (31.2)$

Раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (1 ммоль, 0.4040 г) в 50 мл H₂O добавляли к раствору Ba(cbdc) (полученному при взаимодействии H₂cbdc (3 ммоль, 0.4324 г) и Ba(OH)₂·8H₂O (3 ммоль, 0.9464 г)) в 50 мл H₂O. Образовавшийся светло-зеленый раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего отфильтровывали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе. Призматические зеленые кристаллы, пригодные для PCA, выделяли из маточного раствора через 40 суток. Выход 0.132 г (~16% в перерасчете на исходное количество Fe(NO₃)₃·9H₂O).

Найдено (%): С, 27.79; Н, 3.68.

Для C₃₆H₅₆Ba₃Fe₂O₃₄ (без учета шести сольватных молекул H₂O)

Рассчитано (%): С, 27.78; Н, 3.63.

ИК-спектр (НПВО, v, см⁻¹): 3395 (сл.), 2954 (сл.), 1783 (сл.), 1572 (с.), 1357 (с.), 1229 (ср.), 1160 (сл.), 1120 (ср.), 1009 (сл.), 914 (ср.), 867 (сл.), 759 (ср.), 717 (ср.), 649 (ср.), 536 (с.), 429 (с.).