

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Взаимодействие водных растворов хлорида железа(III) и рубидиевой или цезиевой соли малоновой кислоты в мольном соотношении $\text{Fe} : \text{M}^{\text{I}}_2\text{Mal} = 1 : 3$ ($\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mal}$, где $\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}$ или Cs – здесь и далее условное обозначение продукта взаимодействия карбоната соответствующего щелочного металла и малоновой кислоты) приводит к образованию изоструктурных гетеробиметаллических соединений 3D-полимерного строения $[\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{Mal})_3]_n$ (1.2) и $[\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{Mal})_3]_n$ (2.2) (схема 1.3, рис. 1.3 а, б). В обоих соединениях анионы малоновой кислоты с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ (диапазоны длин связей приведены в таблице 1.3), которые, в свою очередь, связываются между собой при помощи атомов рубидия или цезия, соответственно (рис. 1.3 в). Анализ длин связей Fe–O в рамках метода валентных связей [86] указывает на трехвалентное состояние ионов железа в комплексах 1.2 и 2.2 и других соединениях, описанных ниже (см. Приложение А). Также отметим, что значения длин связей Fe–O меньше суммы ковалентных радиусов (2.09 Å) соответствующих элементов ($r_{\text{ков}}(\text{Fe}^{\text{III}}) = 1.36$ Å, $r_{\text{ков}}(\text{O}) = 0.73$ Å [87]), что указывает на ковалентный тип связывания.

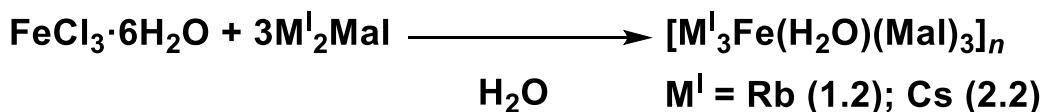
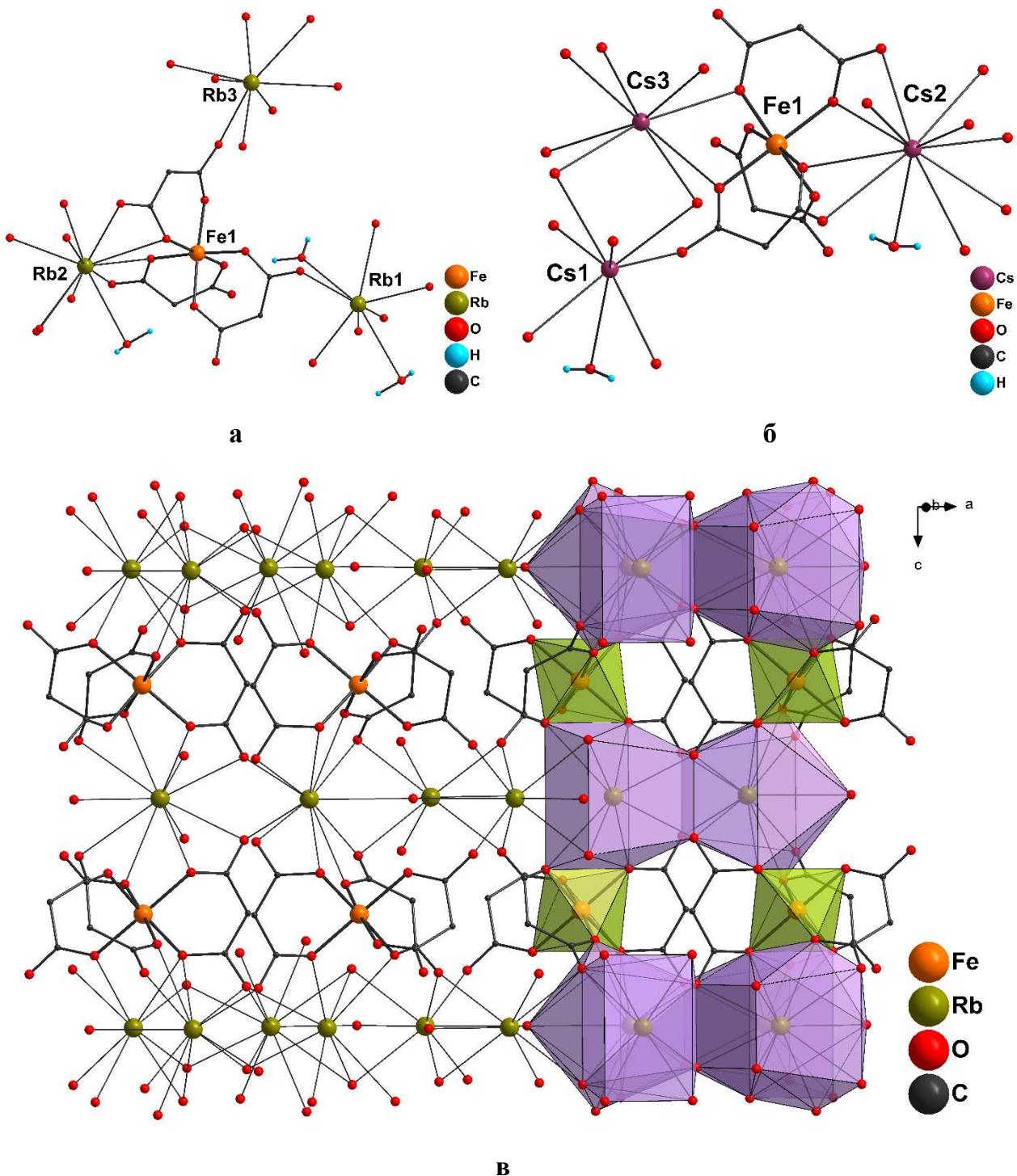


Схема 1.3 – Получение соединений 1.2 и 2.2

Таблица 1.3 – Основные длины связей соединений 1.2–3.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å		
	1.2	2.2	3.2
Fe–O(Mal ²⁻)	1.981(5) – 2.022(5)	1.980(2) – 2.031(2)	1.968(2) – 2.024(2)
M ^I –O(H ₂ O)	3.188(8) – 3.239(8)	3.294(4) – 3.319(4)	–
M ^I –O(Mal ²⁻)	2.930(5) – 3.287(5)	3.089(3) – 3.439(2)	–
Fe···Fe	7.0702(17)	7.1326(7)	6.4615(6)



**Рисунок 1.3 – Мономерные фрагменты 1.2 (а), 2.2 (б) и фрагмент упаковки 1.2 (в)
(атомы водорода не показаны)**

Было обнаружено, что введение в реакционную смесь, содержащую ионы железа(III) и малонат-анионы, катионов аммония или четвертичных аммониевых оснований может приводить к образованию ионных соединений. Так, при взаимодействии водных растворов хлорида железа(III) и малоната аммония (полученного при взаимодействии гидрокарбоната аммония и малновой кислоты) в мольном

соотношении $\text{Fe} : (\text{NH}_4)_2\text{Mal} = 1 : 3$ образуется ионное соединение $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{Mal})_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.2) (схема 2.3, рис. 2.3). В 3.2 дианионы малоновой кислоты образуют с атомами железа(III) трисхелатные анионы $[\text{Fe}(\text{Mal})_3]^{3-}$ (таблица 1.3). В кристаллической ячейке на один анион $[\text{Fe}(\text{Mal})_3]^{3-}$ приходится четыре катиона аммония, хлорид-анион и сольватная молекула воды (рис. 2.3).

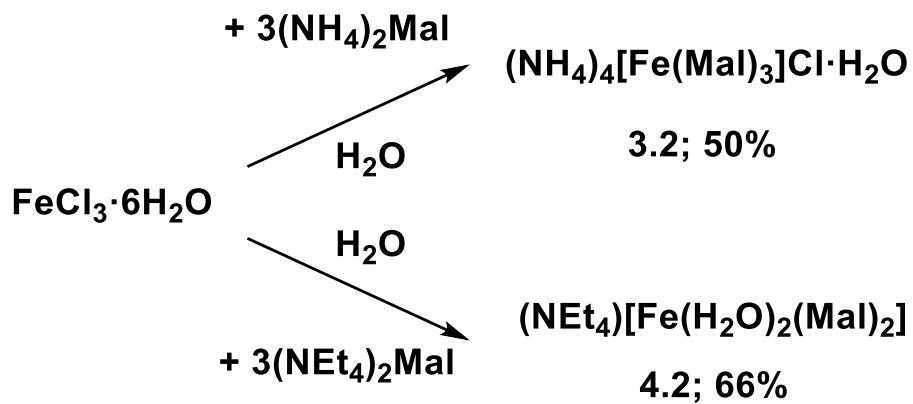


Схема 2.3 – Получение соединений 3.2 и 4.2

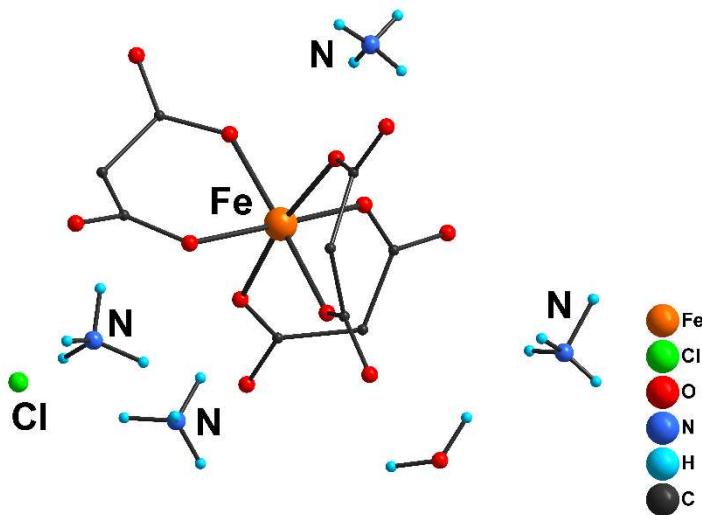


Рисунок 2.3 – Строение соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{Mal})_3]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3.2)
 (атомы водорода показаны частично)

Применение в качестве основания гидроксида тетраэтиламмония вместо гидрокарбоната аммония (с сохранением мольного соотношения реагентов) приводит к образованию ионного соединения $(NEt_4)[Fe(H_2O)_2(Mal)_2]$ (4.2) (схема 3.3, рис. 3.3). В отличие от 3.2, в 4.2 дианионы малоновой кислоты образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты $[Fe(H_2O)_2(Mal)_2]^-$. В координационном окружении атома

железа(III) находится шесть атомов кислорода, из которых четыре принадлежат малонат-анионам и оставшиеся два – координированным молекулам воды (длины связей приведены в таблице 2.3) (рис. 3.3). В кристаллической упаковке 4.2 анионные фрагменты связываются между собой при помощи водородных связей между атомами кислорода карбоксильатных групп и молекулами воды соседних фрагментов, образуя «слои» (рис. 4.3, а). Расстояния $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ в слое эквивалентны и равны 7.1985(2) Å. Катионы тетраэтиламмония, располагающиеся между «анионных слоев» (рис. 4.3, б), связаны с ними и между собой при помощи водородных связей и слабых взаимодействий типа C–H \cdots H–C.

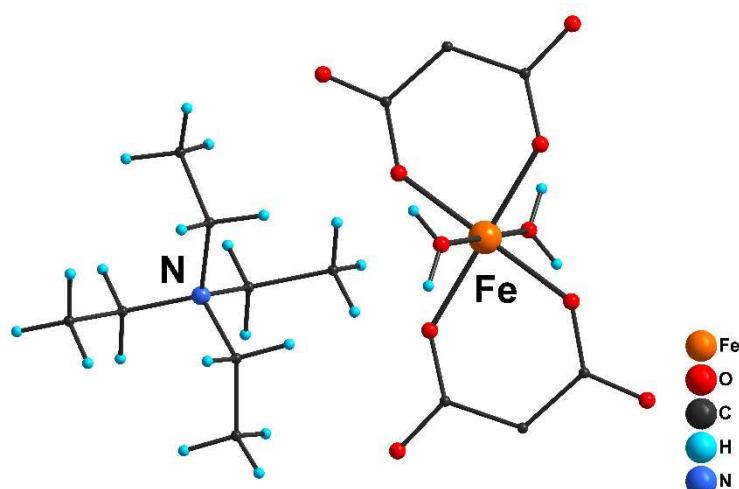


Рисунок 3.3 – Строение соединения $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2]$ (4.2)
(атомы водорода показаны частично)

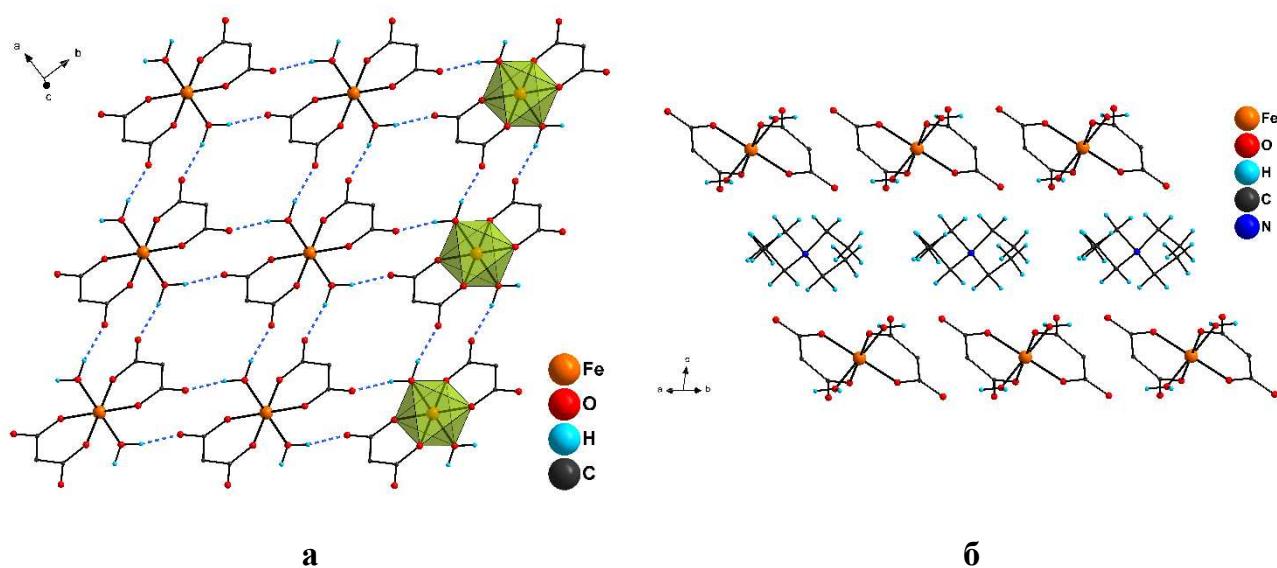


Рисунок 4.3 – «Анионный слой» (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) 4.2

Применение натриевой соли вместо тетраэтиламмониевой, а также добавление метанольного раствора полученного *in situ* комплекса $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ [88] в мольном соотношении $\text{Fe} : \text{Na}_2\text{Mal} : \text{Cu} = 1 : 3 : 1$ приводит к образованию ионного соединения $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**5.2**) (схема 3.3, рис. 5.3).

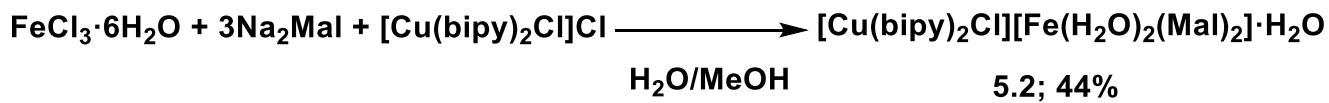


Схема 3.3 – Получение соединения 5.2

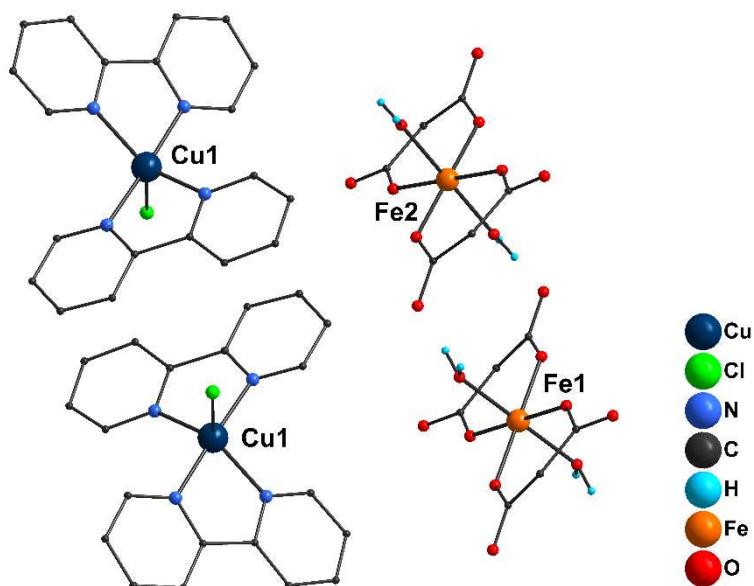


Рисунок 5.3 – Строение соединения $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5.2**)**
(атомы водорода показаны частично)

Таблица 2.3 – Основные длины связей соединений 4.2 и 5.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å	
	4.2	5.2
Fe–O(H ₂ O)	2.0391(14)	2.0304(13) – 2.0542(12)
Fe–O(Mal ²⁻)	1.9706(10)	1.9643(12) – 1.9806(12)
Cu–N	–	1.9882(14) – 2.0693(15)
Cu–Cl	–	2.3622(5)
Fe···Fe	7.1985(2)	7.0963(3)

Строение комплексных анионов в **5.2** идентично **4.2** (таблица 2.3; рис. 6.3, а). В катионе $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ атом меди(II) находится в координационном окружении близком к тригональной бипирамиде и образованном четырьмя атомами азота двух бидентатно

координированных N-донорных лигандов bipy и одним атомом хлора (диапазоны длин соответствующих связей приведены в таблице 2.3). Комплексные катионы $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{Cl}]^+$ связываются между собой посредством $\pi \cdots \pi$ -стекинговых взаимодействий (расстояния $Cg \cdots Cg$ составляют 3.5368(1)–3.6378(2) Å), образуя «катионные слои» (рис. 6.3, б). Минимальные расстояния Cu···Cu, Cu···Fe и Fe···Fe равны 7.0969(4), 7.7966(3), 7.0969(3) Å, соответственно. Сольватные молекулы воды удерживаются между слоями при помощи водородных связей с атомами хлора катионных фрагментов и атомами кислорода карбоксилатных групп анионных фрагментов (рис. 6.3, в).

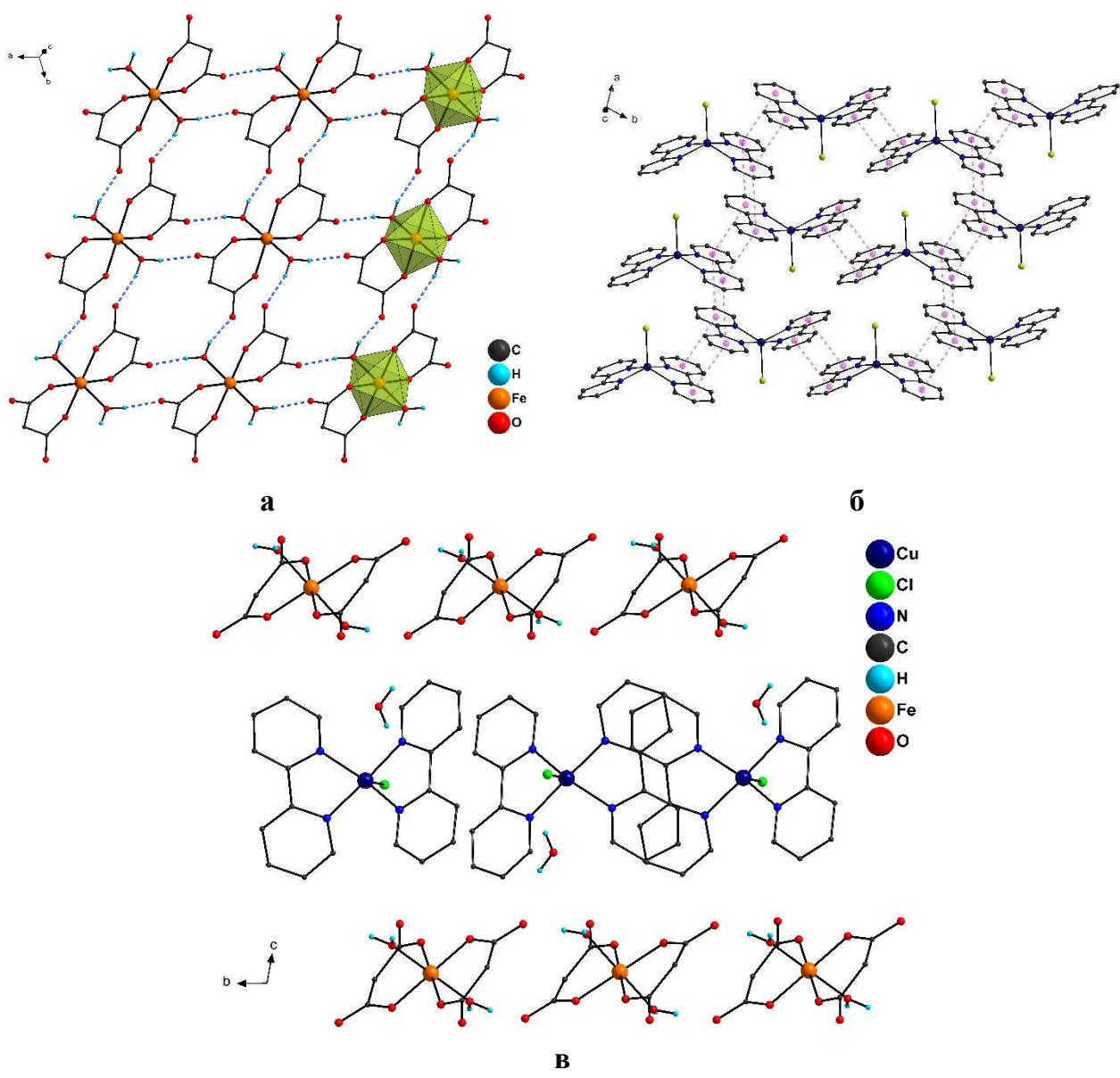


Рисунок 6.3 – «Анионный слой» (а), «cationный слой» (б) и фрагмент упаковки (с) соединения 5.2 (водородные связи показаны синими прерывистыми линиями, $\pi \cdots \pi$ -стекинговые взаимодействия условно обозначены прерывистыми фиолетовыми линиями)

Взаимодействие водных растворов хлорида железа(III), малоната аммония (полученного при взаимодействии гидрокарбоната аммония и малновой кислоты) и хлорида стронция или бария в мольном соотношении $\text{Fe} : (\text{NH}_4)_2\text{Mal} : \text{M}^{\text{II}} = 1 : 3 : 1$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}$, Ba) приводит к образованию гетеробиметаллических соединений 2D-полимерного строения $\{(\text{NH}_4)[\text{SrFe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Mal})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (6.2) и $\{(\text{NH}_4)[\text{BaFe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Mal})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (7.2) (схема 4.3, рис. 7.3).

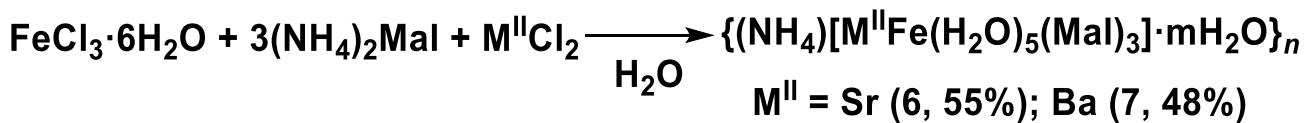
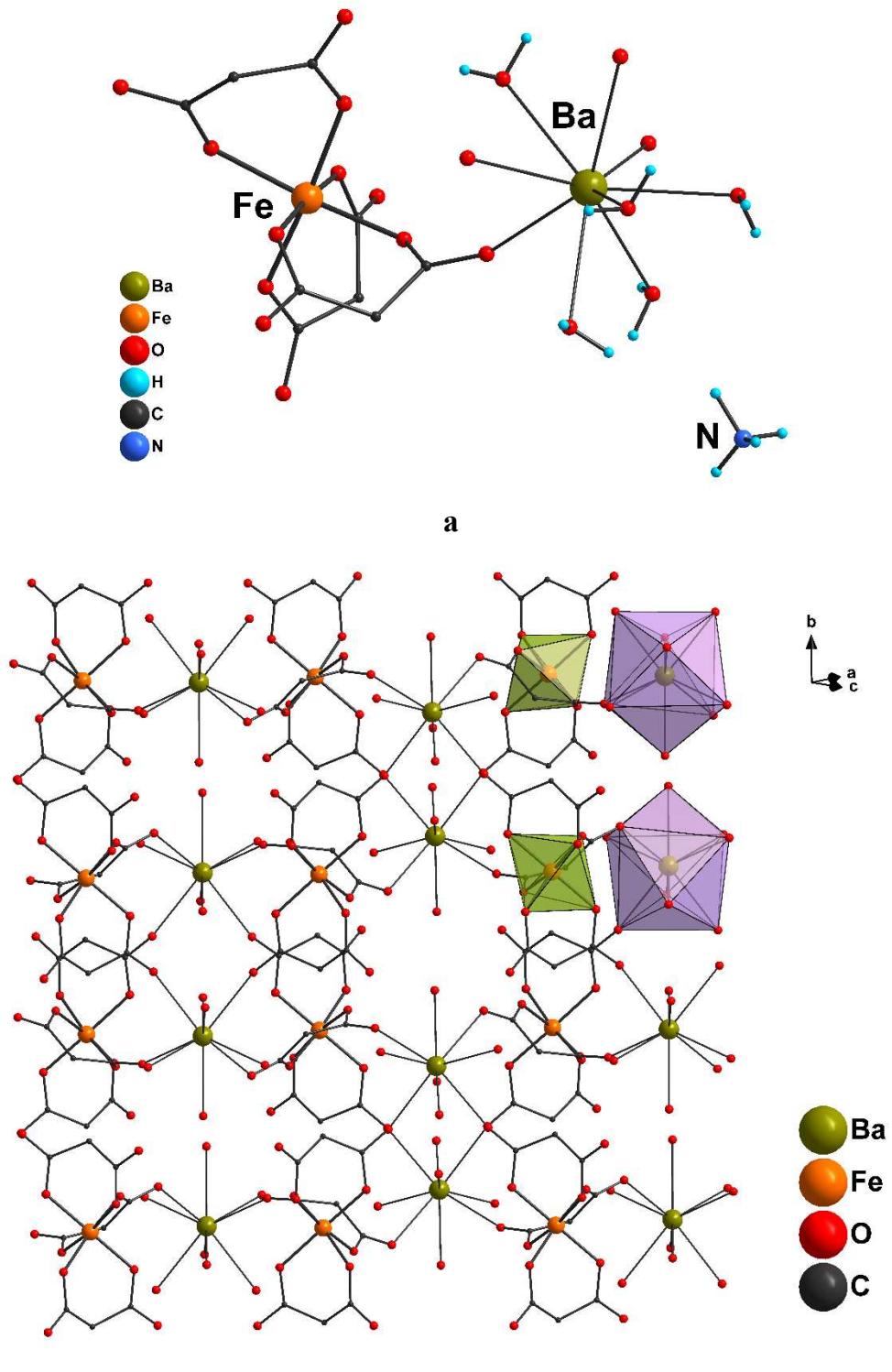


Схема 4.3 – Получение соединений 6.2 и 7.2

В 6.2 и 7.2 анионы малновой кислоты с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$, идентичные присутствующим в 1.2 и 2.2. Фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$, связываются в слои при помощи атомов стронция (для 6.2) или бария (для 7.2) (длины связей приведены в таблице 3.3). Катионы аммония располагаются между слоями, которые удерживаются между собой при помощи водородных связей между атомами кислорода карбоксилатных групп и молекулами воды, координированных к щелочноземельным металлам (рис. 7.3 а, б). Минимальные межатомные расстояния $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ равны 8.0753(8) и 7.8647(5) Å для 6.2 и 7.2 соответственно.



**Рисунок 7.3 – Фрагмент (а) и слой (б) соединения 7.2
(атомы водорода не показаны для 6)**

Таблица 3.3 – Основные длины связей соединений 6.2 и 7.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å	
	6.2	7.2
Fe–O(Mal ²⁻)	1.976(2) – 2.0146(19)	1.9768(17) – 2.0164(17)
M ^{II} –O(H ₂ O)	2.553(2) – 2.631(2)	2.7259(14) – 2.8841(14)
M ^{II} –O(Mal ²⁻)	2.541(2) – 2.607(2)	2.7222(18) – 2.9029(16)
Fe···Fe	8.0753(8)	7.8647(5)

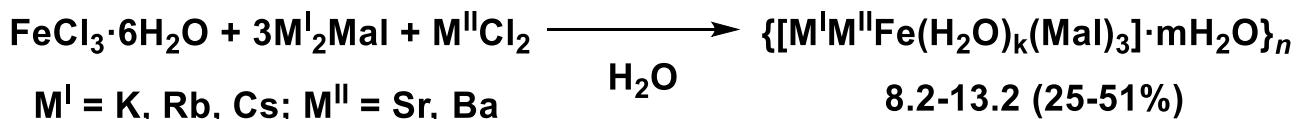
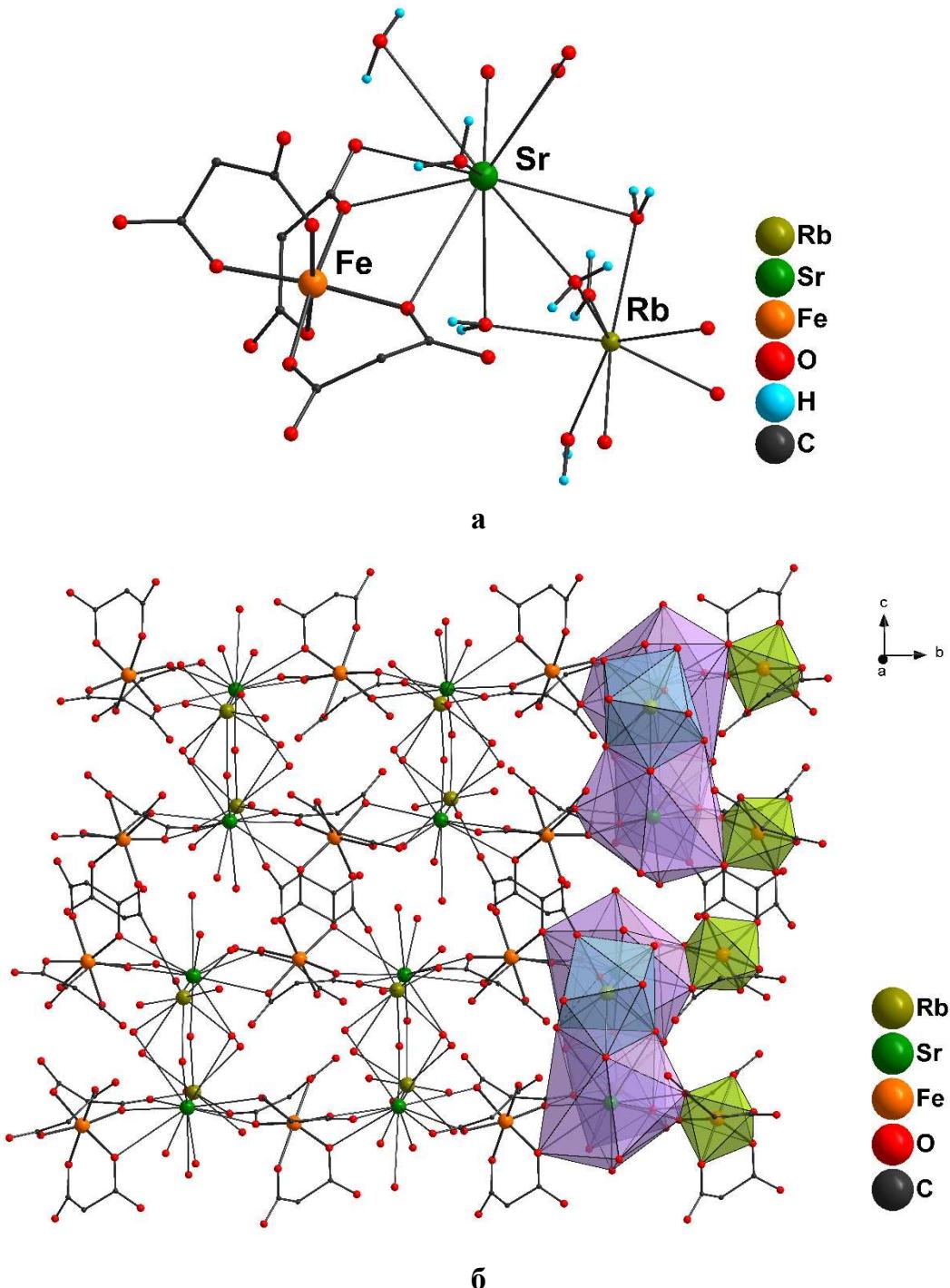


Схема 5.3 – Получение соединений $\{[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{Mal})_3]\cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8.2–13.2)

При изучении возможности комбинировать в структуре малонатных комплексов железа(III) атомы двух разных s-металлов была получена серия соединений, включающих в себя атомы щелочных и щелочноземельных элементов. Так, в результате реакции водных растворов FeCl₃·6H₂O, M^I₂Mal и M^{II}Cl₂ (M^I = K, Rb, Cs; M^{II} = Sr, Ba) в мольном соотношении 1 : 3 : 1 было получено шесть гетеротриметаллических соединений 3D-полимерного строения с общей формулой $\{[\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{Mal})_3]\cdot m\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8.2 (M^I = K, M^{II} = Sr), 9.2 (M^I = K, M^{II} = Ba), 10.2 (M^I = Rb, M^{II} = Sr), 11.2 (M^I = Rb, M^{II} = Ba), 12.2 (M^I = Cs, M^{II} = Sr), 13.2 (M^I = Cs, M^{II} = Ba); схема 5.3). В 8.2–13.2 анионы малоновой кислоты с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты, подобные 1.2, 2.2, 6.2 и 7.2, которые связываются между собой при помощи атомов щелочных и щелочноземельных металлов в каркасный полимер (рис. 8.3 а, б). Основные длины связей и минимальные межатомные расстояния Fe···Fe приведены в таблице 4.3.



**Рисунок 8.3 – Фрагмент (а) и слой (б) соединения 10.2
(сольватные молекулы воды не показаны)**

Взаимодействие водного раствора нитрата железа(III) и суспензии малоната стронция (полученного при взаимодействии гидроксида стронция и малоновой кислоты; соединение ограниченно растворимо в воде) в мольном соотношении $\text{Fe} : \text{Sr}(\text{Mal}) = 1 : 3$ приводит к образованию соединения $\{[\text{Sr}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{OH})_2(\text{Mal})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (14.2, схема 6.3).

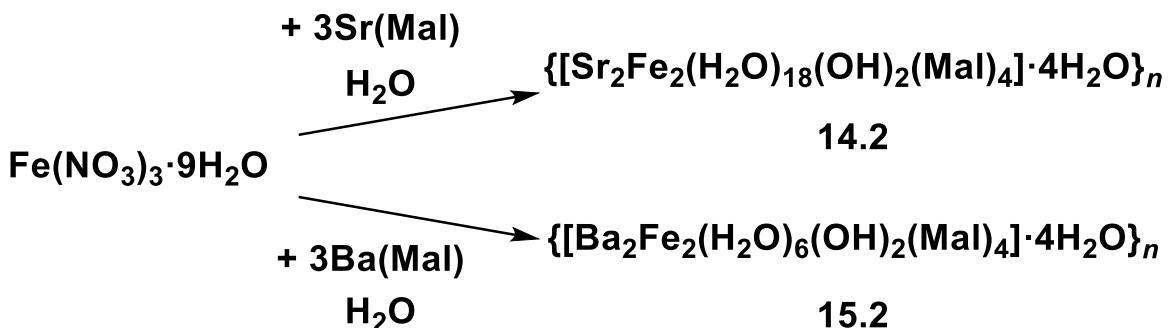


Схема 6.3 – Получение соединений 14.2 и 15.2

Соединение **14.2** значительно отличается по своему строению от ранее описанных гетерометаллических малонатных комплексов железа(III) с атомами щелочных металлов или комбинации щелочные+щелочноземельные металлы (**1.2**, **2.2**, **6.2–13.2**). В **14.2** анионы малоновой кислоты образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты, которые в свою очередь связываются попарно при помощи двух гидроксогрупп с образованием биядерных тетраанионных фрагментов $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Mal})_4\}^{4-}$ (рис. 9.3 а) (расстояние $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ во фрагментах составляет $3.0803(8)$ Å). Биядерные фрагменты связываются между собой парами атомов стронция, образуя бесконечные цепочки (таблица 5.3, рис 9.3 б, в).

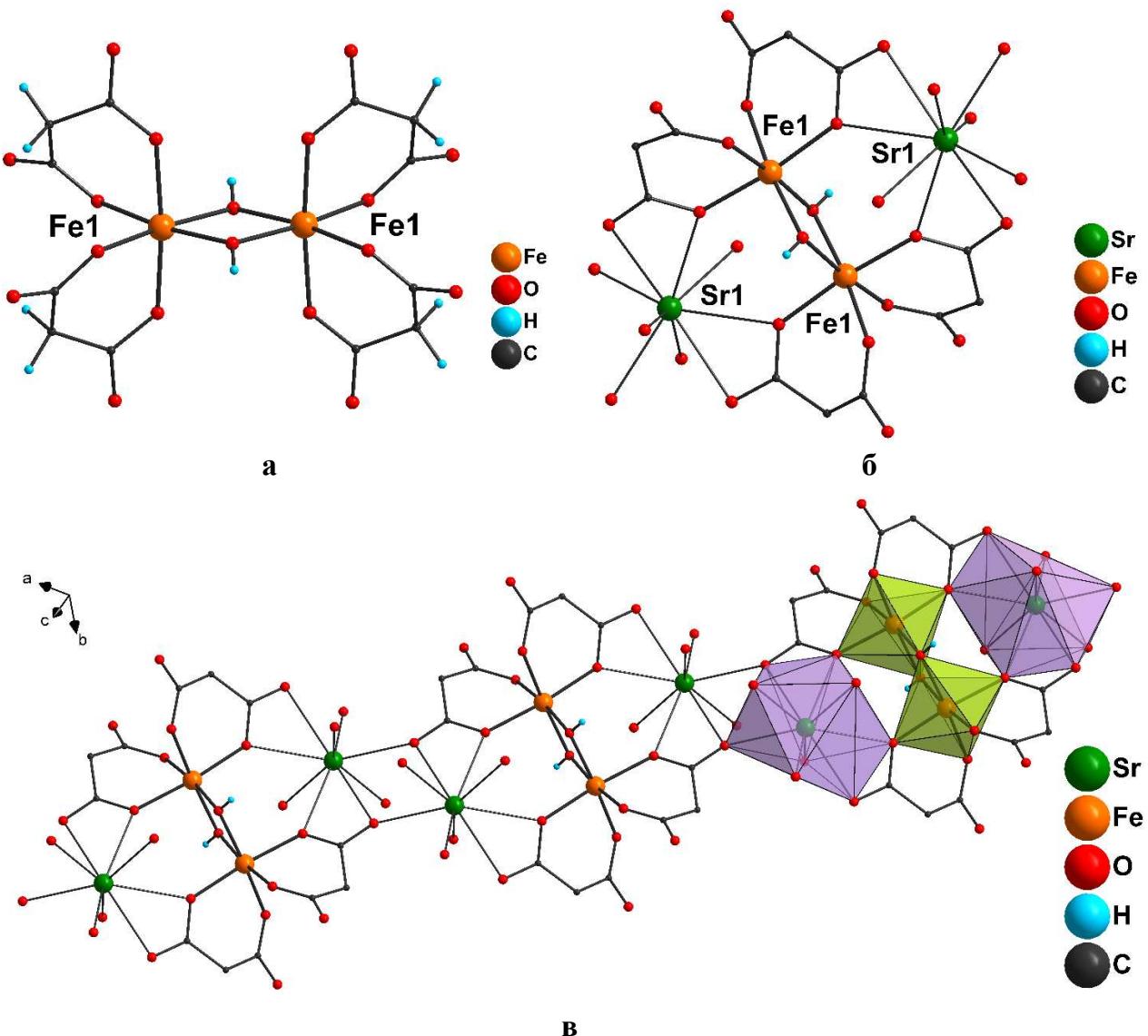


Рисунок 9.3 – Биядерный тетраанион $\{Fe_2(OH)_2(Mal)_4\}^{4-}$ (а), мономерный фрагмент (б) и фрагмент цепочки (в) соединения 14.2 (атомы водорода малонат-анионов и молекул воды показаны частично, сольватные молекулы воды не показаны)

Таблица 5.3 – Основные длины связей соединений 14.2 и 15.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å	
	14.2	15.2
Fe–O(OH)	1.988(2) – 1.998(2)	1.992(3) – 2.008(3)
Fe–O(Mal ²⁻)	1.978(2) – 2.030(2)	1.987(3) – 2.016(3)
M ^{II} –O(H ₂ O)	2.530(2) – 2.698(2)	2.820(3) – 3.047(3)
M ^{II} –O(Mal ²⁻)	2.567(2) – 2.776(2)	2.767(3) – 3.067(3)
Fe···Fe	3.0803(8)	3.0733(13)

Замена малоната стронция на малонат бария с сохранением условий реакции получения **14.2** приводит к образованию соединения $\{[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2(\text{Mal})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **15.2** (схема 6.3). В его структуре также присутствуют биядерные тетраанионные фрагменты $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Mal})_4\}^{4-}$ ($d_{\min}(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 3.0733(13)$ Å) (рис. 10.3 а), однако при помощи атомов бария они связываются в слои (таблица 5.3, рис. 10.3 б, в).

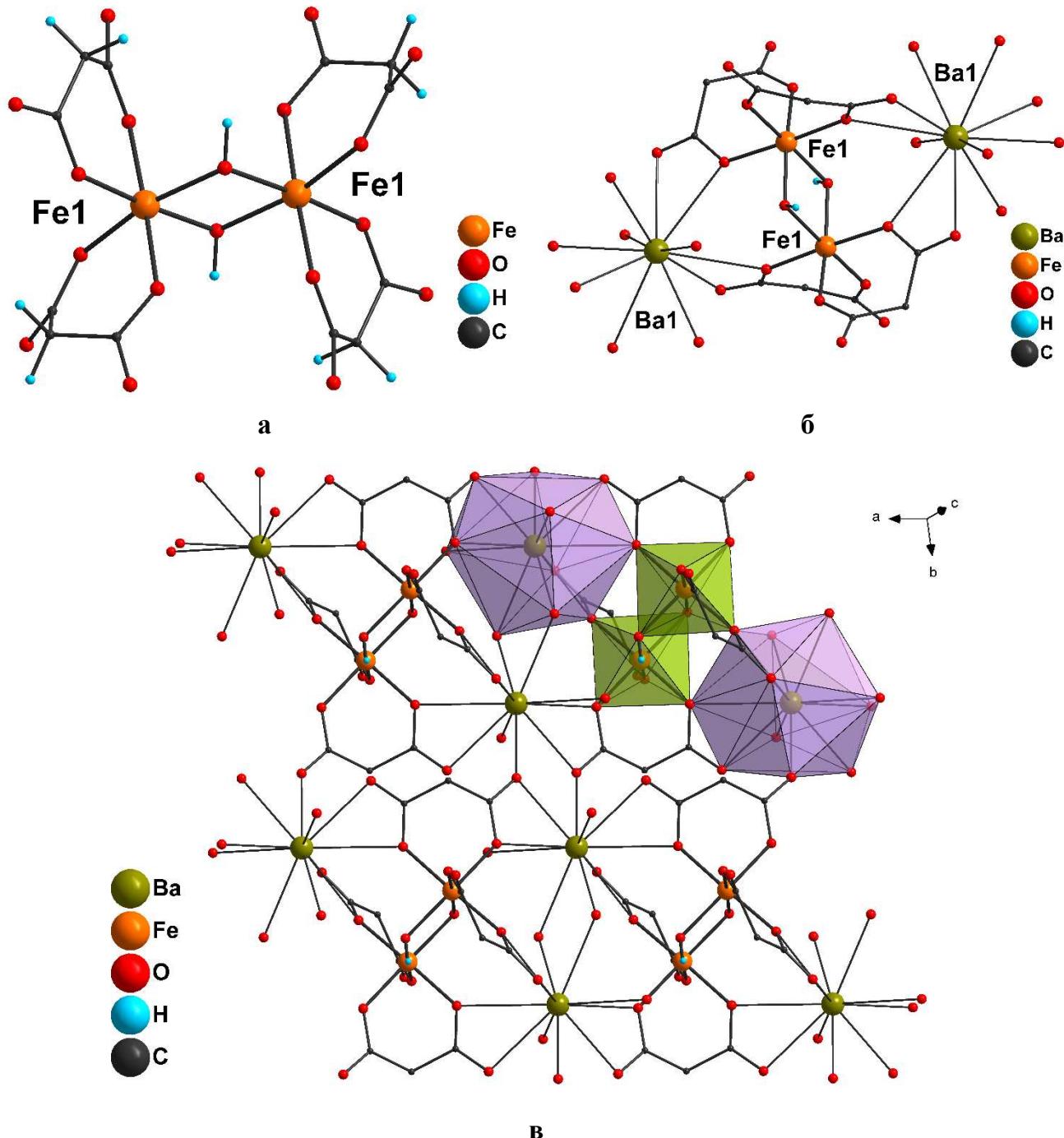


Рисунок 10.3 – Биядерный тетраанион $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Mal})_4\}^{4-}$ (а), мономерный фрагмент (б) и фрагмент слоя (в) соединения **15.2** (атомы водорода малонат-анионов и молекул воды показаны частично, сольватные молекулы воды не показаны)

Было изучено взаимодействие катионов железа(III) с малонат-анионами в присутствии катионов редкоземельных металлов (РЗМ). Так, в реакции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mal}$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ или Pr) были получены два координационных соединения 3D-полимерного строения $\{[\text{LaFe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Mal})_3] \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (16.2) и $\{[\text{Pr}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{Mal})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17.2) (схема 7.3, рис. 11.3), состав и строение которых отличаются друг от друга. Стоит отметить, что введение в реакционную смесь катионов других редкоземельных металлов (Nd , Sm – Lu) приводило к образованию известных гомометаллических малонатных комплексов РЗМ [89, 90].

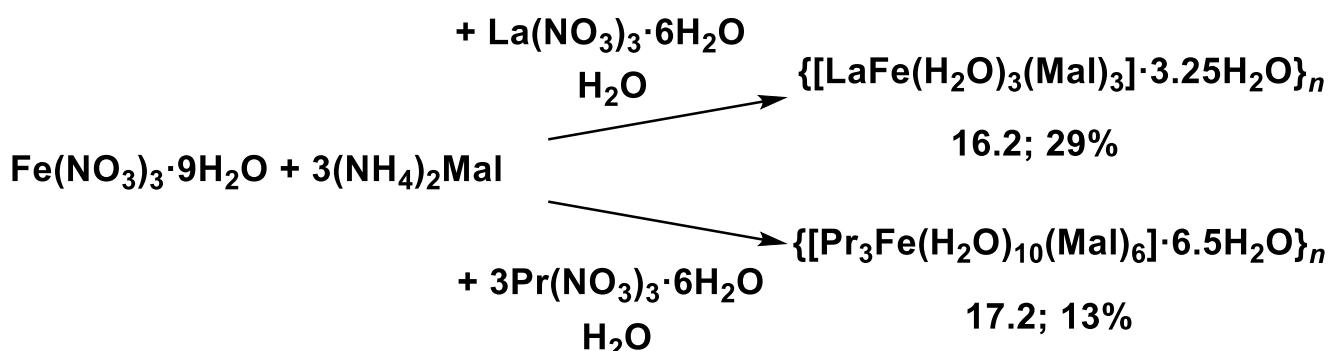


Схема 7.3 – Получение соединений 16.2 и 17.2

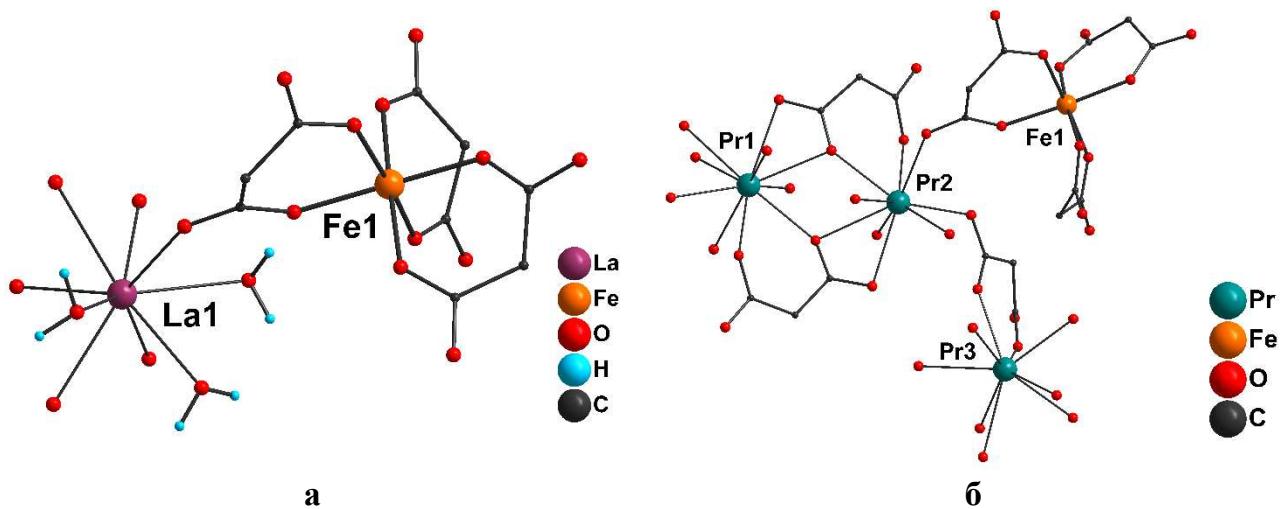


Рисунок 11.3 – Мономерные фрагменты соединений 16.2 (а) и 17.2 (б)
 (атомы водорода показаны частично)

Общей чертой **16.2** и **17.2** является наличие в их структуре трисхелатных фрагментов $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$, идентичных для соединений, описанных выше (таблица 6.3). Связывание трисхелатных фрагментов в кристалле происходит различным образом. В **16.2** фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ связаны с атомами лантана(III) через карбоксилатные группы, (рис 12.3 а) в результате чего фрагмент $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\}^{3+}$ окружен шестью

фрагментами $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ и каждый фрагмент $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ связан с шестью фрагментами $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3\}^{3+}$. В 17.2 три атома празеодима занимают три неэквивалентные позиции и образуют полимерную цепочку за счет координации хелатно-мостикового дианиона малоновой кислоты (рис. 12.3, б). Эти цепочки связаны между собой фрагментами $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ в трехмерную структуру.

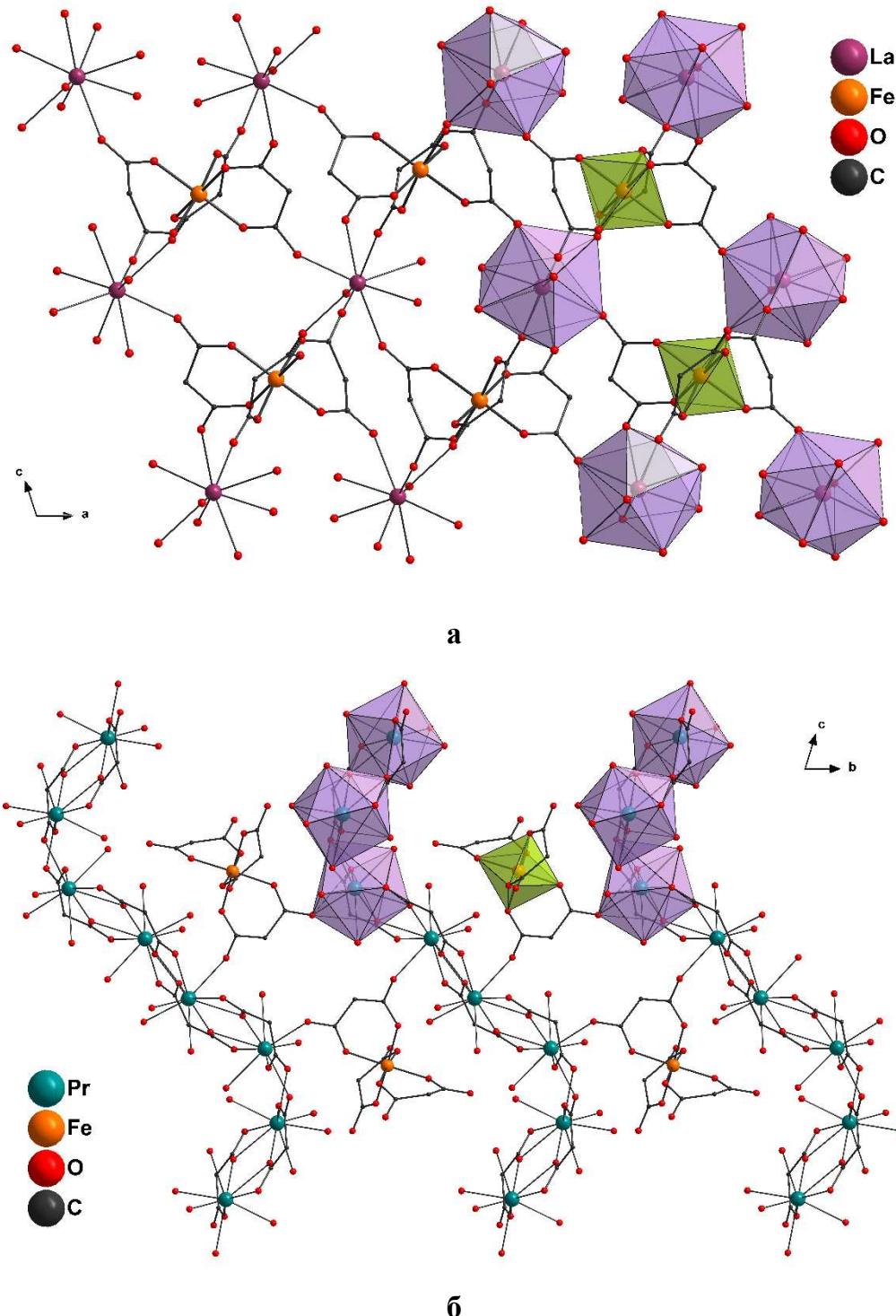
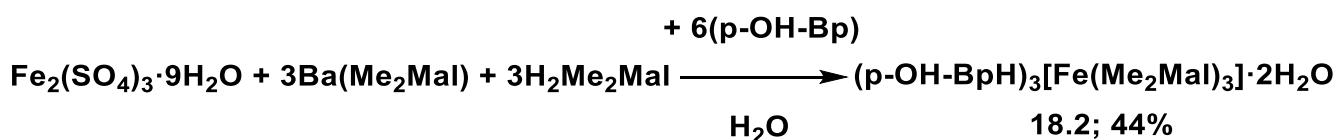


Рисунок 12.3 – Фрагменты каркасных соединений 16.2 (а) и 17.2 (б)
(атомы водорода не показаны)

Таблица 6.3 – Основные длины связей соединений 16.2 и 17.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å	
	16.2	17.2
Fe–O(Mal ²⁻)	1.9684(19) – 1.9933(19)	1.974(2) – 2.027(2)
Ln–O(H ₂ O)	2.5704(19) – 2.6177(19)	2.434(2) – 2.603(2)
Ln–O(Mal ²⁻)	2.4567(18) – 2.6489(19)	2.436(2) – 2.648(2)
Fe···Fe	8.2497(9)	8.7531(9)

Как было упомянуто ранее, взаимодействие ионов железа(III) с малонат-анионами в присутствии катионов аммония или четвертичных аммониевых оснований может приводить к образованию ионных соединений. Подобный результат был получен и при изучении взаимодействия ионов железа(III) с диметилмалонат-анионами ($\text{Me}_2\text{Mal}^{2-}$) в присутствии N-гетероциклического основания. В реакции водных растворов сульфата железа(III), диметилмалоната бария, диметилмалоновой кислоты и 4-((4,5-дигидро-3Н-пиррол-3-илиден)метилфенола (р-OH-Bp, рис. 13.3 а) в стехиометрическом соотношении 1 : 3 : 3 : 3 с последующим медленным упариванием было получено соединение (р-OH-BpH)₃[Fe(Me₂Mal)₃]·2H₂O (**18.2**) (схема 8.3).

**Схема 8.3 – Получение соединения 18.2**

В **18.2** анионы диметилмалоновой кислоты образуют с атомами железа(III) трисхелатные анионные фрагменты $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Mal})_3]^{3-}$ (Fe–O(Me₂Mal²⁻) 1.961(4) – 2.009(5) Å), строение которых идентично ранее описанным трисхелатным фрагментам с незамещенной малоновой кислотой $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ (рис. 13.3 б). В качестве катиона в ионном соединении выступает основание р-OH-BpH⁺ (рис. 13.3, а), протонированное по атому азота. Связывание катионов и анионов между собой происходит посредством водородных связей.

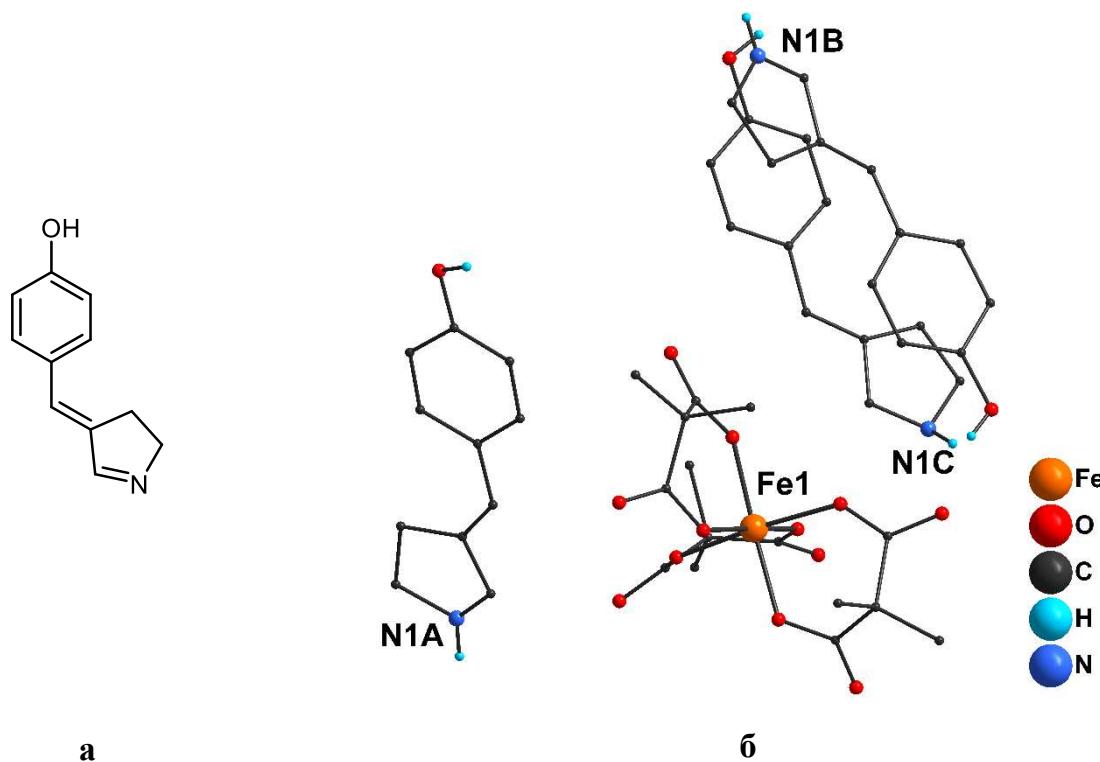


Рисунок 13.3 – Схематическое изображение соединения р-ОН-Вр (а) и строение соединения $(\text{p-OH-BpH})_3[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Mal})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 18.2 (б) (атомы водорода показаны частично, сольватные молекулы воды не показаны)

Также было изучено взаимодействие ионов железа(III) с анионами этилмалоновой кислоты (EtMal^{2-}). В результате реакции водных растворов нитрата железа(III) и этилмалоната бария (полученного при взаимодействии гидроксида бария и этилмалоновой кислоты) в стехиометрическом соотношении $\text{Fe} : \text{Ba}(\text{EtMal}) = 1 : 3$ было получено соединение 1D-полимерного строения $\{[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2(\text{EtMal})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}_n$ (19.2) (схема 9.3).

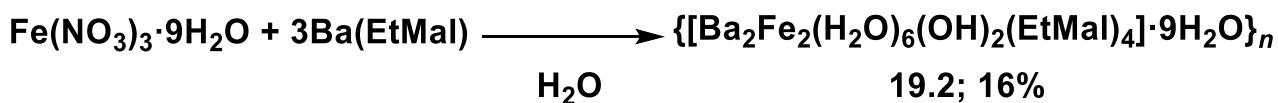


Схема 9.3 – Получение соединения 19.2

В 19.2 анионы этилмалоновой кислоты образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{EtMal})_2\}^-$, которые в свою очередь связываются в биядерные тетраанионы $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{EtMal})_4\}^{4-}$ (рис. 14.3 а), подобные по своему строению фрагментам в соединениях 14.2 и 15.2 ($d(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 3.1038(32)$ Å). Биядерные фрагменты связываются между собой парами атомов бария, образуя бесконечные цепочки (таблица 7.3, рис 14.3 б, в).

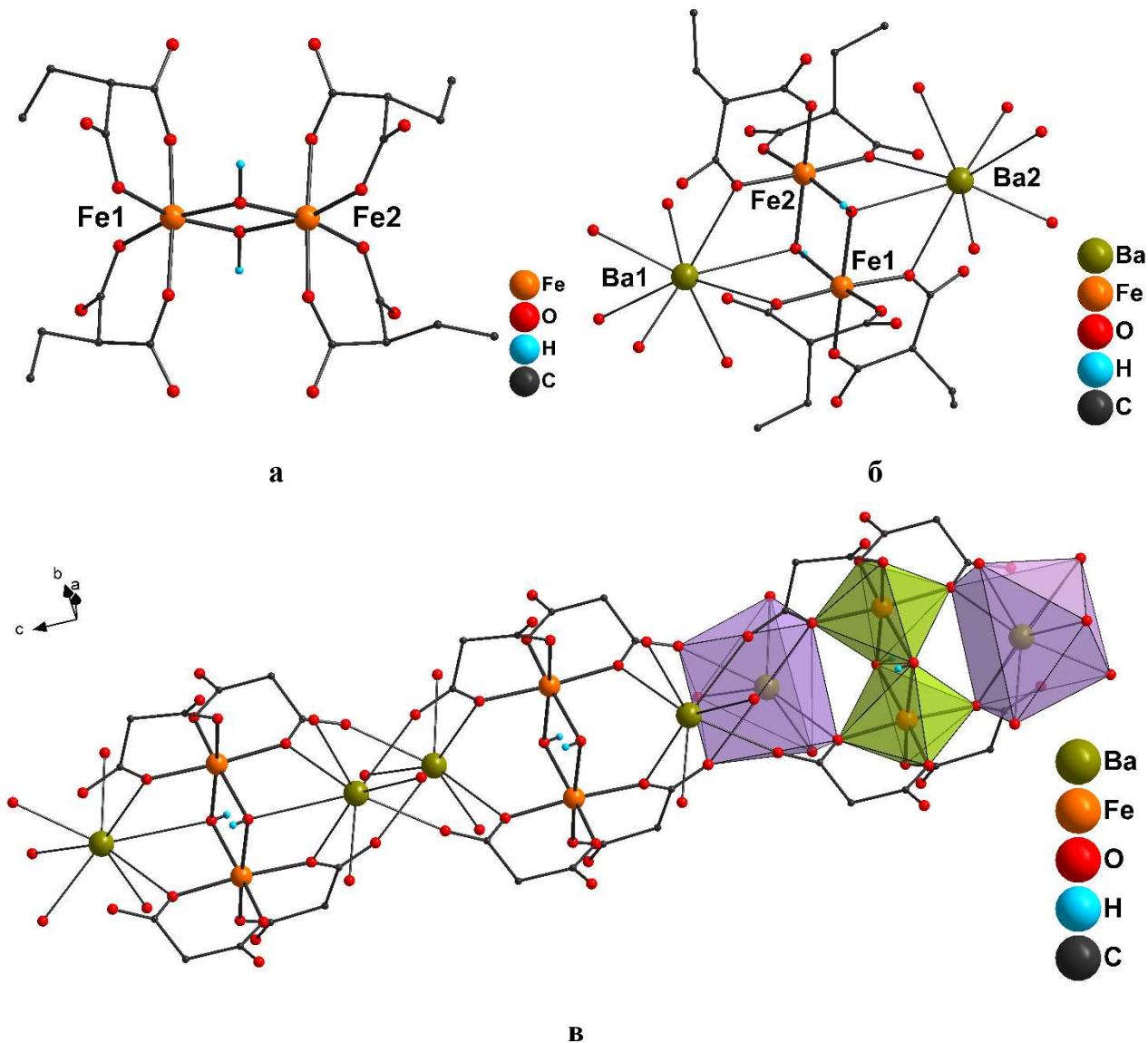


Рисунок 14.3 – Строение биядерного тетрааниона $\{Fe_2(OH)_2(EtMal)_4\}^{4-}$ (а), мономерного фрагмента (б) и фрагмента цепочки (в) 19.2 (сольватные молекулы воды и атомы водорода этилмалонат-анионов и координированных молекул воды не показаны, заместители в этилмалонат-анионах не показаны для в)

Таблица 7.3 – Основные длины связей соединения 19.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å
Fe–O(OH)	2.011(11) – 2.034(11)
Fe–O(EtMal ²⁻)	1.976(11) – 2.011(12)
M ^{II} –O(H ₂ O)	2.699(13) – 2.812(16)
M ^{II} –O(OH)	2.998(11) – 3.026(11)
M ^{II} –O(EtMal ²⁻)	2.675(13) – 2.821(11)
Fe···Fe	3.1038(32)

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

В данном разделе рассматриваются гетероби- и trimеталлические комплексы железа(III) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (cpdc^{2-}), влияние исходных соединений на состав образующихся комплексов, а также особенности их строения.

Взаимодействие водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и рубидиевой или цезиевой соли циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (полученных при взаимодействии Rb_2CO_3 или Cs_2CO_3 и H_2cpdc) в стехиометрическом соотношении $\text{Fe} : \text{M}^{\text{I}}_2(\text{cpdc}) = 1 : 3$ позволило получить изоструктурные гетеробиметаллические координационные соединения 3D-полимерного строения $[\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{cpdc})_3]_n$ (20.2) и $[\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{cpdc})_3]_n$ (21.2) (схема 10.3).

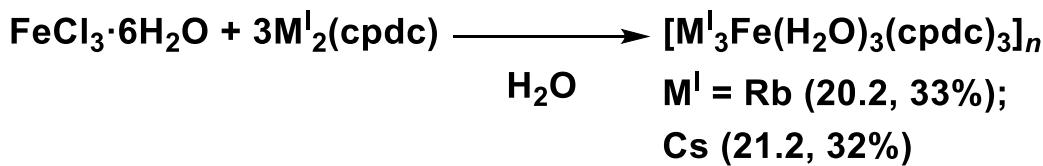


Схема 10.3 – Получение соединений 20.2 и 21.2

В обоих соединениях атомы железа(III) находятся в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, принадлежащие трем хелатно координированным анионам циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (таблица 8.3). Образованные таким образом трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$ связываются между собой при помощи атомов рубидия (20.2) или цезия (21.2) (рис. 15.3 а, б). Минимальные межатомные расстояния $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ составляют 8.2280(14) и 8.5513(8) Å, соответственно.

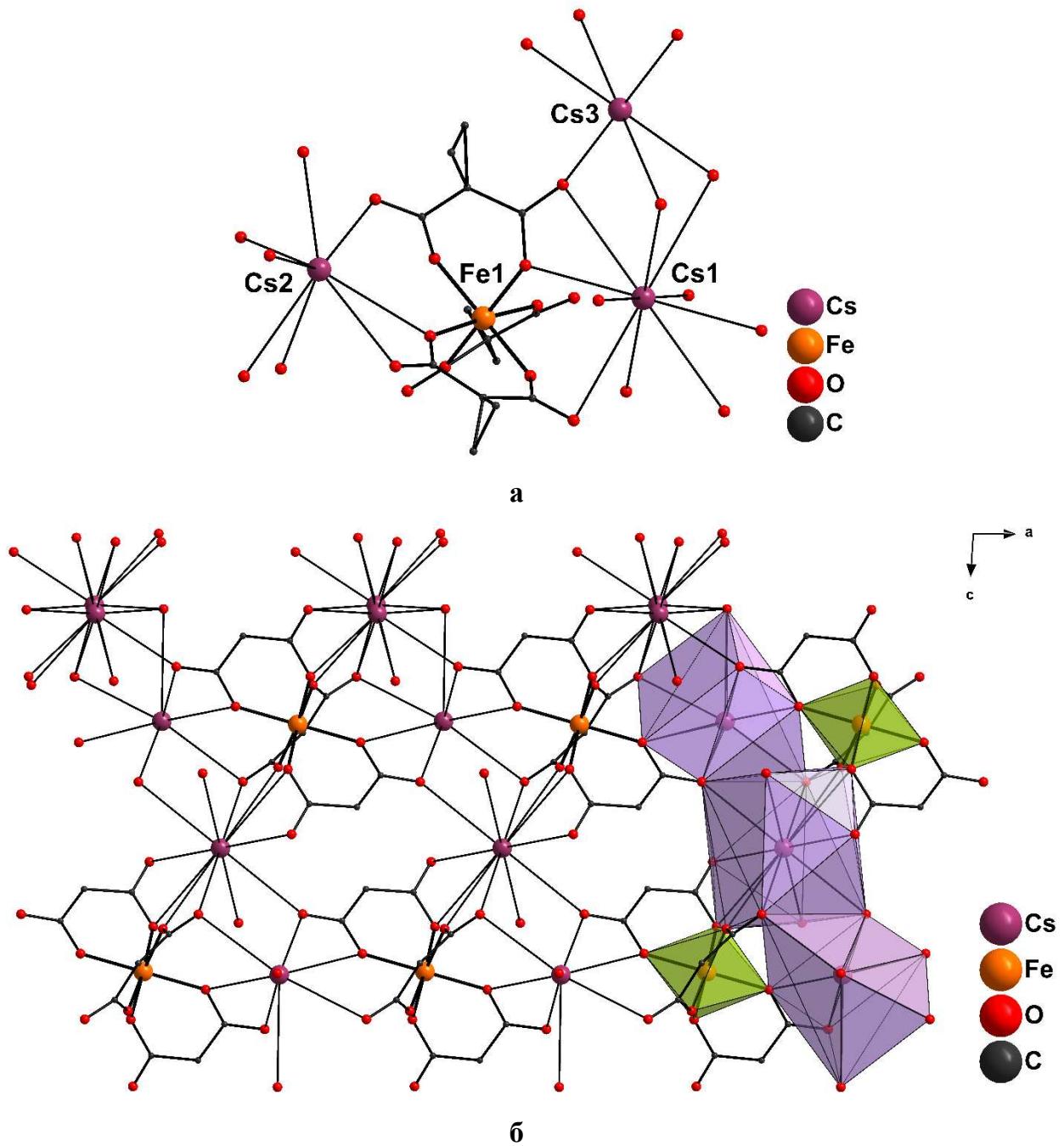


Рисунок 15.3 – Мономерный фрагмент (**а**) и фрагмент упаковки (**б**) соединения **21.2** (атомы водорода не показаны; циклопропильные заместители не показаны для **б**)

Таблица 8.3 – Основные длины связей соединений **20.2** и **21.2**

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å	
	20.2	21.2
Fe–O(cpdc ²⁻)	1.969(5) – 2.018(5)	1.971(2) – 2.000(2)
M ^I –O	2.843(6) – 3.511(6)	2.900(3) – 3.639(3)
Fe···Fe	8.2280(14)	8.5513(8)

В результате взаимодействия водных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{cpdc})$ (полученного при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2cpdc) в мольном соотношении $\text{Fe} : \text{Ca}(\text{cpdc}) = 1 : 3$ было получено соединение $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$ (22.2) (схема 11.3). В 22.2 трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$, аналогичные по строению для 20.2 и 21.2, связываются между собой при помощи атомов кальция, образуя слои (таблица 9.3; рис. 16.3 а, б). Поскольку атомы кальция и фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$ находятся в стехиометрическом соотношении 2 : 1, в слоях образуется избыточный положительный заряд, который компенсируется внешнесферным нитрат-анионом. Минимальное межатомное расстояние $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ составляет 9.0690(26) Å.

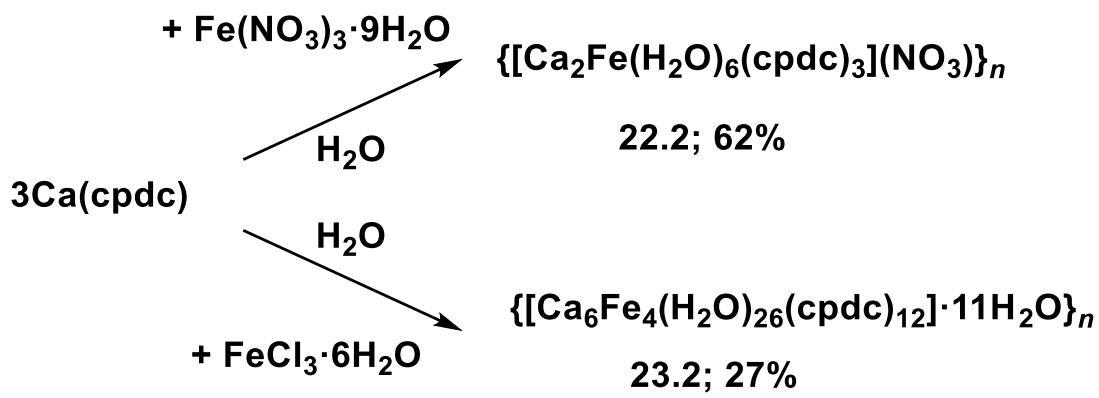


Схема 11.3 – Получение соединений 22.2 и 23.2

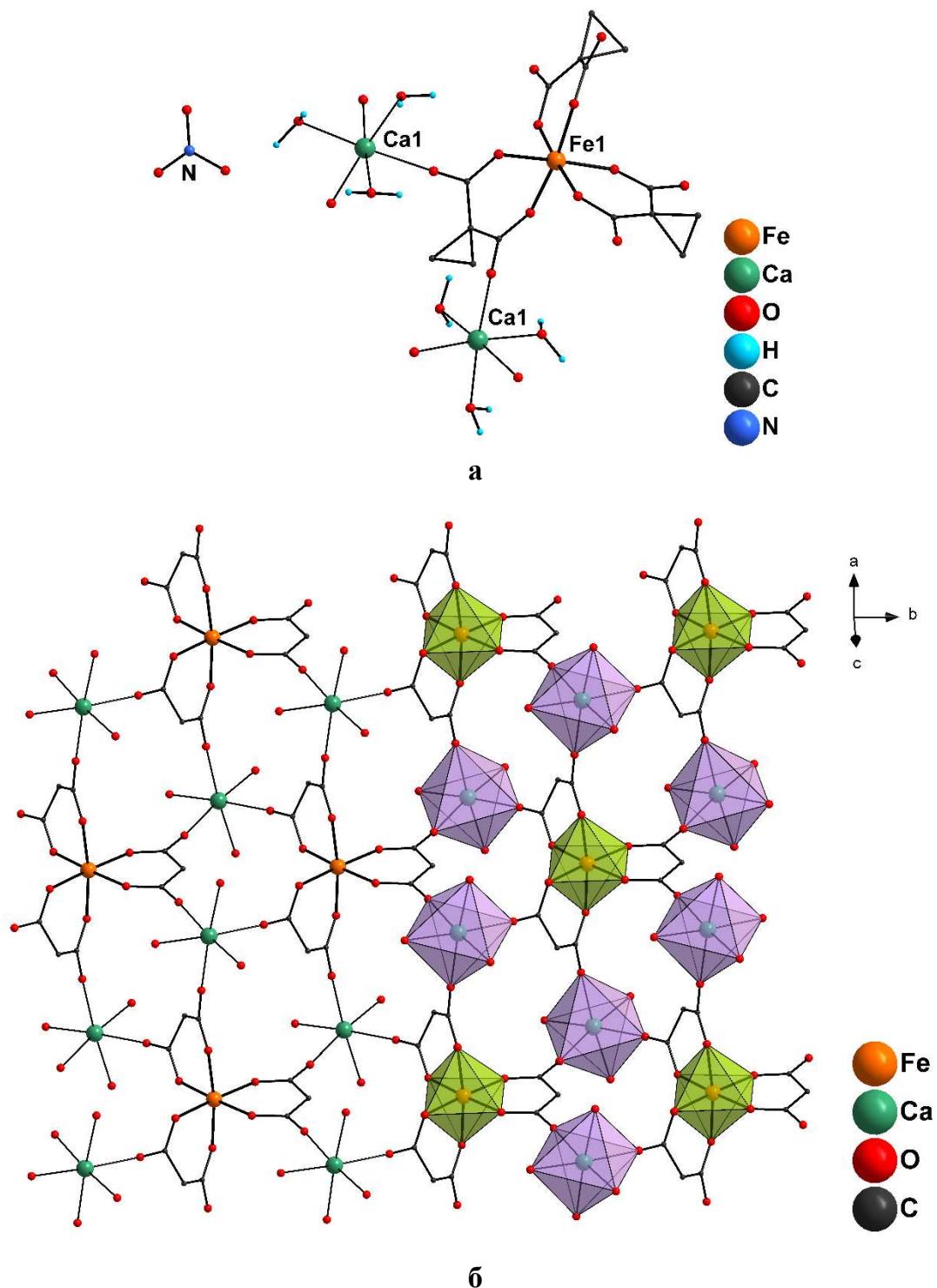


Рисунок 16.3 – Мономерный фрагмент (а) и фрагмент слоя (б) соединения 22.2 (атомы водорода показаны частично; циклопропильные заместители не показаны для б)

Таблица 9.3 – Основные длины связей соединений 22.2–24.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å		
	22.2	23.2	24.2
Fe–O(cpdc ²⁻)	1.965(7) – 1.999(5)	1.9789(15) – 1.9944(15)	1.9556(15) – 2.0039(15)
M ^{II} –O(H ₂ O)	2.344(7) – 2.377(7)	2.3790(15) – 2.5225(14)	2.6043(15) – 2.6937(16)
M ^{II} –O(cpdc ²⁻)	2.281(7) – 2.311(7)	2.2853(14) – 2.4387(14)	2.4951(15) – 2.5319(15)
Fe···Fe	9.0690(26)	8.0143(6)	8.1949(6)

Замена нитрата железа(III) на хлорид при взаимодействии с водным раствором Ca(cpdc) с сохранением условий реакции приводит к образованию отличающегося по своему строению координационного соединения $\{[Ca_6Fe_4(H_2O)_{26}(cpdc)_{12}]\cdot 11H_2O\}_n$ (23.2) (схема 11.3). В 23.2 также имеются трисхелатные фрагменты $\{Fe(cpdc)_3\}^{3-}$, однако в отличие от 22.2 они связываются с атомами кальция в соотношении Ca : {Fe(cpdc)} = 3 : 2 с образованием соединения 3D-полимерного строения (таблица 8.3, рис. 17.3 а, б). Минимальное межатомное расстояние Fe···Fe при этом составляет 8.0143(6) Å.

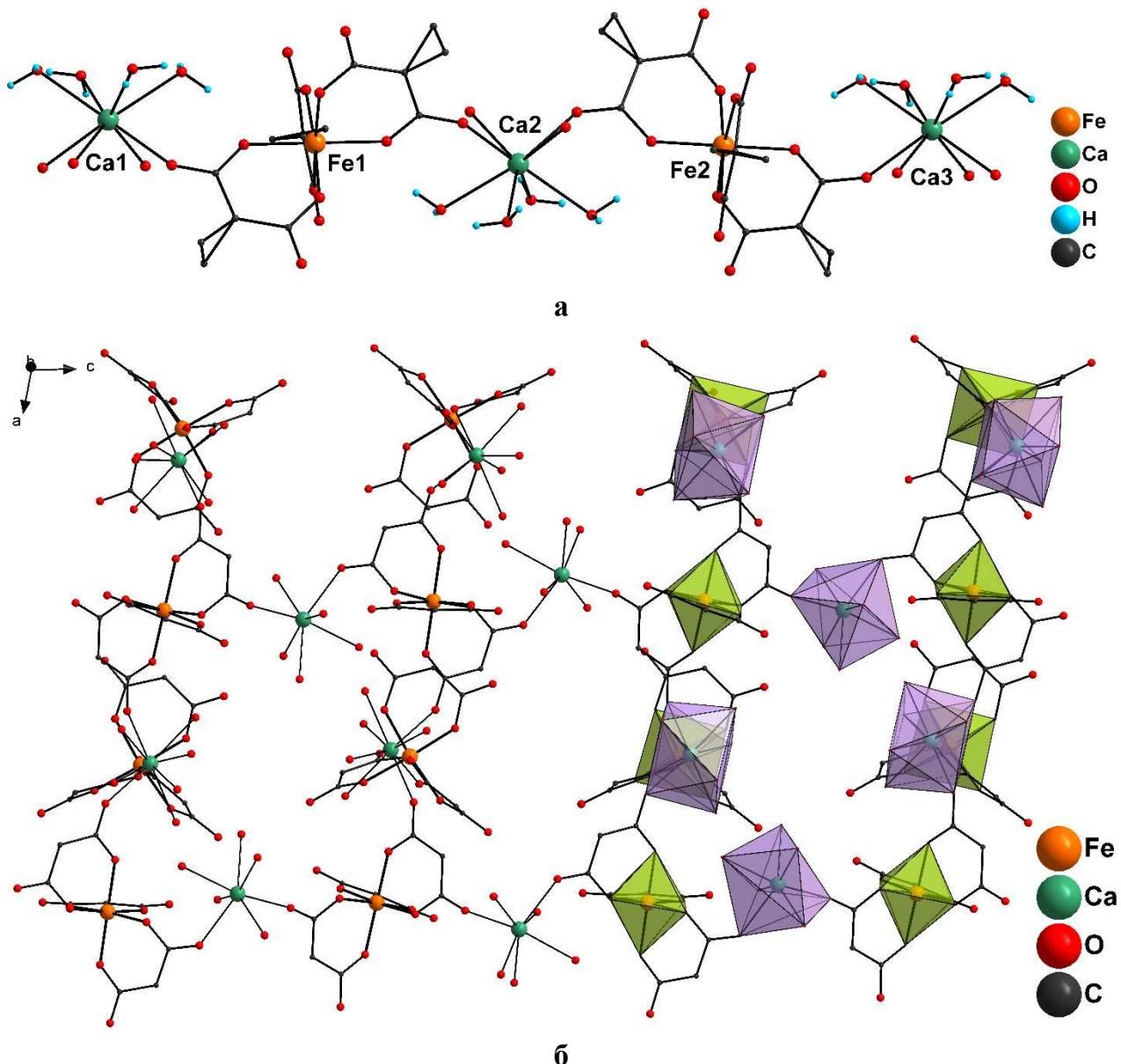


Рисунок 17.3 – Мономерный фрагмент (а) и фрагмент упаковки (б) 23.2
 (атомы водорода показаны частично; циклопропильные заместители не показаны для б)

Аналогичный результат наблюдался и при взаимодействии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{cpdc})$ (полученного при взаимодействии $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и H_2cpdc) в мольном соотношении 1 : 3 (схема 12.3). В соединении $\{[\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{cpdc})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (24.2) трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$ и атомы стронция находятся в соотношении 2 : 3 и связываются между собой с образованием соединения 3D-полимерного строения (таблица 9.3, рис. 18.3 а, б). Минимальное межатомное расстояние $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ при этом составляет 8.1949(6) Å.

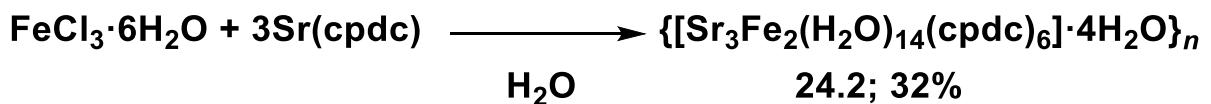
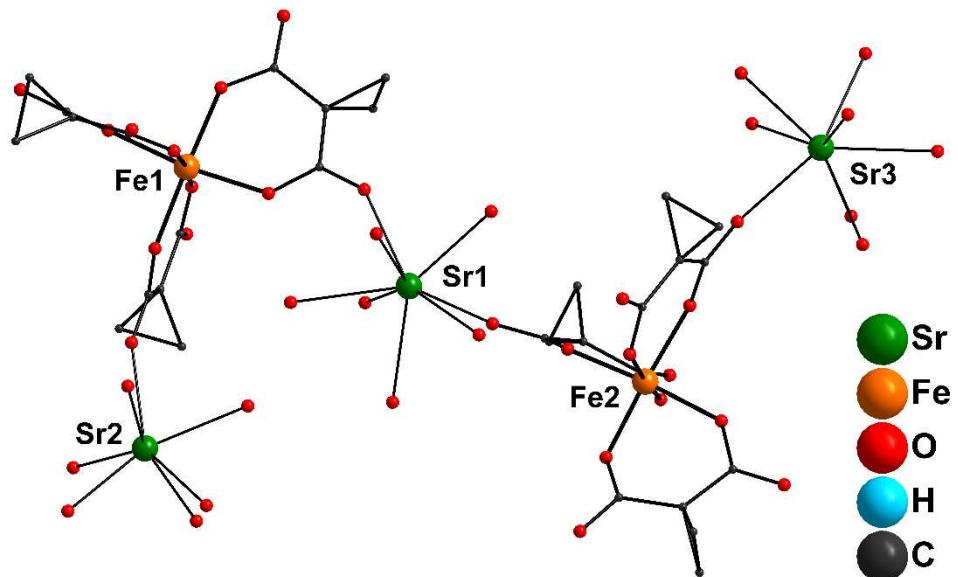
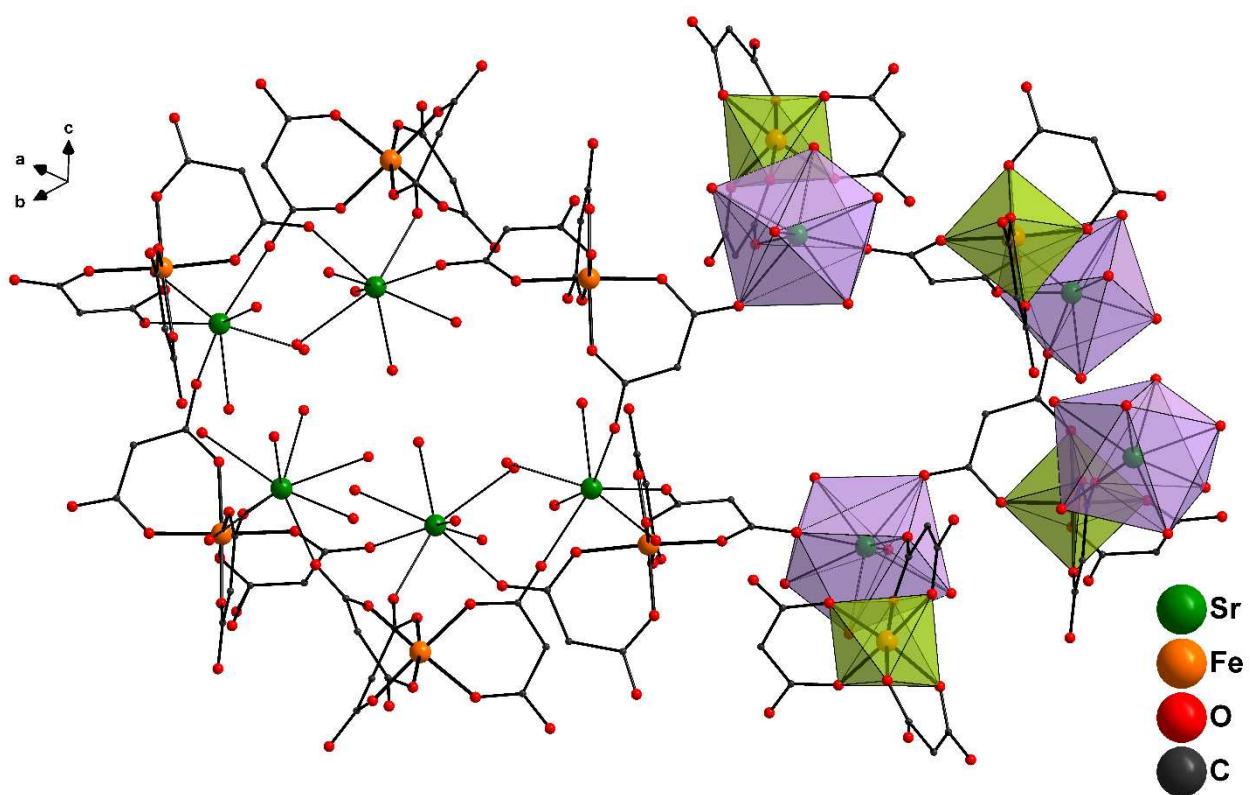


Схема 12.3 – Получение соединения 24.2



a



б

Рисунок 18.3 – Мономерный фрагмент (а) и фрагмент упаковки (б) соединения 24.2 (атомы водорода показаны частично; циклопропильные заместители не показаны для б)

Использование бариевой соли циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (полученной при взаимодействии $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и H_2cpdc) в реакции с хлоридом железа(III) в соотношении 3 : 1 приводит к образованию соединения 3D-полимерного строения, необычного для железа(III) – $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{cpdc})_5]_n$ (25.2) (схема 13.3). В 25.2 атомы железа(III) по своему координационному окружению делятся на два типа: с атомами Fe1 анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты образуют бисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_2\}^-$, а с атомами Fe2 – трисхелатные $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$. Чередующиеся фрагменты Fe1 и Fe2 связываются между собой в бесконечные цепочки ($d_{\min}(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 5.5824(2)$ Å) (рис. 19.3 а), которые в свою очередь связываются атомами бария (таблица 10.3, рис. 19.3 б).

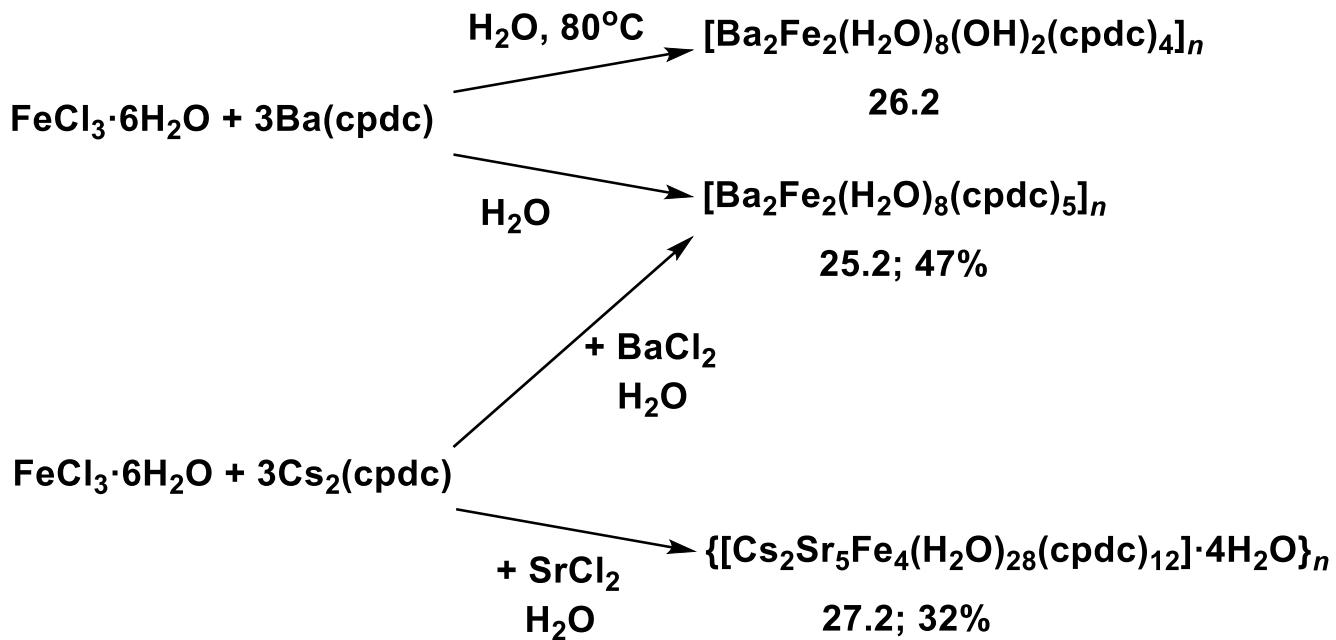


Схема 13.3 – Получение соединений 25.2–27.2

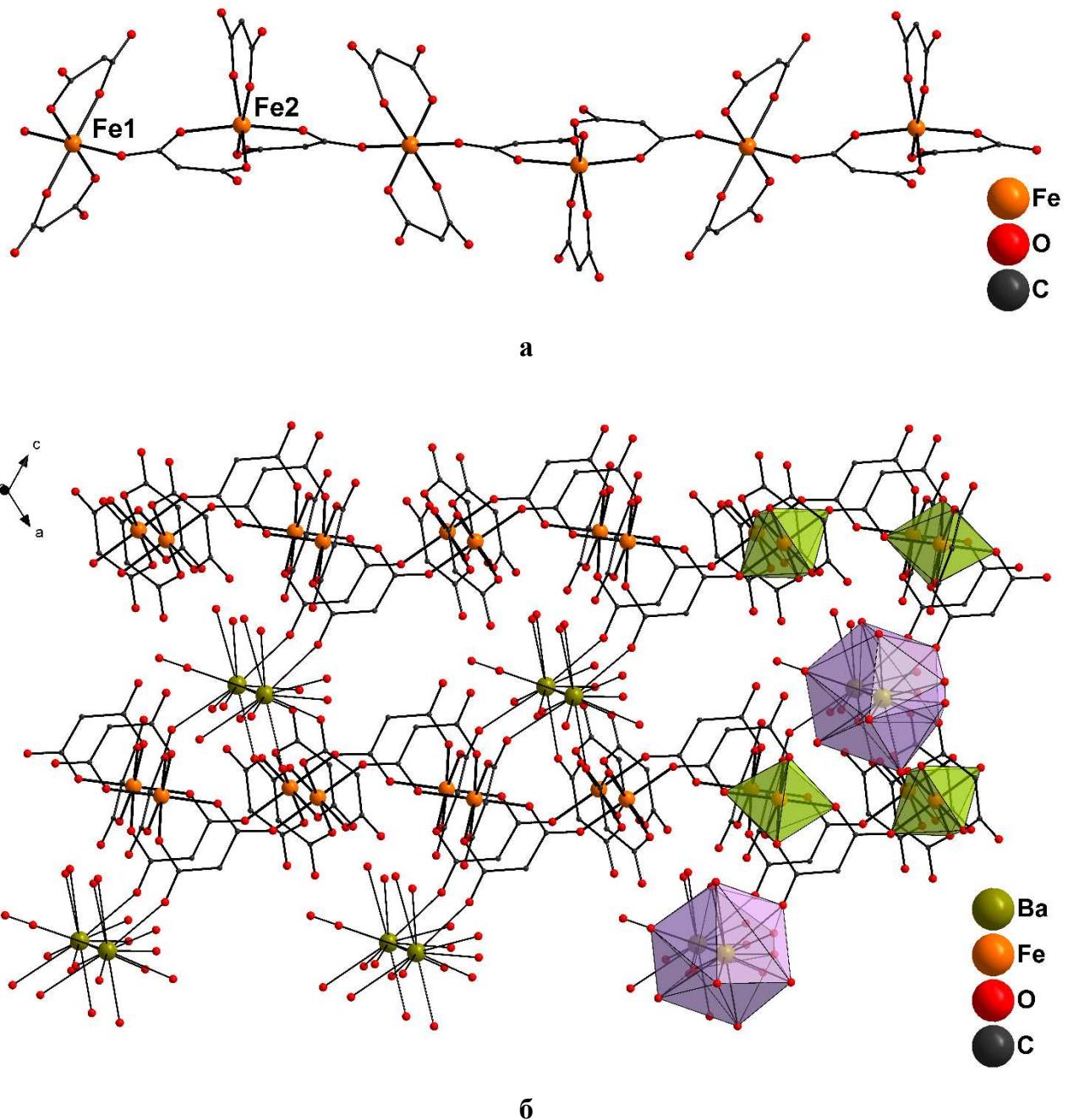


Рисунок 19.3 – Фрагмент цепочки (а) и кристаллической упаковки (б) соединения 25.2 (атомы водорода и циклопропильные заместители не показаны)

Было обнаружено, что нагрев до 80 °С реакционной смеси, содержащей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{cpdc})$, приводит к образованию **25.2** и небольшой примеси кристаллов соединения $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4]_n$ (**26.2**) (схема 13.3). В **26.2** имеются биядерные тетраанионные фрагменты $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4\}^{4-}$ (рис. 20.3 а), строение которых аналогично присутствующим в **14.2**, **15.2** и **19.2** (таблица 10.3). Биядерные фрагменты $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4\}^{4-}$ связываются между собой атомами бария, образуя соединение 1D-полимерного строения ($d_{\min}(\text{Fe}\cdots\text{Fe}) = 3.0574(16)$ Å) (рис. 20.3 б, в). Исходя из того, что

25.2 и **26.2** кристаллизуются в идентичных условиях, за исключением нагрева, можно предположить, что **26.2** образуется в результате частичного гидролиза трисхелатных фрагментов $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$ с их последующим попарным связыванием при помощи мостиковых гидроксогрупп.

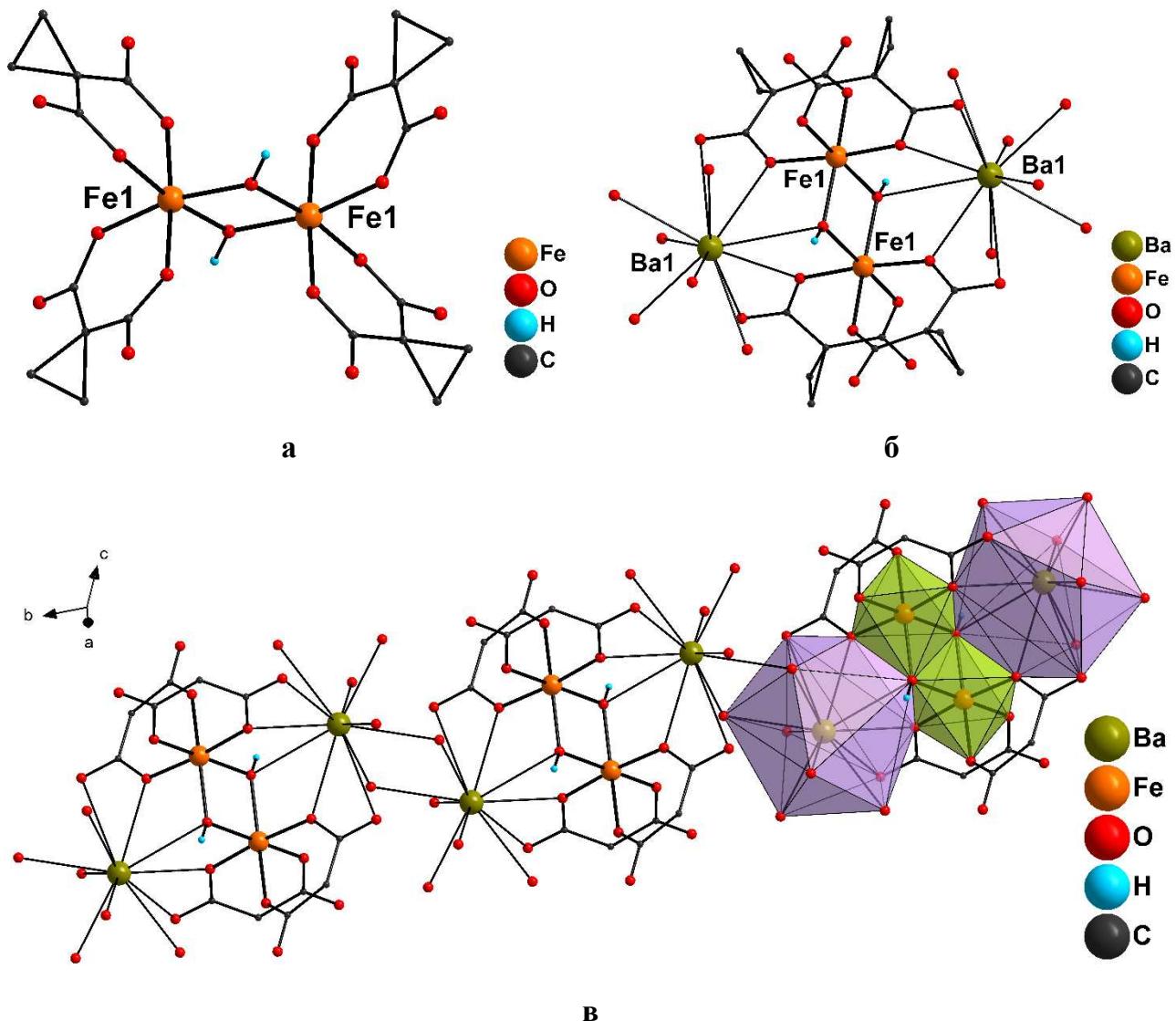


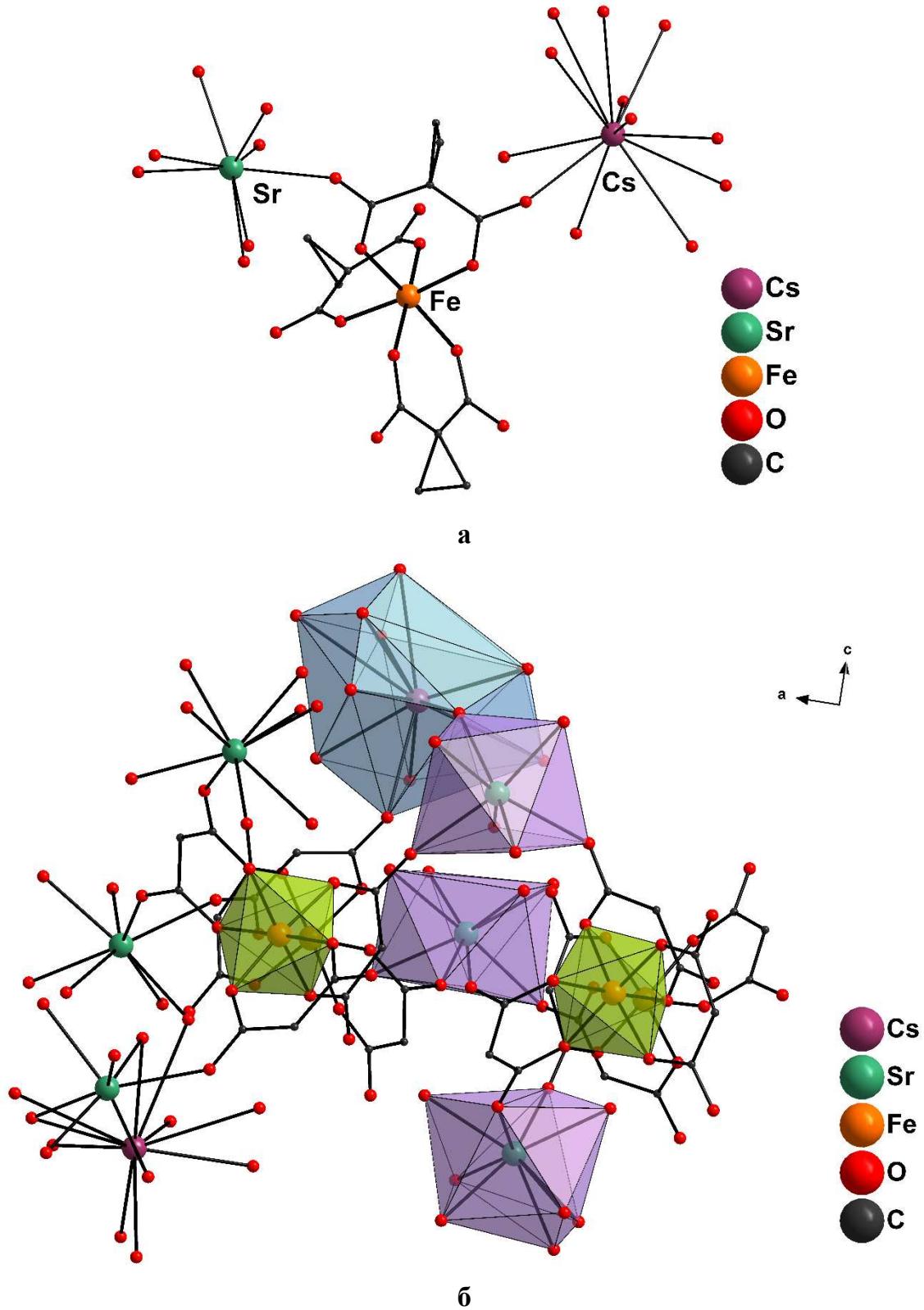
Рисунок 20.3 – Биядерный тетраанионный фрагмент $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4\}^{4-}$ (а), мономерный фрагмент (б) и фрагмент цепочки (в) **26.2** (циклогексапильные заместители, сольватные и координированные молекулы воды не показаны)

Таблица 10.3 – Основные длины связей соединений 25.2–27.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å		
	25.2	26.2	27.2
Fe–O(cpdc ²⁻)	1.9644(16) – 2.0308(16)	1.975(6) – 2.010(5)	1.972(8) – 2.017(7)
Fe–O(OH)	–	1.984(6)	–
M ^I –O(H ₂ O)	–	–	3.126(9) – 3.683(11)
M ^I –O(cpdc ²⁻)	–	–	
M ^{II} –O(OH)	–	3.188(7)	–
M ^{II} –O(H ₂ O)	2.805(2) – 3.231(2)	2.753(6) – 2.968(6)	2.474(8) – 2.813(12)
M ^{II} –O(cpdc ²⁻)	2.7426(17) – 2.8631(17)	2.827(5) – 3.284(8)	
Fe···Fe	5.5824(2)	3.0574(16)	8.0929(19)

С целью изучения возможности комбинировать атомы щелочных и щелочноземельных металлов в комплексах железа(III) с анионами замещенных малоновых кислот, было исследовано взаимодействие водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrCl_2 и $\text{Cs}_2(\text{cpdc})$ (полученного при взаимодействии Cs_2CO_3 и H_2cpdc) в мольном соотношении 1 : 1 : 3. В результате был получен гетеротриметаллический комплекс $\{[\text{Cs}_2\text{Sr}_5\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{28}(\text{cpdc})_{12}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**27.2**) (схема 13.3).

В **27.2** анионы циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты образуют с атомами железа(III) трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}^{3-}$, идентичные ранее описанным соединениям, которые связываются между собой при помощи атомов цезия и стронция в соотношении $\text{Fe} : \text{Cs} : \text{Sr} = 4 : 2 : 5$, образуя соединение 3D-полимерного строения ($d_{\min}(\text{Fe} \cdots \text{Fe}) = 8.0929(19)$ Å) (таблица 10.3, рис. 21.3). Было обнаружено, что введение в реакционную смесь хлорида бария вместо хлорида стронция (с целью получить соответствующий гетеротриметаллический комплекс) приводит к образованию соединения $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{cpdc})_5(\text{H}_2\text{O})_8]_n$ (**25.2**).



**Рисунок 21.3 – Мономерный фрагмент (а) и фрагмент упаковки (б) 27.2
(атомы водорода не показаны; циклопропильные заместители не показаны для б)**

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

В данном разделе рассматриваются гетеробиметаллические комплексы железа(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (cbdc^{2-}) и катионами щелочных и щелочноземельных металлов и исследуются особенности их строения.

Взаимодействие водных растворов нитрата железа(III) и натриевой, рубидиевой или цезиевой соли циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (полученных при взаимодействии карбонатов соответствующих щелочных металлов и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты) в стехиометрическом соотношении $\text{Fe} : \text{M}^{\text{I}}_2(\text{cbdc}) = 1 : 3$ приводит к образованию изомерных гетеробиметаллических соединений 2D-полимерного строения $[\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$ для 28.2, Rb для 29.2, Cs для 30.2) (схема 14.3). В 28.2–30.2 атомы железа(III) находятся в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода, которые принадлежат двум хелатно координированным анионам циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и двум координированным молекулам воды (таблица 11.3). Таким образом, структурообразующим звеном в 28.2–30.2 является бисхелатный фрагмент $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2\}^-$. Однако строение бисхелатного фрагмента в данных соединениях зависит от катиона, введенного в реакционную смесь: в соединении с натрием (28.2) молекулы воды координированы к атому железа(III) в *цис*-положениях (рис. 22.3 а), а в случае рубидия (29.2) и цезия (30.2) – в *транс*-положениях (рис. 22.3 б, в).

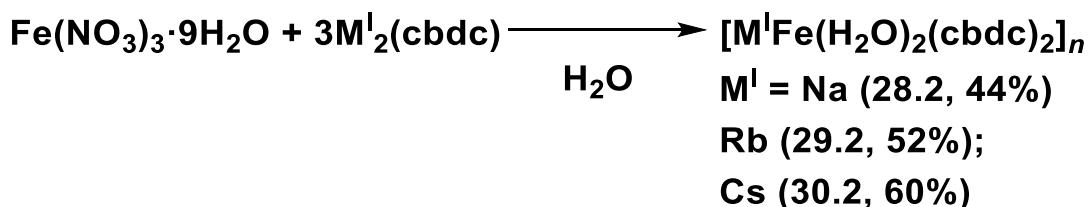


Схема 14.3 – Получение соединений 28.2–30.2

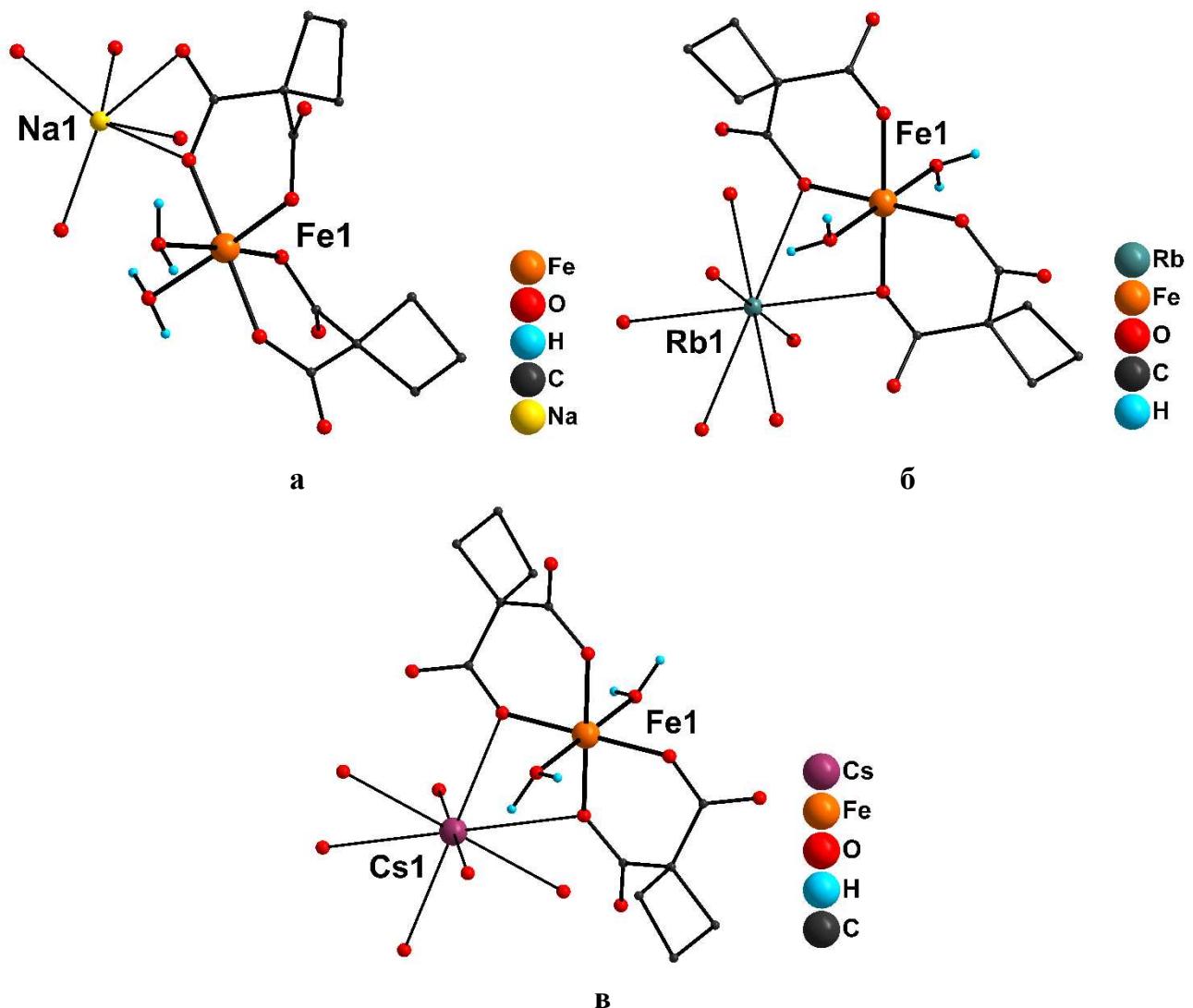


Рисунок 22.3 – Строение мономерных фрагментов 28.2 (а), 29.2 (б) и 30.2 (в)

Во всех трех случаях бисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2\}^-$ связываются между собой при помощи атомов щелочных металлов, образуя соединение 2D-полимерного строения (рис. 23.3 а, б). Минимальные межатомные расстояния $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ равны 5.9962(1), 6.0837(4) и 6.2741(10) Å, соответственно.

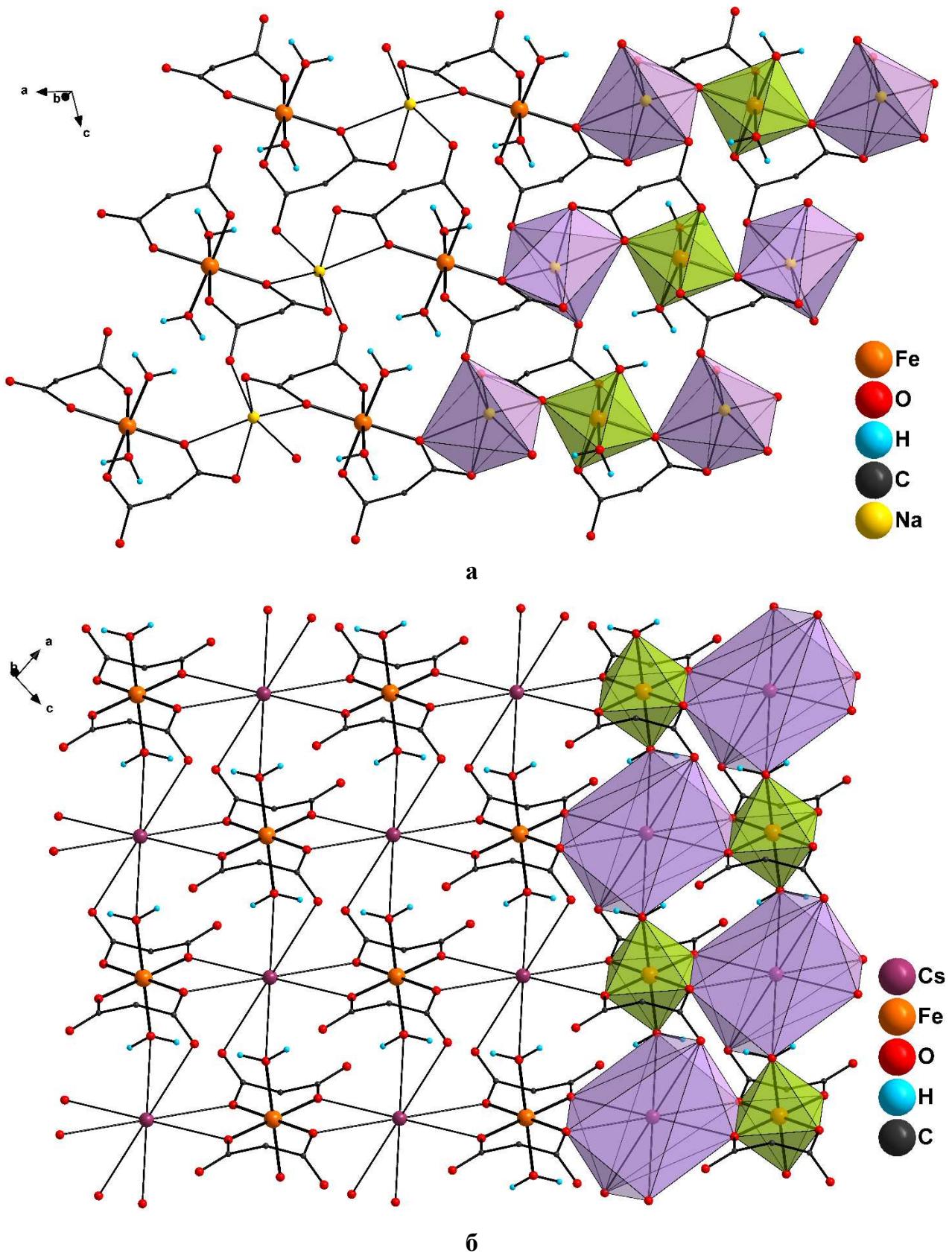
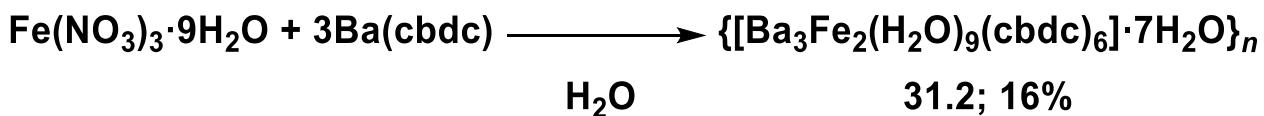


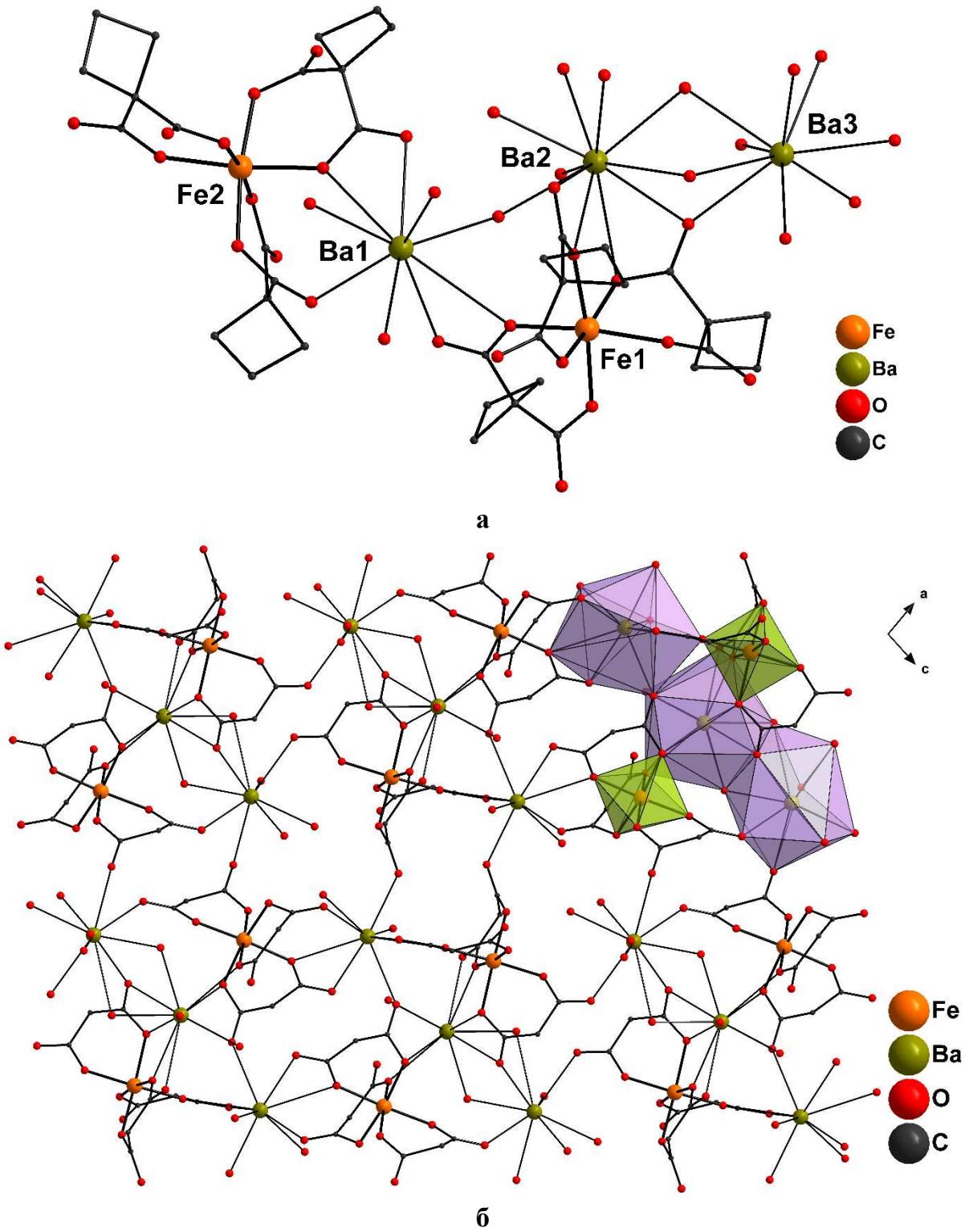
Рисунок 23.3 – Слои 28.2 (а) и 30.2 (б) (цикlobутильные заместители не показаны)

Таблица 11.3 – Основные длины связей соединений 28.2–30.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å		
	28.2	29.2	30.2
Fe–O(H ₂ O)	2.0566(10)	2.0433(12)	2.049(4)
Fe–O(cbdc ²⁻)	1.9736(10) – 1.9740(9)	1.9806(12) – 1.9847(12)	1.972(5) – 1.983(5)
M ^I –O(H ₂ O)		3.0380(12)	3.188(4)
M ^I –O(cbdc ²⁻)	2.3176(11) – 2.4606(10)	2.9812(12) – 3.2980(15)	3.085(5) – 3.512(8)
Fe···Fe	5.9962(1)	6.0837(4)	6.2741(10)

Введение в реакционную смесь ионов бария(II) вместо ионов щелочных металлов с сохранением условий реакции получения **28–30** привело к образованию гетеробиметаллического комплекса $\{[\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{cbdc})_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**31.2**) (схема 15.3). В отличие от ранее описанных соединений железа(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты, в **31.2** анионы кислоты с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cbdc})_3\}^{3-}$, которые при помощи атомов бария связываются в слоистый полимер ($d_{\min}(\text{Fe} \cdots \text{Fe}) = 7.0014(9)$ Å) (таблица 12.3, рис. 24.3 а, б).

**Схема 15.3 – Получение соединения 31.2**



**Рисунок 24.3 – Мономерный фрагмент (а) и фрагмент слоя (б) соединения 31.2
(атомы водорода не показаны)**

Таблица 12.3 – Основные длины связей соединения 31.2

Связь/расстояние	Длина связи/расстояние, Å
Fe–O(cbdc ²⁻)	1.970(3) – 2.026(3)
M ^{II} –O(H ₂ O)	2.720(4) – 3.304(4)
M ^{II} –O(cbdc ²⁻)	2.697(3) – 3.194(3)
Fe···Fe	7.0014(9)

При подведении промежуточных итогов можно отметить, что была подобрана универсальная и вместе с тем оптимальная методика синтеза координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. Взаимодействие водных растворов исходной соли железа(III) (нитрата или хлорида) и предварительно полученной соли соответствующей кислоты (в мольном соотношении $\text{Fe}^{3+} : \text{RR}'\text{Mal}^{2-} = 1 : 3$) приводит к образованию координационных соединений полимерного строения различной размерности (таблица 13.3). Для большинства полученных соединений с анионами малоновой (Mal^{2-}) и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (cpdc^{2-}) и катионами щелочных/щелочноземельных металлов характерно образование трисхелатных фрагментов $\{\text{Fe}(\text{RR}'\text{Mal})_3\}^{3-}$. Вместе с тем, были получены соединения, в которых присутствует ранее не описанный для железа(III) фрагмент $\{\text{Fe}_2(\mu-\text{OH})_2(\text{RR}'\text{Mal})_4\}^{4-}$, который может связываться между собой при помощи атомов щелочноземельных металлов с образованием соединений цепочечного или слоистого строения. Для соединений железа(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (cbdc^{2-}) и катионами щелочных металлов наблюдается образование бисхелатных фрагментов $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2\}^-$, при этом использование в синтезе натриевой соли приводит к образованию *цис*-изомера, а рубидиевой или цезиевой – *транс*-изомера.

Применение аммониевой или тетраэтиламмониевой соли малоновой кислоты приводит к образованию соединений ионного строения (0D). Вместе с тем, сочетание катионов $\text{NH}_4^+ + \text{M}^{2+}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Sr}, \text{Ba}$) приводит к образованию соединений 2D-полимерного строения, а замена катионов аммония на катионы щелочных металлов приводит к изменению размерности соединений (2D → 3D). К сожалению, не удалось подобрать условия для кристаллизации подобных соединений, сочетающих в себе катионы различной природы, с анионами циклопропан- или циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот.

Таблица 13.3 – Размерность полученных координационных соединений железа(III) и строение фрагментов

Катион / сочетание катионов	Размерность упаковки и структурообразующий фрагмент		
	Mal²⁻	cpdc²⁻	cbdc²⁻
Na ⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻ [32]	–	2D, <i>цис</i> -{Fe(H ₂ O) ₂ (cbdc) ₂ } ⁻
K ⁺	–	–	–
Rb ⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	3D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻	2D, <i>транс</i> -{Fe(H ₂ O) ₂ (cbdc) ₂ } ⁻
Cs ⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	3D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻	2D, <i>транс</i> -{Fe(H ₂ O) ₂ (cbdc) ₂ } ⁻
Ca ²⁺	–	2D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻ (из Fe(NO ₃) ₃) 3D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻ (из FeCl ₃)	–
Sr ²⁺	1D, {Fe ₂ (OH) ₂ (Mal) ₄ } ⁴⁻	3D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻	–
Ba ²⁺	2D, {Fe ₂ (OH) ₂ (Mal) ₄ } ⁴⁻	3D, {Fe(cpdc) ₂ } ⁻ и {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻ при комнатной температуре; 1D, {Fe ₂ (OH) ₂ (cpdc) ₄ } ⁴⁻ при нагревании	2D, {Fe(cbdc) ₃ } ³⁻
NH ₄ ⁺	0D, [Fe(Mal) ₃] ³⁻	–	–
NH ₄ ⁺ + Sr ²⁺	2D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
NH ₄ ⁺ + Ba ²⁺	2D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
Na ⁺ + Sr ²⁺	–	–	–
Na ⁺ + Ba ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻ [32]	–	–
K ⁺ + Sr ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
K ⁺ + Ba ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
Rb ⁺ + Sr ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
Rb ⁺ + Ba ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
Cs ⁺ + Sr ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	3D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻	–
Cs ⁺ + Ba ²⁺	3D, {Fe(Mal) ₃ } ³⁻	–	–
Et ₄ N ⁺	0D, [Fe(H ₂ O) ₂ (Mal) ₂] ⁻	–	–
[Cu(bipy) ₂ Cl] ⁺	0D, [Fe(H ₂ O) ₂ (Mal) ₂] ⁻	–	–

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

С целью изучения влияния геометрии координационного окружения ионов железа(III) и взаимного расположения парамагнитных центров в кристаллической решетке на магнитное поведение выделенных соединений были проведены измерения магнитной восприимчивости образцов в статическом (в диапазоне температур 300–2 К) и динамическом режиме.

Для соединения $\{[\text{RbSrFe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{Mal})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**10.2**), значение χT при 300 К составляет $4.49 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что согласуется со значением χT для магнитно-изолированного иона железа(III) [91] (${}^6\text{A}_{1g}$, $S = 5/2$, $g = 2$, $\chi T_{\text{теор}} = 4.44 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) (рис. 25.3). При понижении температуры до 25 К значение χT практически не меняется, дальнейшее охлаждение сопровождается снижением значения до $4.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (рис. 15.3). Аппроксимация экспериментальных данных с использованием программы PHI [92] позволила определить значения g -фактора (2.031), параметра межмолекулярного обмена zJ (-0.004 см^{-1}) и аксиального параметра магнитной анизотропии D (-0.06 см^{-1}). Рассчитанные квантово-химическими методами значения $g_{\text{iso}} = 2.002$ и $D = -0.074 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуются с результатами, полученными из анализа экспериментальных данных. Измерения динамической магнитной восприимчивости показали отсутствие медленной магнитной релаксации для этого соединения.

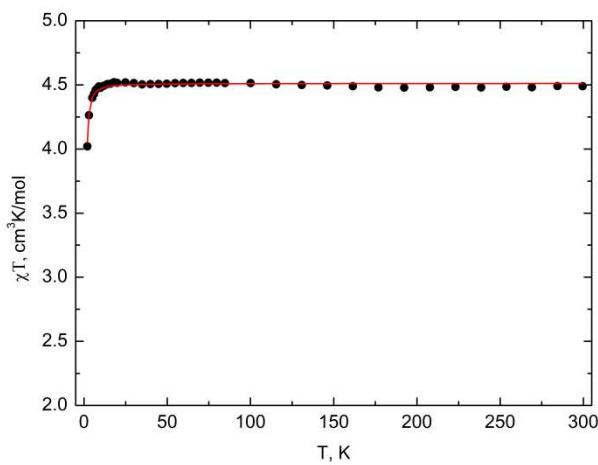


Рисунок 25.3 – Температурная зависимость $\chi T(T)$ соединения **10.2** в магнитном поле 5000 Э. Сплошная красная линия – теоретическая кривая [92]

Для соединения $\{[\text{LaFe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Mal})_3]\cdot3.25\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16.2**) значение χT при 300 К составляет $4.55 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, близкое к теоретическому для магнитно-изолированного

иона железа(III). При понижении температуры значение χT практически не меняется вплоть до 25 К, затем наблюдается снижение до $3.63 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (рис. 26.3). В результате анализа экспериментальных данных с использованием программы PHI наилучшая аппроксимация была достигнута при $g_{\text{iso}} = 2.042$, $D = -0.085 \text{ см}^{-1}$ и $zJ = -0.013 \text{ см}^{-1}$. В результате квантово-химических расчетов были получены значения $g_{\text{iso}} = 2.002$ и $D = -0.054 \text{ см}^{-1}$, что также хорошо согласуется с результатами аппроксимации.

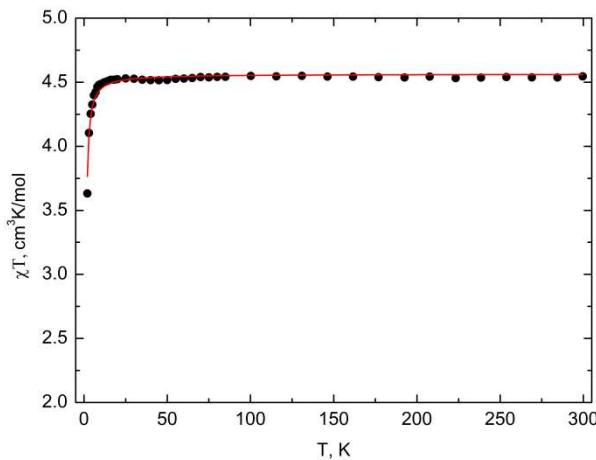


Рисунок 26.3 – Температурная зависимость $\chi T(T)$ соединения 16.2 в магнитном поле 5000 Э. Сплошная красная линия – теоретическая кривая [92]

По результатам измерений динамической магнитной восприимчивости обнаружено, что соединение 16.2 проявляет медленную релаксацию намагниченности в магнитном поле 5000 Э (рис. 27.3 б, г) [93]. Наилучшая аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ была выполнена с учетом суммы механизмов Рамана и квантового туннелирования намагниченности (КТН) со следующими параметрами: $C_{\text{Raman}} = 55.4 \text{ K}^{-3.5} \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_{\text{QTM}}^{-1} = 22163 \text{ с}^{-1}$ (формула 1, рис. 27.3 д).

$$\tau_0^{-1} = C_{\text{Raman}} T^n + \tau_{\text{QTM}}^{-1} \quad (1)$$

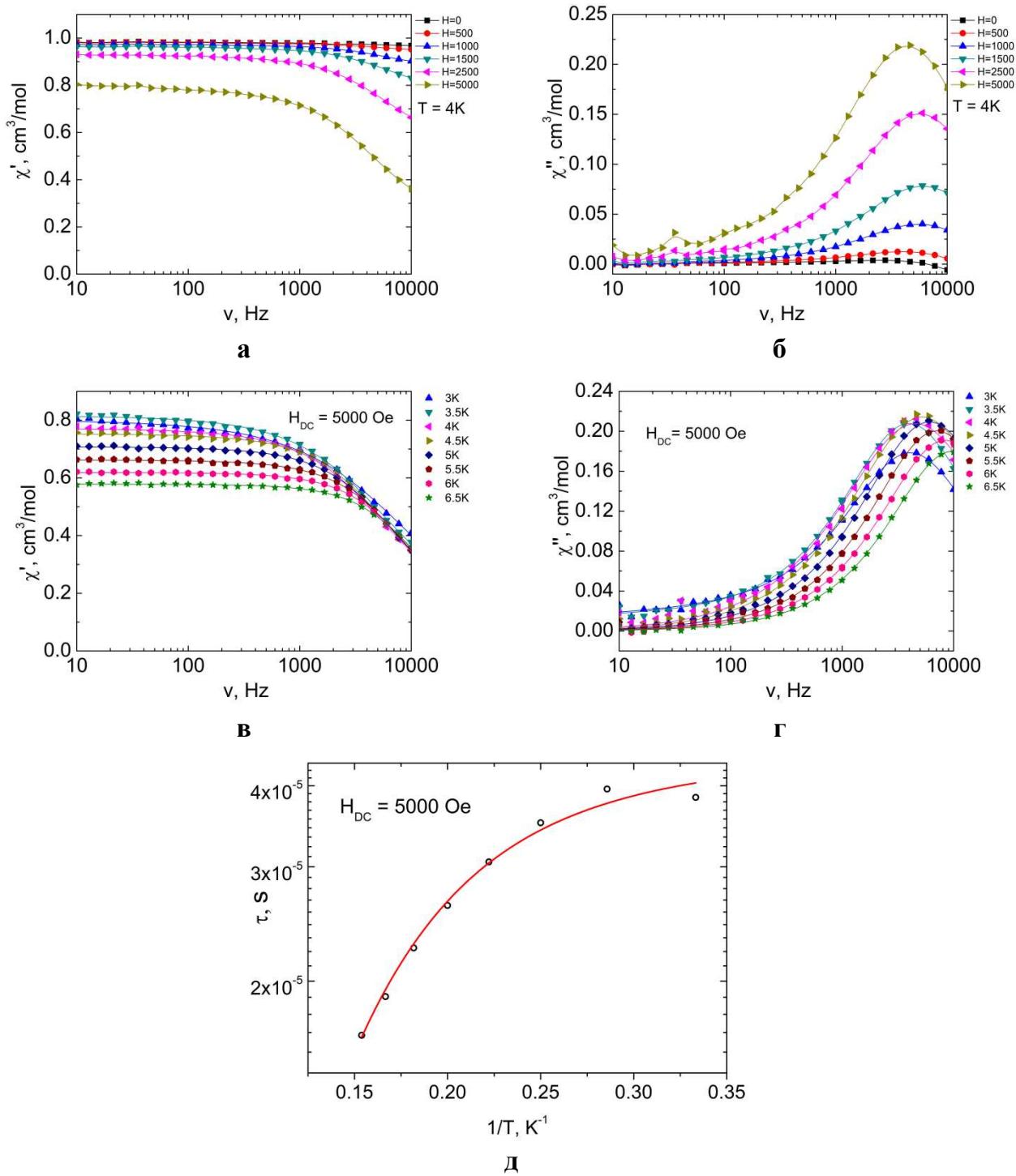


Рисунок 27.3 – Частотные зависимости реальной (χ') и мнимой (χ'') компоненты динамической магнитной восприимчивости в различных полях (а, б) и при разных температурах (в, г); зависимость времени релаксации от обратной температуры (д) для соединения 16.2

Для соединения $\{[\text{Pr}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{Mal})_6]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (17.2) наблюдаемое значение χT при 300 К соответствует $9.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, и близко сумме теоретических значений

($9.24 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для трех магнитно-изолированных ионов празеодима(III) (${}^3\text{H}_4$, $S = 1$, $g = 4/5$, $\chi T_{\text{теор}} = 1.60 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) и железа(III). Понижение температуры сопровождается монотонным уменьшением χT до $4.24 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (рис. 28.3), что может быть обусловлено спин-орбитальными взаимодействиями для ионов празеодима(III) и/или обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами. В результате квантово-химических расчетов для иона Fe^{3+} получены следующие значения параметров $g_{\text{iso}} = 2.002$ и $D = -0.076 \text{ см}^{-1}$.

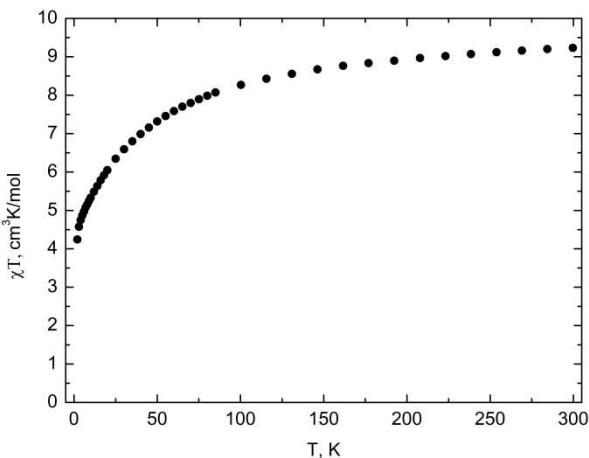


Рисунок 28.3 – Температурная зависимость $\chi T(T)$ соединения 17.2 в магнитном поле 5000 Э

Для 17.2 измерения динамической магнитной восприимчивости показали наличие медленной релаксации намагниченности в магнитном поле 2500 Э (рис. 29.3 б, г). Наилучшая аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ выполнена с использованием механизмов Рамана и КТН: $C_{\text{Raman}} = 2 \text{ K}^{-7} \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau^{-1}_{\text{QTM}} = 8502 \text{ с}^{-1}$ (формула 1, рис. 29.3 д). Источником магнитной релаксации может быть как катион железа(III), так и катионы празеодима(III), но в литературе не было найдено информации о молекулярных магнитных материалах на основе трехвалентного празеодима.

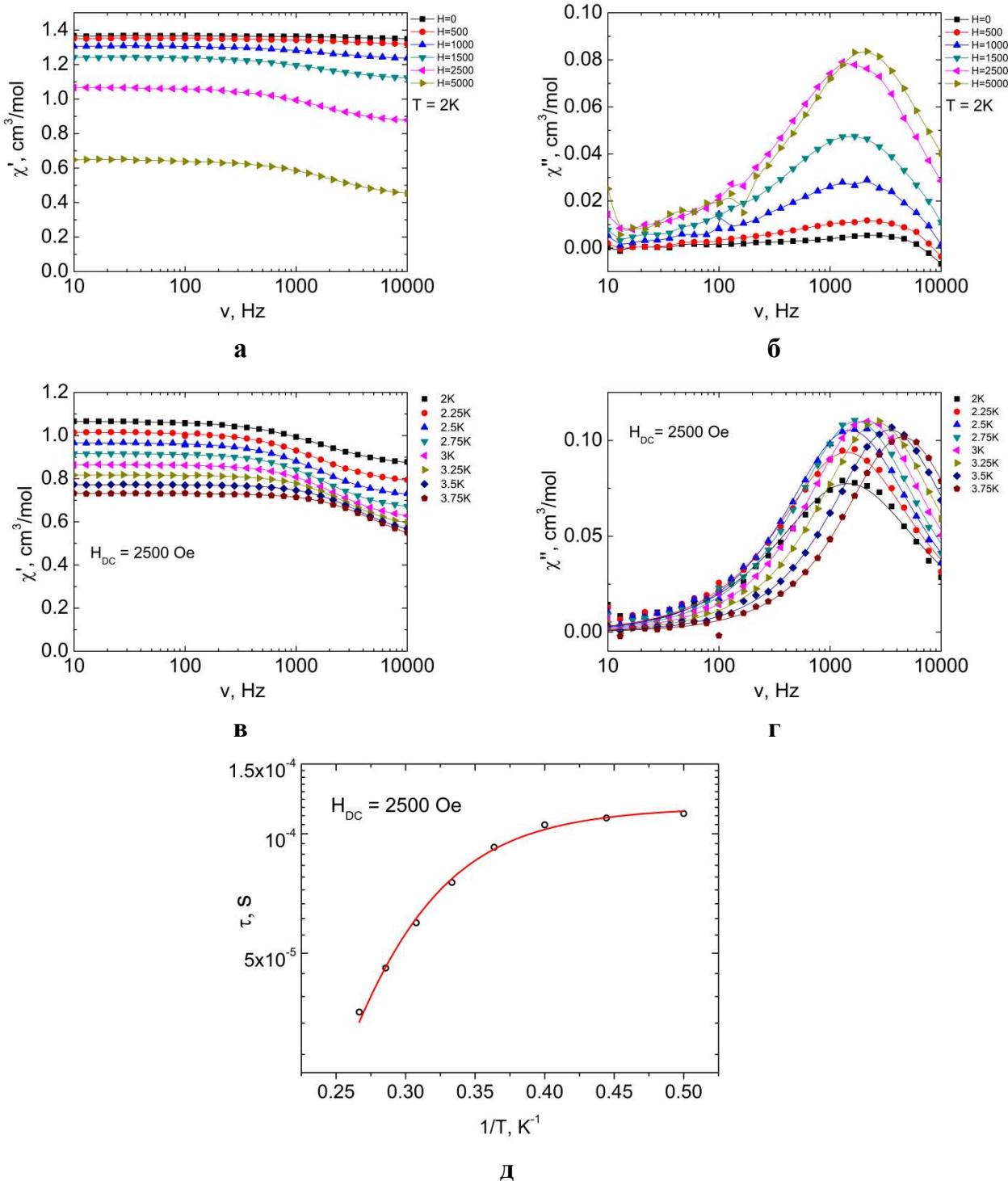


Рисунок 29.3 – Частотные зависимости реальной (χ') и мнимой (χ'') компоненты динамической магнитной восприимчивости в различных полях (а, б) и при разных температурах (в, г); зависимость времени релаксации от обратной температуры (д) для соединения 17.2

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

Значение χT для соединения $\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$ (22.2) при 300 К составляет $4.49 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что близко к теоретическому значению для магнитно-изолированного иона железа(III). При понижении температуры значение χT практически неизменно плоть до 8 К, далее наблюдается снижение значения χT до $4.15 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (рис. 30.3). Аппроксимация экспериментальной зависимости при помощи программы PHI позволила определить значение g-фактора ($g_{iso} = 2.036$), аксиального параметра магнитной анизотропии ($D = 0.018 \text{ см}^{-1}$) и межмолекулярного обмена ($zJ = -0.002 \text{ см}^{-1}$). В результате квантово-химических расчетов были получены значения $g_{iso} = 2.002$ и $D = -0.047 \text{ см}^{-1}$.

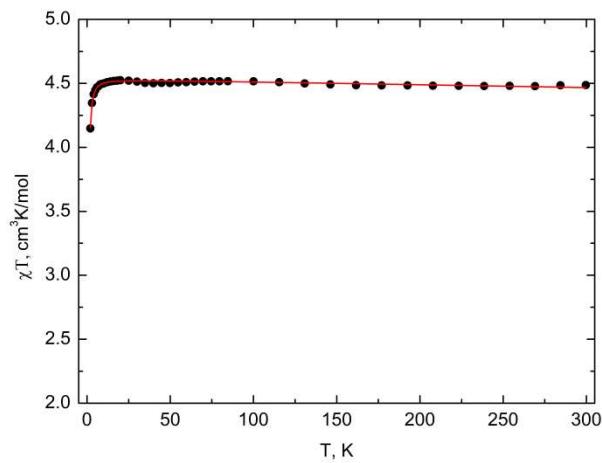


Рисунок 30.3 – Температурная зависимость $\chi T(T)$ соединения 22.2 в магнитном поле 5000 Э. Сплошная красная линия – теоретическая кривая [92]

В результате исследований динамической магнитной восприимчивости для соединения 22.2 выявлено наличие медленной магнитной релаксации в магнитном поле 2500 Э (рис. 31.3 а, б). Наилучшая аппроксимация зависимости $\tau (1/T)$ была проведена с использованием механизма Рамана ($C_{Raman} = 405 \text{ K}^{-2.73} \cdot \text{с}^{-1}$, формула 2, рис. 31.3 в).

$$\tau_0^{-1} = C_{Raman} T^n \quad (2)$$

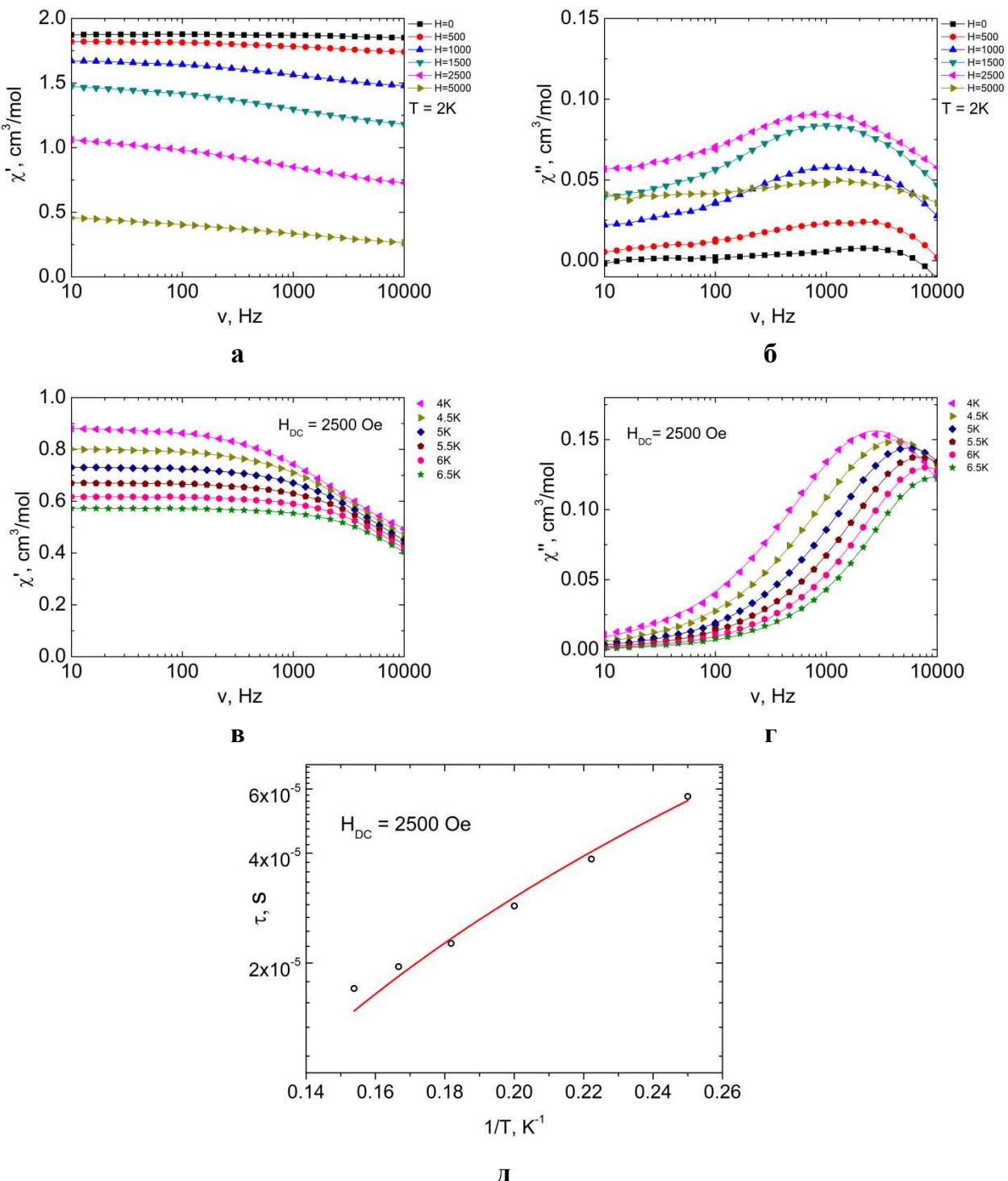


Рисунок 31.3 – Частотные зависимости реальной (χ') и мнимой (χ'') компоненты динамической магнитной восприимчивости в различных полях (а, б) и при разных температурах (в, г); зависимость времени релаксации от обратной температуры (д) соединения 22.2

Для соединения $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{cpdc})_5]_n$ (25.2) значение χT при 300 К составляет $8.77 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что немного ниже рассчитанной суммы для двух магнитно-изолированных ионов железа(III) ($8.88 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). Понижение температуры приводит

к монотонному снижению χT во всем температурном интервале 300–40 К до $8.10 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, и дальнейшему падению до $1.82 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (рис. 32.3). Подобный ход зависимости $\chi T(T)$ может свидетельствовать о наличии антиферромагнитных взаимодействий в цепочках $-\{\text{Fe}(\text{cpdc})_2\}-\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}-$, реализуемых через мостиковые карбоксилатные группы. Аппроксимация экспериментальных данных в программе PHI с использованием формализма спин-Гамильтониана (формула 3) позволила определить значения g -факторов, аксиального параметра магнитной анизотропии (D) и параметра внутримолекулярного обмена $\text{Fe}_1 \cdots \text{Fe}_2$ ($J_{\text{Fe}_1 \cdots \text{Fe}_2}$). Полученные значения хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов (таблица 14.3). По данным измерений динамической магнитной восприимчивости, медленная релаксация намагниченности для соединения 25.2 не наблюдается.

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

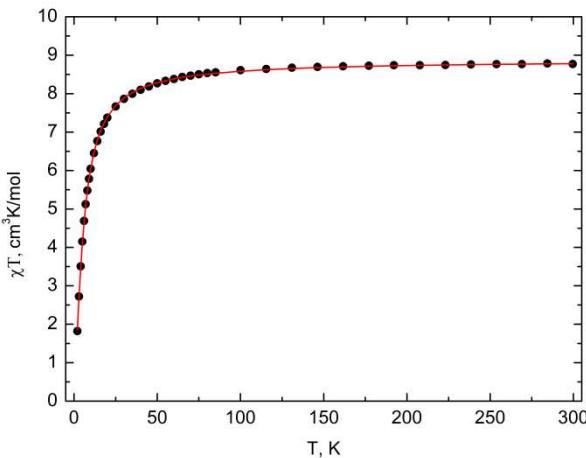


Рисунок 32.3 – Температурная зависимость χT соединения 25.2 в магнитном поле 5000 Э. Сплошная красная линия – теоретическая кривая [92]

Таблица 14.3 – Результаты аппроксимации зависимости χT с использованием программы PHI и квантово-химических расчетов для соединения 25.2

Параметр	Значение		
Метод	PHI	CASSCF/NEVPT2	BS-DFT
g_{iso}	2.021	2.002	–
	2.008	2.002	
$D_i, \text{ см}^{-1}$	0.614	0.212	–
	–0.057	–0.068	
$J_{\text{Fe}_1 \cdots \text{Fe}_2}, \text{ см}^{-1}$	–0.395	–	–0.19

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

Для серии соединений **28.2–30.2** ($[M^I\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$, где $M^I = \text{Na}$ (**28.2**), Rb (**29.2**), Cs (**30.2**)), значения χT при 300 К составляют 4.50, 4.51 и 4.48 $\text{cm}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно, что хорошо согласуется с теоретическим значением для магнитно-изолированных ионов железа(III) (рис. 33.3). При охлаждении значения χT остаются постоянными до 50 К, затем для соединений **29.2** и **30.2** они снижаются до 3.67 и 3.47 $\text{cm}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К, соответственно. В случае **28.2** монотонное снижение χT наблюдается уже при 90 К, и при 2 К оно принимает минимальное значение 2.54 $\text{cm}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Такой ход экспериментальной зависимости может быть обусловлен магнитной анизотропией и/или эффектом Зеемана (эффектом насыщения) в постоянном магнитном поле и/или межмолекулярными обменными взаимодействиями.

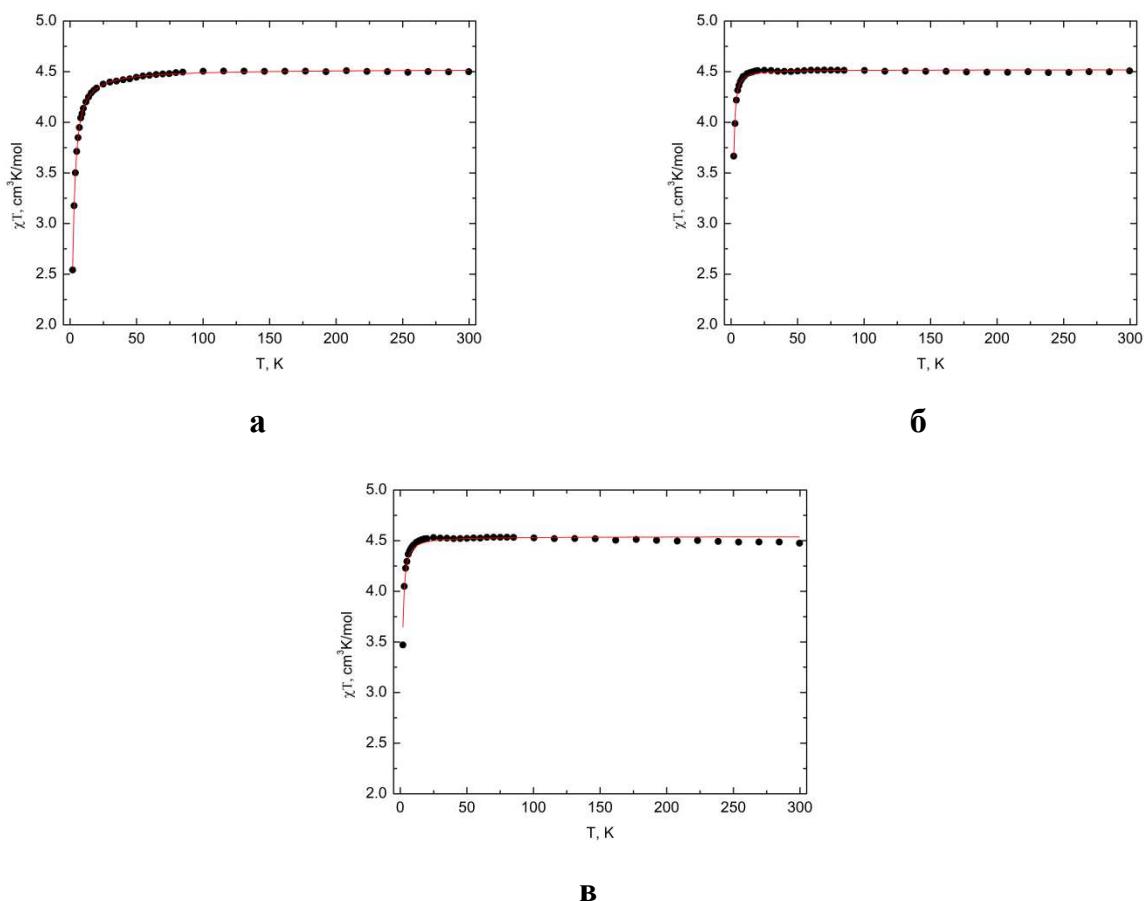


Рисунок 33.3 – Температурные зависимости χT для соединений **28.2** (а), **29.2** (б) и **30.2** (в) в магнитном поле 5000 Э. Сплошные красные линии – теоретические кривые [92]

С целью определить, какие взаимодействия отвечают за подобное поведение соединений в приложенном поле, была проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей $\chi T(T)$ при помощи программы PHI, в результате чего были определены значения g -факторов, параметров обмена zJ и аксиальных параметров магнитной анизотропии D (таблица 15.3). Полученные таким образом значения D хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов. Исходя из значений полученных параметров, для соединений **29.2** и **30.2** магнитная анизотропия ионов Fe^{3+} соответствует типу «легкая плоскость», в то время как для **28.2** – типу «легкая ось».

Таблица 15.3 – Результаты аппроксимации кривых $\chi T(T)$ и квантово-химических расчетов для соединений **20.2–22.2**

Параметр	Значение					
	28.2		29.2		30.2	
Метод	PHI	CASSCF/ NEVPT2	PHI	CASSCF/ NEVPT2	PHI	CASSCF/ NEVPT2
g_{iso}	2.034	2.002	2.033	2.002	2.037	2.002
$D, \text{см}^{-1}$	−1.13	−0.37	0.63	0.50	0.61	0.54
$zJ, \text{см}^{-1}$	−0.047	−	−0.009	−	−0.012	−

Анализ экспериментальных зависимостей $M(H)$ при 2, 4 и 6 К показывает, что основное спиновое состояние для трех соединений **28.2–30.2** соответствует $S = 5/2$ (рис. 34.3).

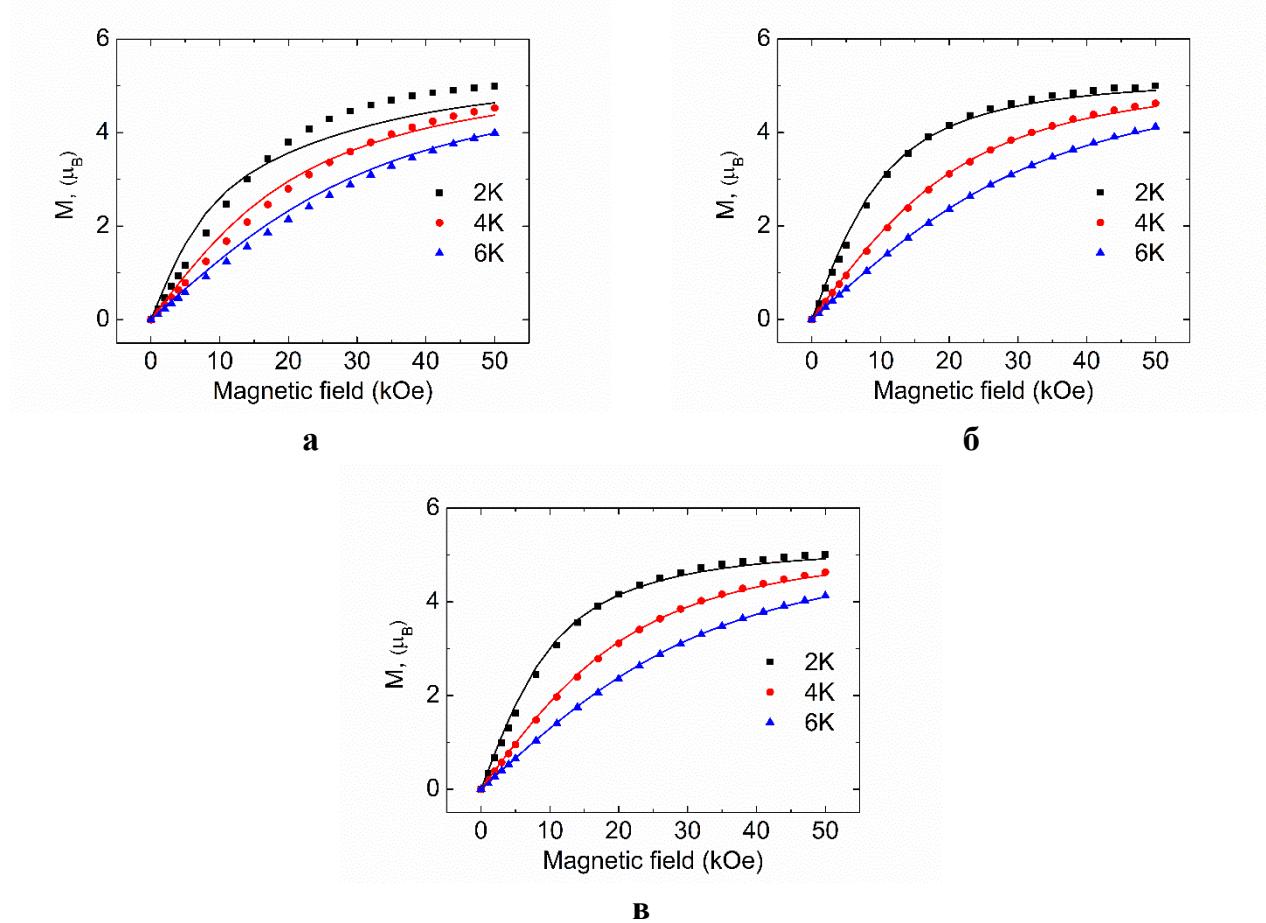


Рисунок 34.3 – Полевые зависимости намагниченности ($M(H)$) при 2, 4 и 6 К для соединений **28.2** (а), **29.2** (б) и **30.2** (в). Сплошные линии – теоретические кривые

По данным измерений динамической магнитной восприимчивости, медленная релаксация намагниченности для соединений **28.2–30.2** не наблюдается.

В заключении по результатам анализа магнитных, структурных и расчетных данных (результаты аппроксимации в программе РНІ, квантово-химические расчеты, расчетные значения дипольных взаимодействий ($|E_d| \approx [\mu_{\text{eff}}(\text{Fe})]^2/(d_{\min})^3$, где $\mu_{\text{eff}}(\text{Fe}) \approx 5.92 \mu_B$, d_{\min} – минимальное межатомное расстояние $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$) и значения степени искажения октаэдра FeO_6 от идеальной симметрии (CShM, [94]) приведены в таблице 16.3) можно сделать следующие выводы: 1) магнитная анизотропия ионов Fe^{3+} в трисхелатных фрагментах $\{\text{Fe}(\text{RR}'\text{Mal})_3\}^{3-}$ регулируется в диапазоне $-0.09 \div 0.02 \text{ см}^{-1}$ искажением симметрии октаэдрического кристаллического поля ионов Fe^{3+} катионами гетерометаллов и кристаллической упаковкой; 2) на примере соединений железа(III) с бисхелатным фрагментом $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2\}^-$ продемонстрировано влияние взаимного расположения молекул воды на тип магнитной анизотропии парамагнитного центра: с

положительного для *транс*-формы на отрицательный для *цис*-формы; 3) при связывании бис- и трисхелатных фрагментов в 1D-полимерную цепь через карбоксилатные мостики реализуются обменные взаимодействия антиферромагнитного типа. Оценка межмолекулярных взаимодействий показывает их обратную зависимость от роста межатомного расстояния Fe···Fe, что может быть обусловлено магнитными дипольными взаимодействиями, и каналами обменов через Н-связи для **28.2–30.2**.

Таблица 16.3 – Сводная таблица значений параметров, полученных при аппроксимации экспериментальных данных и расчетными методами

Соединение	$d_{\min}(\text{Fe}\cdots\text{Fe})$, Å	CShM	Метод	Параметр			$ E_d $, см ⁻¹
				g_{iso}	D , см ⁻¹	zJ , см ⁻¹	
10.2	8.1065(7)	0.332	PHI	2.031±0.0003	-0.06±0.01	-0.004±0.0003	0.07
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.074	-	
16.2	8.2497(9)	0.254	PHI	2.042±0.001	-0.085±0.008	-0.013±0.0005	0.06
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.054	-	
17.2	8.7531(9)	0.165	PHI	-	-	-	0.05
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.076	-	
22.2	9.0690(26)	0.107	PHI	2.036±0.0003	0.018±0.005	-0.002±0.0001	0.05
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.047	-	
25.2	5.5824(2)	0.079 (Fe1)* 1.124 (Fe2)	PHI	2.021±0.001 2.008±0.0003	0.614±0.043 -0.057±0.004	-0.395±0.001	-
			CASSCF/NEVPT2	2.002 2.002	0.212 (Fe1) -0.068 (Fe2)	-	
			BS-DFT	-	-	-0.19	
28.2	5.9962(1)	0.122	PHI	2.034±0.0002	-1.13±0.02	-0.047±0.0004	0.16
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.37	-	
29.2	6.0837(4)	0.130	PHI	2.033±0.0004	0.63±0.02	-0.009±0.0003	0.16
			CASSCF/NEVPT2	2.002	0.50	-	
30.2	6.2741(10)	0.140	PHI	2.037±0.001	0.61±0.02	-0.012±0.0005	0.14
			CASSCF/NEVPT2	2.002	0.54	-	

* - обозначения Fe1 и Fe2 соответствуют обозначениям атомов в разделе с описанием строения

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов и катионами различной природы (аммония, тетраэтиламмония, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов).
2. Показано, что анионы малоновой кислоты и ее замещенных аналогов с атомами железа(III) образуют преимущественно трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{RR}'\text{Mal})_3\}^{3-}$, также выделены соединения со структурообразующими фрагментами бисхелатного $\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RR}'\text{Mal})_2\}^-$ и ранее неизвестного для железа(III) биядерного $\{\text{Fe}_2(\mu-\text{OH})_2(\text{RR}'\text{Mal})_4\}^{4-}$ строения.
3. Показано, что природа заместителя малоновой кислоты определяет размерность упаковки соединений железа(III) с катионами щелочных металлов, связывающих фрагменты $\{\text{Fe}(\text{RR}'\text{Mal})_3\}^{3-}$ в слоистые соединения с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и в каркасные – с анионами малоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой.
4. Установлено влияние исходной соли железа(III) на состав и строение образующихся координационных соединений полимерного строения на примере комплексов с катионами кальция и анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты: применение нитрата железа(III) приводит к образованию слоистого соединения $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$, хлорида железа(III) – к образованию каркасного соединения $\{[\text{Ca}_6\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_{26}(\text{cpdc})_{12}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$.
5. Показано, что знак магнитной анизотропии моноядерных бис- и трисхелатных фрагментов может быть отрегулирован взаимным расположением лигандов, а также катионами, определяющими кристаллическую упаковку.
6. Для соединений $\{[\text{LaFe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Mal})_3]\cdot 3.25\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Pr}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{Mal})_6]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$ было определено наличие медленной релаксации намагниченности в приложенном магнитном поле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bogani, L. Molecular spintronics using single-molecule magnets / L. Bogani, W. Wernsdorfer // *Nature Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 179–186. DOI: 10.1038/nmat2133.
2. Awschalom, D.D. Challenges for semiconductor spintronics / D.D. Awschalom, M.E. Flatte // *Nature Phys.* – 2007. – V. 3. – P. 153–159. DOI: 10.1038/nphys551.
3. Choi, H.-K. High-Resolution Single-Molecule Magnetic Tweezers / H.-K.- Choi, H.G. Kim, M.J. Shon, T.-Y. Yoon // *Annu. Rev. Biochem.* – 2022. – V. 91. – P. 33–59. DOI: 10.1146/annurev-biochem-032620-104637.
4. Palacios, M.A. Bifunctional Zn^{II}Ln^{III} Dinuclear Complexes Combining Field Induced SMM Behavior and Luminescence: Enhanced NIR Lanthanide Emission by 9-Anthracene Carboxylate Bridging Ligands / M.A. Palacios, S. Titos-Padilla, J. Ruiz, J.M. Herrera, S.J.A. Pope, E.K. Brechin, E. Colacio // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 53. – № 3. – P. 1465–1474. DOI: 10.1021/ic402597s.
5. López-Cabrelles, J. Solvent-Free Synthesis of a Pillared Three-Dimensional Coordination Polymer with Magnetic Ordering / J. López-Cabrelles, M. Giménez-Marqués, G.M. Espallargas, E. Coronado // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – № 21. – P. 10490–10496. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02003.
6. Zorina, L.V. Slow Magnetic Relaxation, Antiferromagnetic Ordering, and Metamagnetism in Mn^{II}(H₂dapsc)-Fe^{III}(CN)₆ Chain Complex with Highly Anisotropic Fe-CN-Mn Spin Coupling / L.V. Zorina, S.V. Simonov, V.D. Sasnovskaya, A.D. Talantsev, R.B. Morgunov, V.S. Mironov, E.B. Yagubskii // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25. – № 64. – P. 14583–14597. DOI: 10.1002/chem.201902551.
7. Sessoli, R. Magnetic bistability in a metal-ion cluster / R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak // *Nature*. – 1993. – V. 365. – P. 141–143. DOI: 10.1038/365141a0.
8. Zabala-Lekuona, A. Single-Molecule Magnets: From Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time / A. Zabala-Lekuona, J.M. Seco, E. Colacio // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 441. – P. 213984. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213984.
9. Freedman, D.E. Slow Magnetic Relaxation in a High-Spin Iron(II) Complex / D.E. Freedman, W.H. Harman, T.D. Harris, G.J. Long, C.J. Chang, J.R. Long // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 4. – P. 1224–1225. DOI: 10.1021/ja909560d.

10. Sarkar, A. Role of Coordination Number and Geometry in Controlling the Magnetic Anisotropy in Fe^{II}, Co^{II}, and Ni^{II} Single-Ion Magnets / A. Sarkar, S. Dey, G. Rajaraman // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – № 62. – P. 14036–14058. DOI: 10.1002/chem.202003211.
11. Sahu, P.K. Understanding the unceasing evolution of Co(II) based single-ion magnets / P.K. Sahu, R. Kharel, S. Shome, S. Goswami, S. Konar // Coord. Chem. Rev. – 2023. – V. 475. – P. 214871. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214871.
12. Zadrozny, J.M. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes / J.M. Zadrozny, M. Atanasov, A.M. Bryan, C.-Y. Lin, B.D. Rekken, P.P. Power, F. Neese, J.R. Long // Chem. Sci. – 2013. – V. 4. – P. 125–138. DOI: 10.1039/c2sc20801f.
13. Feng, M. Single Ion Magnets from 3d to 5f: Developments and Strategies / M. Feng, M.-L. Tong // Chem. Eur. J. – 2018. – V. 24. – № 30. – P. 7574–7594. DOI: 10.1002/chem.201705761.
14. Frost, J.M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? / J.M. Frost, K.L.M. Harriman, M. Murugesu // Chem. Sci. – 2016. – V. 7. – P. 2470–2491. DOI: 10.1039/C5SC03224E.
15. Zhu, Z. Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives / Z. Zhu, M. Guo, X.-L. Li, J. Tang // Coord. Chem. Rev. – 2019. – V. 378. – P. 350–364. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.10.030.
16. Perlepe, P.S. Smart Ligands for Efficient 3d-, 4d- and 5d-Metal Single-Molecule Magnets and Single-Ion Magnets / P.S. Perlepe, D. Maniaki, E. Pilichos, E. Katsoulakou, S.P. Perlepes // Inorganics. – 2020. – V. 8. – № 6. – P. 39. DOI: 10.3390/inorganics8060039.
17. Jochim, A. Influence of the Coligand onto the Magnetic Anisotropy and the Magnetic Behavior of One-Dimensional Coordination Polymers / A. Jochim, T. Lohmiller, M. Rams, M. Bohme, M. Ceglarska, A. Schnegg, W. Plass, C. Nather // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59. – № 13. – P. 8971–8982. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00815.
18. Palacios, M.A. Tuning magnetic anisotropy by the π -bonding features of the axial ligands and the electronic effects of gold(I) atoms in 2D $\{\text{Co}(\text{L})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2\}_n$ metal–organic frameworks with field-induced single-ion magnet behaviour / M.A. Palacios, I.F. Diaz-Ortega, H. Nojiri, E.A. Suturina, M. Ozerov, J. Krzystek, E. Colacio // Inorg. Chem. Front. – 2020. – V. 7. – P. 4611–4630. DOI: 10.1039/D0QI00996B.
19. Field-induced slow magnetic relaxation of octahedrally coordinated mononuclear Fe(III)-, Co(II)-, and Mn(III)-containing polyoxometalates / R. Sato, K. Suzuki, T. Minato, M. Shinoh, T. Matsunaga // Inorg. Chem. Front. – 2020. – V. 7. – P. 4631–4642. DOI: 10.1039/D0QI00997A.

- K. Yamaguchi, N. Mizuno // Chem. Comm. – 2015. – V. 51. – P. 4081–4084. DOI: 10.1039/C4CC09435B.
20. Viciano-Chumillas, M. Single-Ion Magnetic Behaviour in an Iron(III) Porphyrin Complex:A Dichotomy Between High Spin and 5/2–3/2 Spin Admixture / M. Viciano-Chumillas, G. Blondin, M. Clemancey, J. Krzystek, M. Ozerov, D. Armentano, A. Schnegg, T. Lohmiller, J. Telser, F. Lloret, J. Cano // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – № 62. – P. 14242–14251. DOI: 10.1002/chem.202003052.
21. Mossin, S. A Mononuclear Fe(III) Single Molecule Magnet with a $3/2 \leftrightarrow 5/2$ Spin Crossover / S. Mossin, B.L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F.W. Heinemann, J. Sutter, R.K. Szilagy, K. Meyer, D.J. Mindiola // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 134. – № 33. – P. 13651–13661. DOI: 10.1021/ja302660k.
22. Coronado, E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices / E. Coronado // Nature Rev. Mater. – 2020. – V. 5. – P. 87–104. DOI: 10.1038/s41578-019-0146-8.
23. Moreno-Pineda, E. Measuring molecular magnets for quantum technologies / E. Moreno-Pineda, W. Wernsdorfer // Nature Rev. Phys. – 2021. – V. 3. – P. 645–659. DOI: 10.1038/s42254-021-00340-3.
24. Aravena, D. Spin dynamics in single-molecule magnets and molecular qubits / D. Aravena, E. Ruiz // Dalton. Trans. – 2020. – V. 49. – P. 9916–9928. DOI: 10.1039/D0DT01414A.
25. Chilton, N.F. Molecular Magnetism / N.F. Chilton // Annu. Rev. Mater. Res. – 2020. – V. 52. – P. 79–101. DOI: 10.1146/annurev-matsci-081420-042553.
26. Albores, P. Structural and Magnetic Characterization of a μ -1,5-Dicyanamide-Bridged Iron Basic Carboxylate $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_6]$ 1D Chain / P. Albores, E. Rentschler // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – № 18. – P. 7960–7962. DOI: 10.1021/ic801113d.
27. A new heterometallic pivalate $\{\text{Fe}_8\text{Cd}\}$ complex as an example of unusual “ferric wheel” molecular self-assembly / E.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, K.A. Lysenko, E.M. Zueva, N.N. Efimov, E.A. Ugolkova, Y.V. Maksimov, V.K. Imshennik, M.M. Petrova, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko // Dalton Trans. – 2020. – V. 49. – P. 15175–15179. DOI: 10.1039/D0DT03142A.
28. Ravi, N. Moessbauer and x-ray studies of ferrous malonate dihydrate, $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / N. Ravi, R. Jagannathan, B.R. Rao, M.R. Hussain // Inorg. Chem. – 1982. – V. 21. – № 3. – P. 1019–1022. DOI: 10.1021/ic00133a029.

29. Briggman, B. Magnesium bis(hydrogen malonate) dihydrate / B. Briggman, Å. Oskarsson // *Acta Cryst.* – 1978. – V. B34. – P. 3357–3359. DOI: 10.1107/S0567740878010924.
30. Wang, Z.-L. Diaqua-bis[malonato(1-)- κ^2 O,O']cobalt(II) / Z.-L. Wang, L.-H. Wei, J.-Y. Niu // *Acta Cryst.* – 2005. – V. E61. – P. m1907–m1908. DOI: 10.1107/S1600536805027157.
31. Clegg, W. Structure of hexaamminecobalt(III) tris(malonato)ferrate(III) pentahydrate, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / W. Clegg // *Acta Cryst.* – 1985. – V. C41. – P. 1164–1166. DOI: 10.1107/S0108270185006990.
32. Calogero, S. X-ray crystal structures and Mössbauer studies of some trismalonatoferate(III) compounds / S. Calogero, L. Stievano, L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, G. Valle // *Polyhedron*. – 1997. – V. 16. – № 23. – P. 3953–3966. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00195-2.
33. de Muro, I.G. Structural, Spectroscopic, Magnetic and Thermal Properties in the $[\text{SrM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) System: Precursors of SrMO_{3-x} Mixed Oxides // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 1999. – V. 1999. – № 6. – P. 935–943. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(199906)1999:6<935::AID-EJIC935>3.0.CO;2-M.
34. Gushee, B.E. The Preparation of a Barium Cobalt Oxide and other Phases with Similar Structures / B.E. Gushee, L. Katz, R. Ward // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – № 21. – P. 5601–5603. DOI: 10.1021/ja01578a004.
35. de Muro, I.G. Study of the $[\text{CaM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Mn, Fe or Co}$ ($n = 0$) and Ni ($n = 2$)] systems: synthesis, structure, spectroscopic and magnetic properties / I.G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, M.K. Urtiaga, M.I. Arriortua, T. Rojo // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – P. 3360–3364. DOI: 10.1039/B005661H.
36. de Muro, I.G. Layered $[\text{BaM}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{M} = \text{Fe or Co}$) Complexes – Spectroscopic, Magnetic and Thermal Study / I.G. de Muro, L. Lezama, M. Insausti, T. Rojo // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – V. 2003. – № 16. – P. 2948–2954. DOI: 10.1002/ejic.200300077.
37. de Muro, I.G. Study of the Two-Dimensional $[\text{MM}'(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{M} = \text{Ba, Sr}$ and $\text{M}' = \text{Cu, Mn}$) Systems: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, and Thermal Decomposition / I.G. de Muro, F.A. Mautner, M. Insausti, M.I. Arriortua, T. Rojo // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – № 13. – P. 3243–3251. DOI: 10.1021/ic9800132.
38. de Muro, I.G. Effect of the synthesis conditions on the magnetic and electrical properties of the BaFeO_{3-x} oxide: A metamagnetic behavior / I.G. de Muro, M. Insausti, L. Lezama, T.

Rojo // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – № 5. – P. 1712–1719.
 DOI: 10.1016/j.jssc.2005.03.028.

39. Ahouari, H. Synthesis, structure and electrochemical properties of metal malonate $\text{Na}_2\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 2$) compounds and comparison with oxalate $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compounds / H. Ahouari, G. Rousse, Y. Klein, J.-N. Chotard, M.T. Sougrati, N. Recham, J.-M. Tarascon // Solid State Sci. – 2015. – V. 42. – P. 6–13.
 DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.02.009.

40. Wang, D.-Q. Poly[diaqua-di- μ -malonato-cobalt(II)disodium(I)] / D.-Q. Wang // Acta Cryst. – 2006. – V. E62. – P. m1530–m1532. DOI: 10.1107/S1600536806021416.

41. Cuevas, A. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of novel heterobimetallic malonate-bridged $\text{M}^{\text{II}}\text{Re}^{\text{IV}}$ complexes ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co and Ni}$) / A. Cuevas, C. Kremer, L. Suescun, S. Russi, A.W. Mombru, F. Lloret, M. Julve, J. Faus // Dalton Trans. – 2007. – P. 5305–5315. DOI: 10.1039/B708927A.

42. Deniz, M. Metal-organic coordination frameworks based on mixed methylmalonate and 4,4'-bipiridine ligands: synthesis, crystal structure and magnetic properties / M. Deniz, J. Pasan, O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez // New J. Chem. – 2010. – V. 34. – P. 2515–2527. DOI: 10.1039/C0NJ00436G.

43. Kim, Y.J. Solid solution of transition metal-dicarboxylates with tunable magnetic properties / Y.J. Kim, D.-Y. Jung, K.-P. Hong, G. Demazeau // Solid State Sci. – 2001. – V. 3. – № 8. – P. 837–846. DOI: 10.1016/S1293-2558(01)01187-6.

44. Sibille, R. Site-Dependent Substitutions in Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks: A Case Study and Guidelines for Analogous Systems / R. Sibille, T. Mazet, B. Malaman, Q. Wang, E. Didelot, M. Francois // Chem Mater. – 2015. – V. 27. – № 1. – P. 133–140.
 DOI: 10.1021/cm503570f.

45. Li, D.-f. Synthesis, characterization and catalytic ATP-hydrolysis of two tetrairon(III) complexes bridged by succinate/terephthalate with tris(2-benzimidazolylmethyl) amine / D.-f. Li, Zh.-r. Liao, Y.-g. Wei, F. Du, M. Wang, W.-x. Chen, W.-k. Li, X.-a. Mao // Dalton Trans. – 2003. – P. 2164–2169. DOI: 10.1039/B303369B.

46. Zheng, Y.-Zh. Probing Single-Chain Magnets in a Family of Linear Chain Compounds Constructed by Magnetically Anisotropic Metal-Ions and Cyclohexane-1,2-Dicarboxylate Analogues / Y.-Zh. Zheng, W. Xue, M.-L. Tong, X.-M. Chen, Sh.-L. Zheng // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – № 23. – P. 11202–11211. DOI: 10.1021/ic801498n.

47. Fischer, M.E. Magnetism in One-Dimensional Systems—The Heisenberg Model for Infinite Spin / M.E. Fischer // Am. J. Phys. – 1964. – V. 32. – P. 343–346. DOI: 10.1119/1.1970340.
48. Wang, F.-X. Efficient removal of emerging organic contaminants via photo-Fenton process over micron-sized Fe-MOF sheet / F.-X. Wang, Ch-Ch. Wang, X. Du, Y. Li, F. Wang, P. Wang // J. Chem. Eng. – 2022. – V. 429. – P. 132495. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132495.
49. Barman, R.K. Structure and properties of tetraaquabis(hydrogenmaleato)iron(II) / R.K. Barman, R. Chakrabarty, B.K. Das // Polyhedron. – 2002. – V. 21. – № 12–13. – P. 1189–1195. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01002-1.
50. Essghaier, B. Structural, physicochemical characterization and antimicrobial activities of a new Tetraqua bismaleato Iron(II) complex / B. Essghaier, J. Abdelhak, A. Naouar, N. Toukebri, M.F. Zid, N. Sadfi-Zouaoui // J. Chem. Sci. – 2015. – V. 127. – № 12. – P. 2261–2268. DOI: 10.1007/s12039-015-0990-z.
51. Ruggiero, M.T. The crucial role of water in shaping low-barrier hydrogen bonds / M.T. Ruggiero, T.M. Korter // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 5521–5528. DOI: 10.1039/C5CP07760E.
52. Vukotic, V.N. Building hydrogen-bonded networks from metal complexes containing the heterotopic (N or O) ligand 4,4'-bipyridine-N-monoxide / V.N. Vukotic, S.J. Loeb // Supramol. Chem. – 2015. – V. 28. – № 1–2. – P. 151–160. DOI: 10.1080/10610278.2015.1115865.
53. Serre, C. A Route to the Synthesis of Trivalent Transition-Metal Porous Carboxylates with Trimeric Secondary Building Units / C. Serre, F. Millange, S. Surble, G. Ferey // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43. – № 46. – P. 6285–6289. DOI: 10.1002/anie.200454250.
54. Mellot-Draznieks, C. Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study / C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand, G. Ferey // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 46. – P. 16273–16278. DOI: 10.1021/ja054900x.
55. Serre, C. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks / C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surble, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Ferey // Science. – 2007. – V. 315. – № 5820. – P. 1828–1831. DOI: 10.1126/science.1137975.
56. Du, C.-J. Diaquabis(5-carboxy-1*H*-imidazole-4-carboxylato- κ^2N^3,O^4)iron(II) / C.-J. Du, X.-H. Song, L-S. Wang, C.-L. Du // Acta Cryst. – 2011. – V. E67. – P. m997. DOI: 10.1107/S1600536811024779.

57. Ohshima, E. Triclinic modification of di-aqua-bis-(5-carboxy-1*H*-imidazole-4-carboxylato- κ^2N^3,O^4)iron(II) / E. Ohshima, K. Yoshida, K. Sugiyama, H. Uekusa // Acta Cryst. E. – 2012. – V. 68. – № 8. – P. m1093–m1094. DOI: 10.1107/S1600536812031753.
58. Jin, J. Preparation and surface photoelectric properties of Fe(II/III) complexes / J. Jin, X.-T. Xu, D. Li, X. Han, L. Li, Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, G.-N. Zhang // Solid State Sci. – 2013. – V. 19. – P. 73–79. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.02.010.
59. Xu, Q.-Q. Robust nickel, manganese, and iron imidazole carboxylic acid catalysts for efficient visible-light driven reduction of CO₂ to CO / Q.-Q. Xu, R. Liu, W.-H. Mu, R. Chen, B. Huang, Z. Yang, J.-F. Kou // Inorg. Chem. Comm. – 2020. – V. 122. – P. 108269. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108269.
60. Ji, E-Yu. Crystal structure of [diaquabis(4-carboxy-2-ethyl-1*H*-imidazole-5-carboxylato-) κ^2N^3,O^4]iron(II)]–N,N-dimethylformamide (1:2), Fe(C₇H₇N₂O₄)₂(H₂O)₂·2C₃H₇NO / E-Yu Ji, H.-L. Chen // Z. fur Krist. - New Cryst. Struct. – 2011. – V. 226. – P. 431–432. DOI: 10.1524/zfkr.2011.0192.
61. Liu, W. *trans*-Di-aqua-bis-[5-carboxy-2-(3-pyridyl)-1*H*-imidazole-4-carboxylato- κ^2N^3,O^4]iron(II) / W. Liu, G. Zhang, X. Li, B.-L. Wu, H.-Y. Zhang // Acta Cryst. E. – 2009. – V. 65. – № 8. – P. m938–m939. DOI: 10.1107/S1600536809027457.
62. Li, X. *trans*-Di-aqua-bis-[5-carboxy-4-carboxylato-2-(4-pyridinio)-1*H*-imidazol-1-ido- κ^2N^3,O^4]iron(II) / X. Li, W. Liu, B.-L. Wu, H.-Y. Zhang // Acta Cryst. E. – 2009. – V. 65. – № 7. – P. m820–m821. DOI: 10.1107/S160053680902337X.
63. Wei, H.-W. Field-induced slow relaxation of magnetization in a distorted octahedral mononuclear high-spin Co(II) complex / H.-W. Wei, Q.-F. Yang, X.-Y. Lai, X.-Y. Lai, X.-Z. Wang, T.-L. Yang, Q. Hou, X.-Y. Liu // CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – P. 962–968. DOI: 10.1039/C7CE01981E.
64. Lu, W.-G. Achiral and Chiral Coordination Polymers Containing Helical Chains: The Chirality Transfer Between Helical Chains / W.-G. Lu, J.-Z. Gu, L. Jiang, M.-Y. Tan, T.-B. Lu // Cryst. Growth. Des. – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 192–199. DOI: 10.1021/cg060778h.
65. Zheng, S.-R. The construction of coordination networks based on imidazole-based dicarboxylate ligand containing hydroxymethyl group / S.-R. Zheng, S.-L. Cai, M. Pan, J. Fan, T.-T. Xiao, W.-G. Zhang // CrystEngComm. – 2011. – V. 13. – P. 883–888. DOI: 10.1039/C0CE00369G.

66. Stein, I. $[M^{II}(Py)_2(H_2O)_n(ADC)_{2/2}]$ mit $M^{II} = Fe, Co, Ni$ ($n = 2$) und $M^{II} = Cu$ ($n = 1$): Vier neue Koordinationspolymere mit dem Acetylendicarboxylat-Dianion (ADC^{2-}) als verbrückendem Liganden / I. Stein, M. Speldrich, H. Schilder, H. Lueken, U. Ruschewitz // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2007. – V. 633. – № 9. – P. 1382–1390. DOI: 10.1002/zaac.200700133.
67. Beghidja, A. An approach to chiral magnets using α -hydroxycarboxylates / A. Beghidja, G. Rogez, P. Rabu, R. Welter, M. Drillon // J. Mat. Chem. – 2006. – V. 16. – P. 2715–2728. DOI: 10.1039/B603014A.
68. Beghidja, A. Synthesis, structure and magnetic properties of chiral and nonchiral transition-metal malates / A. Beghidja, P. Rabu, G. Rogez, R. Welter // Chemistry. – 2006. – V. 12. – № 29. – P. 7627–7638. DOI: 10.1002/chem.200600001.
69. Zhu, L. Poly[[diaqua- μ_3 -malonato-iron(II)] monohydrate] / L. Zhu, F. Sun // Acta Cryst. – 2007. – V. E63. – № 12. – P. m2966. DOI: 10.1107/S1600536807055377.
70. Lu, J. In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition / J. Lu, D.-Q. Chu, J.-H. Yu, X. Zhang, M.-H. Bi, J.-Q. Xu, X.-Y. Yu, Q.-F. Yang // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359. – № 8. – P. 2495–2500. DOI: 10.1016/j.ica.2006.02.043.
71. Ivanov, M.A. The structure of the iron(III) complex with sodium tartrate ($FeTNa$) / M.A. Ivanov, A.L. Kosoy // Acta. Cryst. – 1975. – V. B31. – P. 2843–2848. DOI: 10.1107/S0567740875009028.
72. Zhang, Z.-M. Enantiomerically Pure Chiral $\{Fe_{28}\}$ Wheels / Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, S. Yao, E.-B. Wang, Y.-H. Wang, R. Clerac // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48. – № 9. – P. 1581–1584. DOI: 10.1002/anie.200805827.
73. Zhang, Z.-M. Protein-Sized Chiral Fe_{168} Cages with NbO-Type Topology / Z.-M. Zhang, S. Yao, Y.-G. Li, R. Clerac, Y. Lu, Z.-M. Su, E.-B. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – № 41. – P. 14600–14601. DOI: 10.1021/ja903776h.
74. Yin, P. Chiral recognition and selection during the self-assembly process of protein-mimic macroanions / P. Yin, Z.-M. Zhang, H. Lv, T. Li, F. Haso, L. Hu, B. Zhang, J. Bacsa, Y. Wei, Y. Gao, Y. Hou, Y.-G. Li, C.L. Hill, E.-B. Wang, T. Liu // Nat. Commun. – 2015. – V. 6. – P. 6475. DOI: 10.1038/ncomms7475.
75. Kim, Y.J. A Novel 3-D Network of $Fe(II)$ Glutarate: 2-D Honeycomb-type Edge-shared FeO_6 Layers and Isolated Interlayer FeO_6 Octahedra / Y.J. Kim, Y.J. Park, D.-Y. Jung, S. Oh, D.S. Kim, J.C. Sur // Chem. Lett. – 2004. – V. 33. – № 3. – P. 230–231. DOI: 10.1246/cl.2004.230.

76. Kim, Y.J. Two-dimensional carboxylate bridged network of europium(III)–transition metal(II) glutarate compounds / Y.J. Kim, Y.J. Park, D.-Y. Jung // Dalton Trans. – 2005. – P. 2603–2608. DOI: 10.1039/B505384F.
77. Sessler, J.L. Structure and properties of a tetranuclear iron(III) cage complex. A model for hemerythrin / J.L. Sessler, J.W. Sibert, V. Lynch, J.T. Markert, C.L. Wooten // Inorg. Chem. – 1993. – V. 32. – № 5. – P. 621–626. DOI: 10.1021/ic00057a022.
78. Zhang, J. Three-Dimensional Homochiral Transition-Metal Camphorate Architectures Directed by a Flexible Auxiliary Ligand / J. Zhang, E. Chew, S. Chen, J.T.H. Pham, X. Bu // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – № 9. – P. 3495–2497. DOI: 10.1021/ic800195u.
79. Kim, Y. J. Synthesis of a New Iron(II) Adipate with layered Inorganic Framework / Y. J. Kim, D. Y. Jeong // Bull. Kor. Chem. Soc. – 2000. – V. 21. – № 6. – P. 656–658.
80. Wang, G.-M. Synthesis and magnetic properties of a new hexanuclear iron(III) compound / G.-M. Wang, R.-J. Wei, L.-L. Hu, X.-J. Sun, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, J. Tao // Inorg. Chem. Comm. – 2009. – V. 12. – № 7. – P. 622–624. DOI: 10.1016/j.inoche.2009.05.005.
81. Jiang, S. Recent research progress and challenges of MIL-88(Fe) from synthesis to advanced oxidation process / S. Jiang, Z. Zhao, J. Chen, Y. Yang, C. Ding, Y. Yang, Y. Wang, N. Liu, L. Wang, X. Zhang // Surf. Interfaces. – 2022. – V. 30. – P. 101843. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.101843.
82. Агафонов, М.А. Металл-органические координационные полимеры в России: от синтеза и структуры к функциональным свойствам и материалам / М.А. Агафонов, Е.В. Александров, Н.А. Артюхова, Г.Э. Бекмухamedов, В.А. Блатов, В.В. Бутова, Я.М. Гайфулин, А.А. Гариян, З.Н. Гафуров, Ю.Г. Горбунова, Л.Г. Гордеева, М.С. Груздев, А.Н. Гусев, Г.Л. Денисов, Д.Н. Дыбцев, Ю.Ю. Енакиева, А.А. Кагилев, А.О. Кантюков, М.А. Кискин, К.А. Коваленко, А.М. Колкер, Д.И. Колоколов, Ю.М. Литвинова, А.А. Лысова, Н.В. Максимчук, Ю.В. Миронов, Ю.В. Нелюбина, В.В. Новиков, В.И. Овчаренко, А.В. Пискунов, Д.М. Полюхов, В.А. Поляков, В.Г. Пономарева, А.С. Порываев, Г.В. Романенко, А.В. Солдатов, М.В. Соловьева, А.Г. Степанов, И.В. Терехова, О.Ю. Трофимова, В.П. Федин, М.В. Федин, О.А. Холдеева, А.Ю. Цивадзе, У.В. Червонова, А.И. Черевко, В.Ф. Шульгин, Е.С. Шутова, Д.Г. Яхваров // Журн. структ. хим. – 2022. – Т. 63. – № 5. – С. 535. DOI: 10.26902/JSC_id93211.
83. Zheng, Y.-Z. Spin-Frustrated Complex, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{trans}-1,4\text{-cyclohexanedicarboxylate})_{1.5}]_{\infty}$: Interplay between Single-Chain Magnetic Behavior and

- Magnetic Ordering / Y.-Z. Zheng, W. Xue, W.-X. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, F. Grandjean, G.J. Long, S.-W. Ng, P. Panissod, M. Drillon // Inorg. Chem. – 2009. – V. 49. – № 5. – P. 2028–2042. DOI: 10.1021/ic8019155.
84. Zheng, Y.-Z. Incorporation of spin-5/2 chain into 2D network with conformational pure *e,a-cis*-cyclohexane-1,4-dicarboxylato linker / Y.-Z. Zheng, X.-M. Chen // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 11989–11991. DOI: 10.1039/C2DT31613G.
85. Smolobochkin, A.V. Tandem intramolecular cyclisation/1,3-aryl shift in N-(4,4-diethoxybutyl)-1-arylmethanimines (Kazan reaction): synthesis of 3-benzylidene-1-pyrrolines / A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.S. Melyashova, J.K. Voronina, A.G. Strelnik, S.Z. Vatsadze, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – P. 50955–50960. DOI: 10.1039/C7RA11216E.
86. Brown, I. D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model / I. D. Brown. – New York : Oxford University Press, 2002. – 278 p.
87. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36. – С. 3015/
88. O’Sullivan, C. Crystal structures, electronic properties and structural pathways of thirty [Cu(bipy)₂X][Y] complexes, where X = Cl⁻, Br⁻ or I⁻ / C. O’Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 1835–1844. DOI: 10.1039/A810020I.
89. E. Hansson. Structural Studies on the Rare Earth Carboxylates. 18. The Crystal and Molecular Structure of Hexa-aquo Tris-malonato Di-neodymium(III) / E. Hansson // Acta Chem. Scand. – 1973. – V. 27. – P. 2441–2454. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.27-2813.
90. F.S. Delgado. Crystal growth and structural remarks on malonate-based lanthanide coordination polymers / F.S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, J. Pasan, L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, M. Hernandez-Molina, A.D. Lozano-Gorrin, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez // CrystEngComm. – 2016. – V. 18. – № 40. – P. 7831–7842. DOI: 10.1039/C6CE01360K.
91. Ракитин, Ю.В. Современная магнетохимия / Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинников – СПб. : Наука, 1994. – 276 с.
92. N.F. Chilton. PHI: a powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes / N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray // J. Comput. Chem. – 2013. – V. 24. – № 13. – P. 1164–1175. DOI: 10.1002/jcc.23234.

93. Efimov, N.N. Dynamic Magnetic Susceptibility Method in Studies of Coordination Compounds / N.N. Efimov, K.A. Babeshkin, A.V. Rotov // Russ. J. Coord. Chem. – 2024. – V. 50. – № 6. – P. 363–373. DOI: 10.1134/S1070328424600141.
94. Alvarez, S. Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds / S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky // New J. Chem. – 2002. – V. 26. – P. 996–1009. DOI: 10.1039/B200641N.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1 – Валентность ионов железа, рассчитанная по методу сумм валентностей связей

Соединение	Валентность иона Fe ³⁺ , V	Соединение	Валентность иона Fe ³⁺ , V	Соединение	Валентность иона Fe ³⁺ , V
1.2	3.17	12.2	3.19	23.2	3.25; 3.29; 3.25
2.2	3.14	13.2	3.18	24.2	3.28; 3.28
3.2	3.13	14.2	3.10	25.2	3.14; 3.17
4.2	3.20	15.2	3.14	26.2	3.23
5.2	3.17; 3.18*	16.2	3.25	27.2	3.24; 3.25; 3.23; 3.28; 3.28
6.2	3.16	17.2	3.17	28.2	3.13
7.2	3.16	18.2	3.23	29.2	3.11
8.2	3.18	19.2	3.17; 3.07	30.2	3.13
9.2	3.16	20.2	3.24; 3.24	31.2	3.17; 3.20
10.2	3.19	21.2	3.26		
11.2	3.18	22.2	3.29		

Расчет валентности ионов железа(III) проводился по формуле (1):

$$V_i = \sum S_{ij} = \sum \exp[(R_0 - r_{ij})/b] \quad (1), \text{ где}$$

V_i – валентность атома i , S_{ij} и r_{ij} – валентность и длина связи между атомами i и j , R_0 – эмпирически определенное расстояние между данной парой атомов, b – универсальный параметр. Для атомов железа(III) параметры R_0 и b равны 1.759 Å и 0.37, соответственно.

* значения V были рассчитаны и указаны для всех кристаллографически неэквивалентных ионов железа(III).

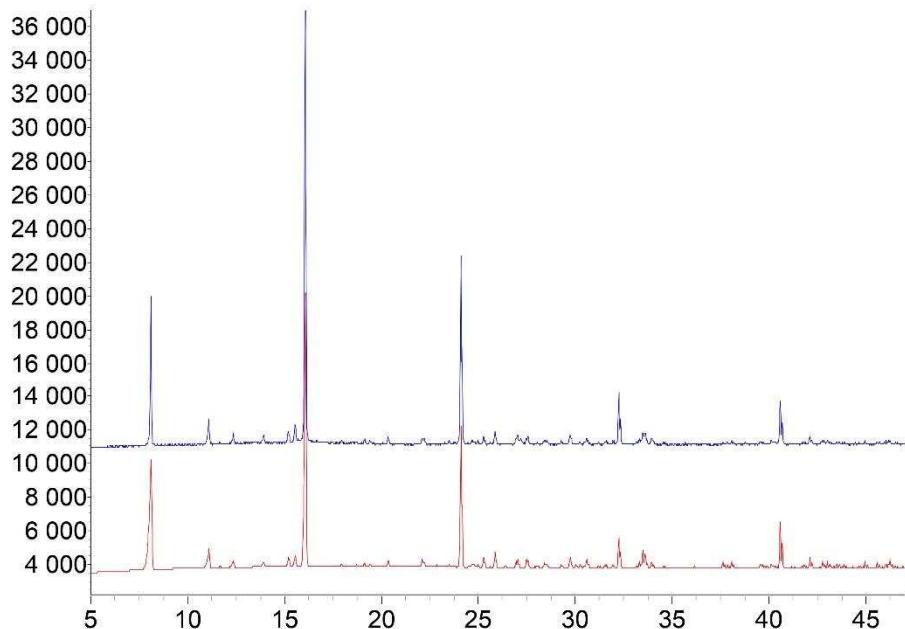
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рисунок Б1 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 10.2

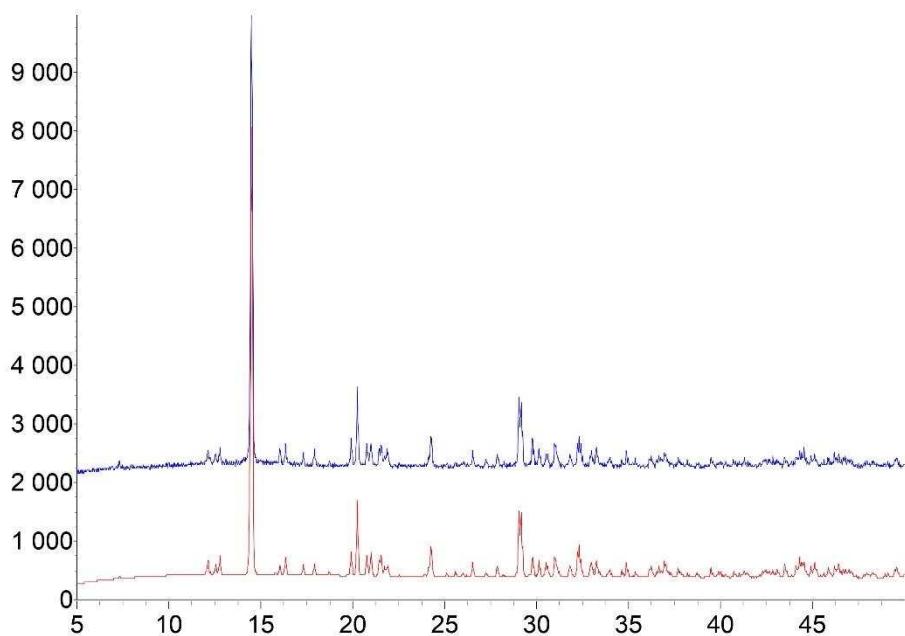


Рисунок Б2 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 16.2

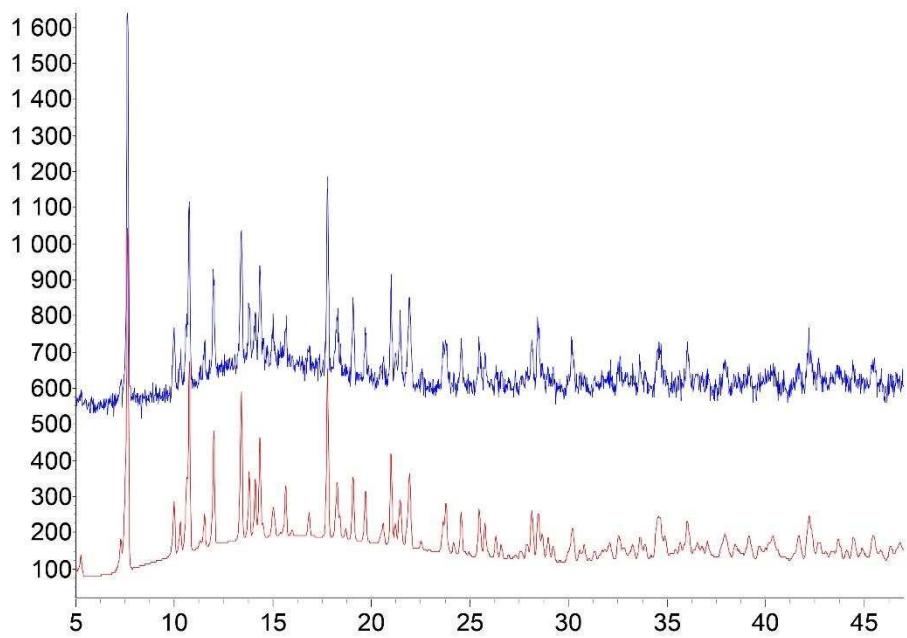


Рисунок Б3 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 17.2

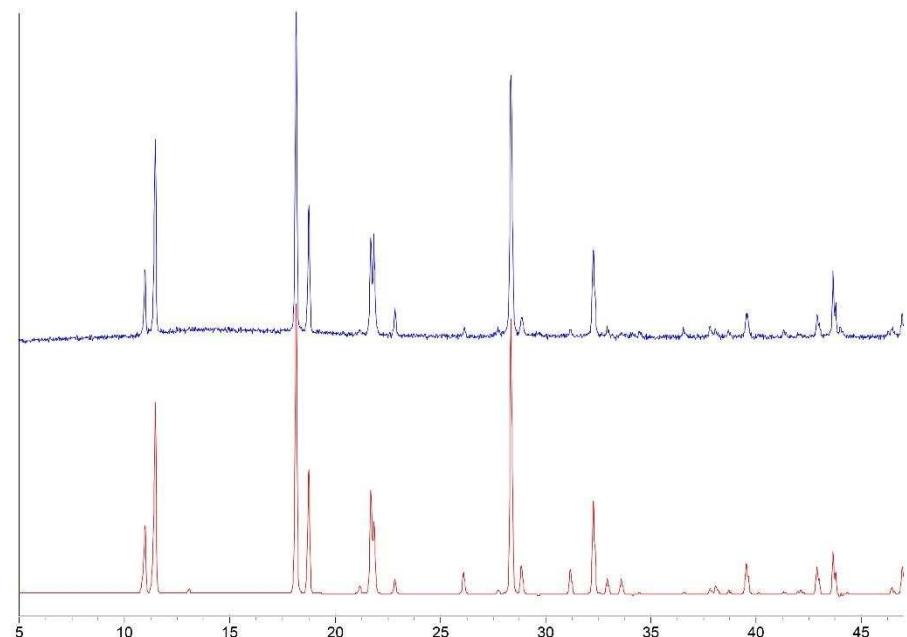


Рисунок Б4 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 22.2

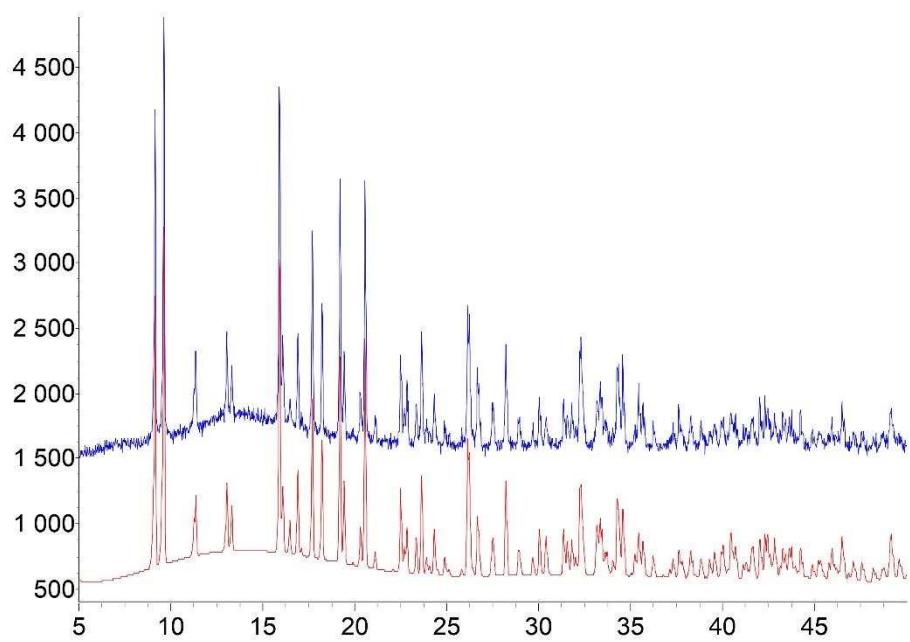


Рисунок Б5 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 25.2

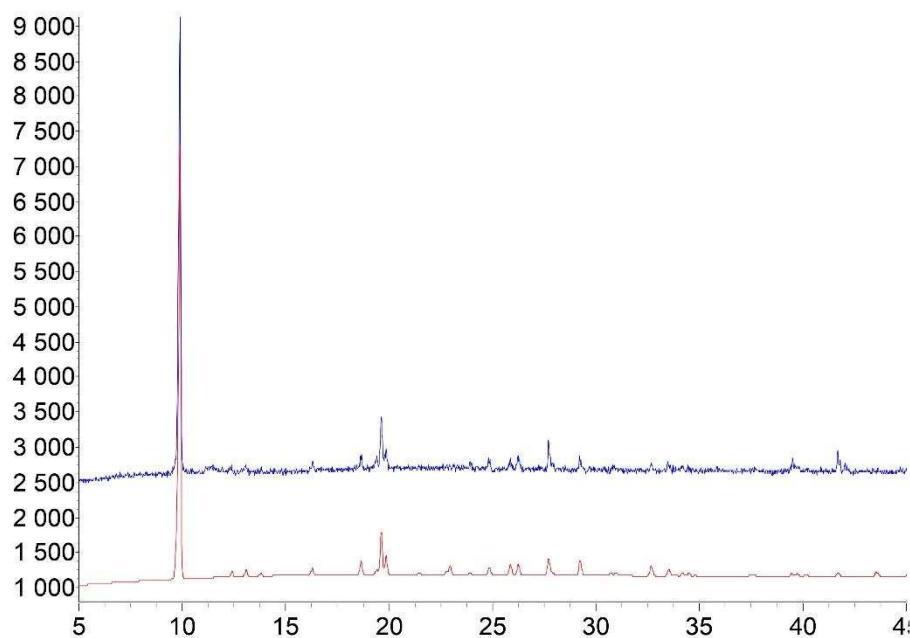


Рисунок Б6 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 28.2

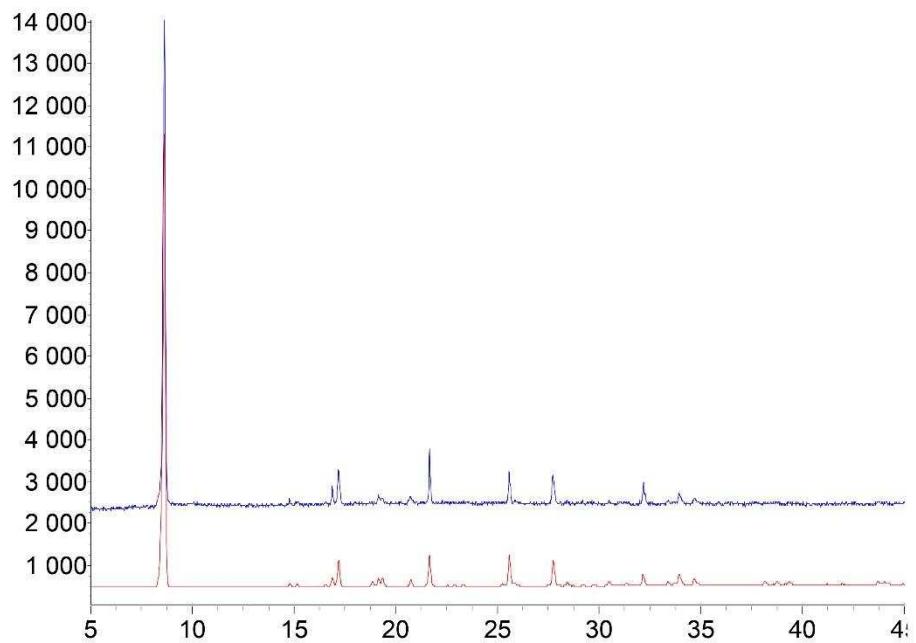


Рисунок Б7 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 29.2

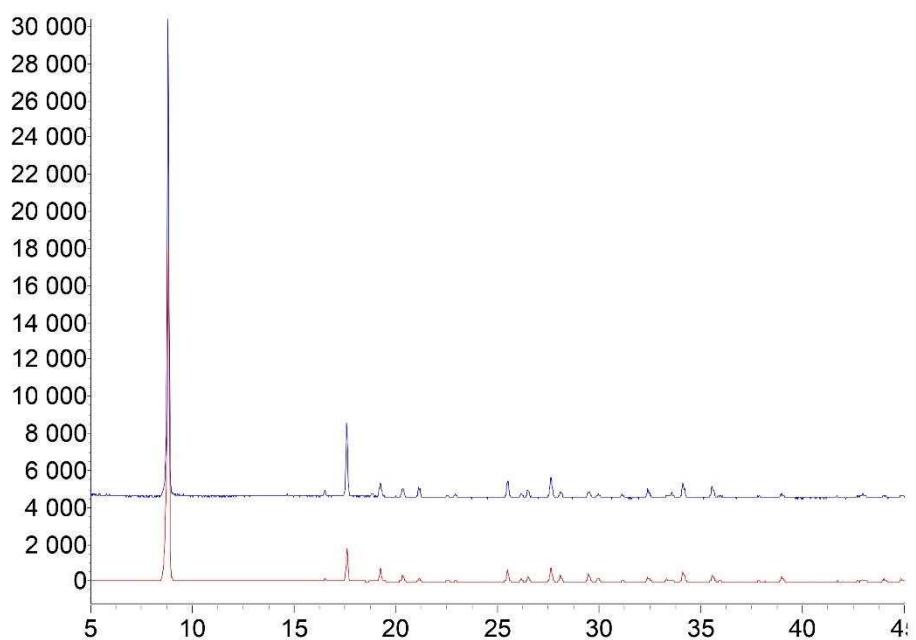


Рисунок Б8 – Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограмма образца соединения 30.2

ПРИЛОЖЕНИЕ В

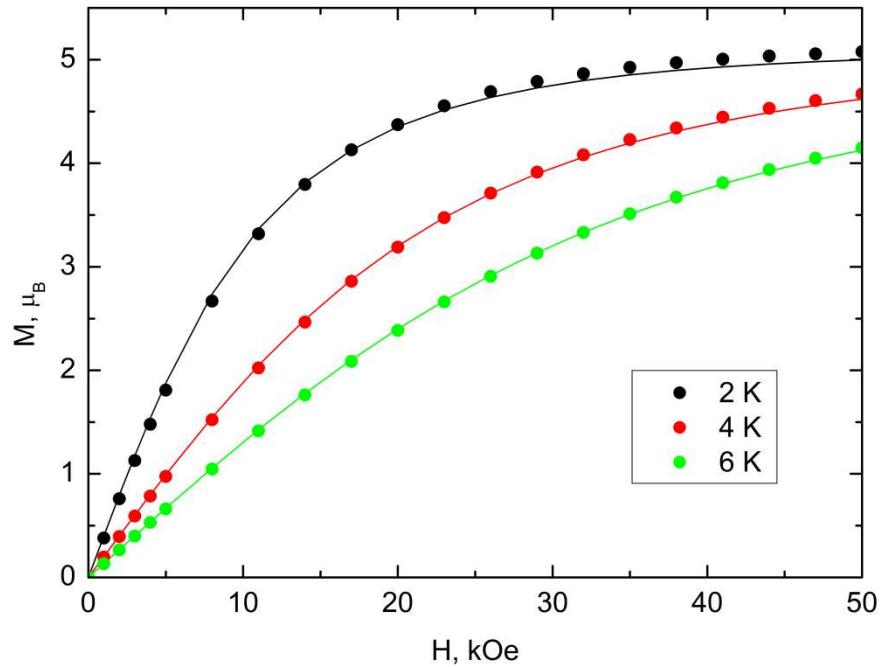


Рисунок В1 – Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при 2, 4 и 6 К для соединения **10.2**. Сплошные линии – теоретические кривые

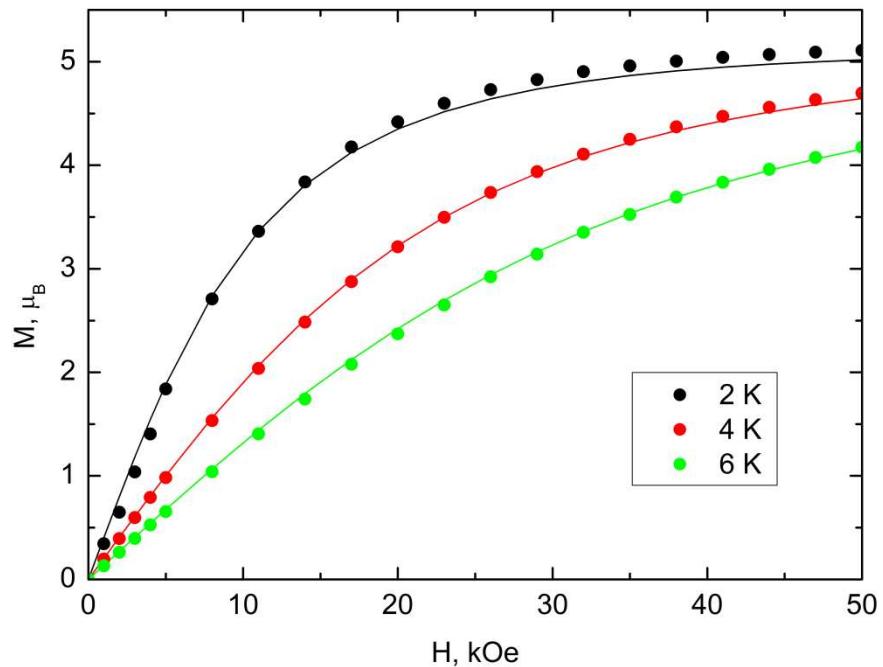


Рисунок В2 – Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при 2, 4 и 6 К для соединения **16.2**. Сплошные линии – теоретические кривые

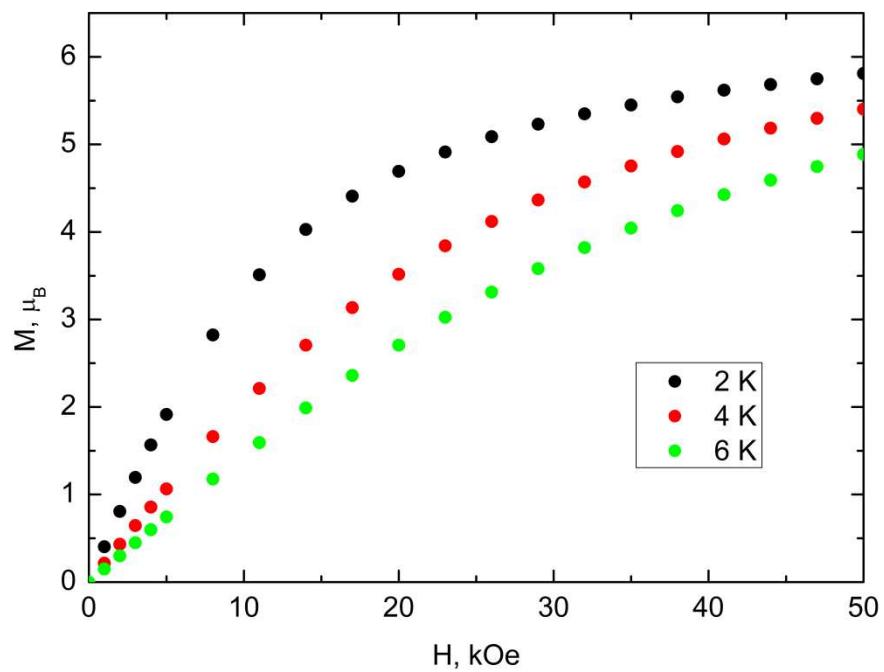


Рисунок В3 – Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при 2, 4 и 6 К для соединения 17.2

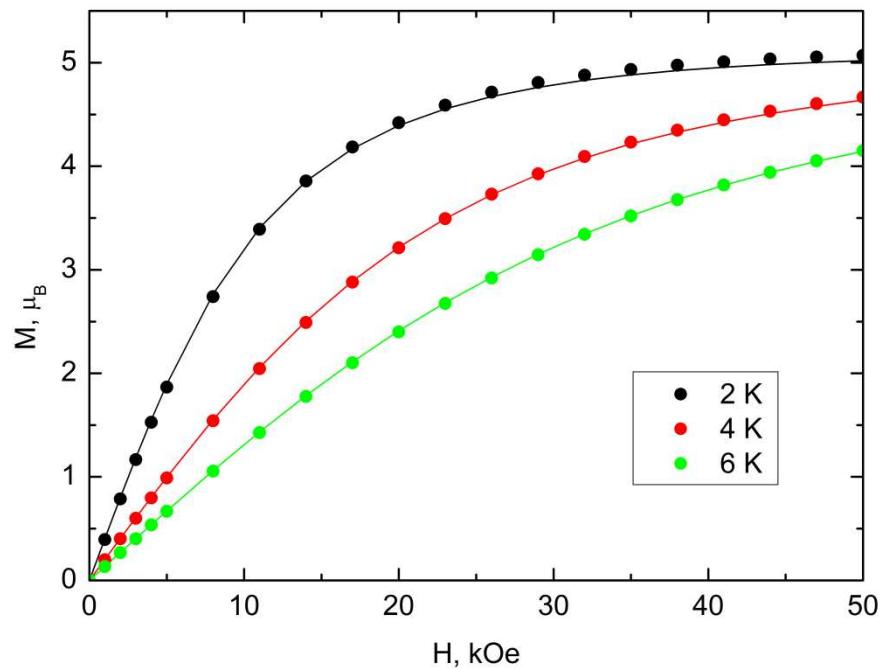


Рисунок В4 – Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при 2, 4 и 6 К для соединения 22.2. Сплошные линии – теоретические кривые

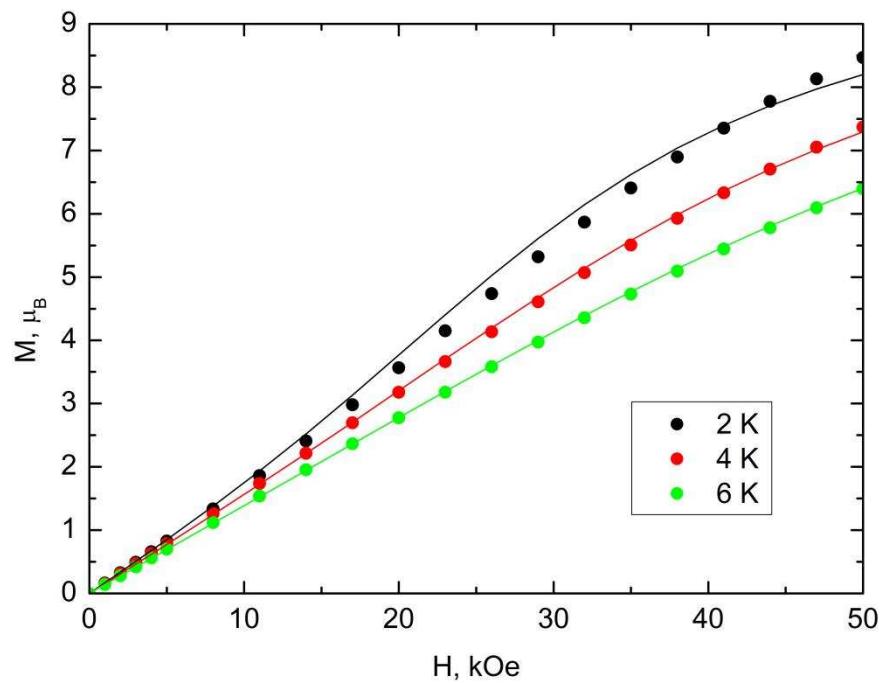


Рисунок В5 – Полевая зависимость намагниченности $M(H)$ при 2, 4 и 6 К для соединения 25.2. Сплошные линии – теоретические кривые