

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно-квалификационной
работы (диссертации)

Тема: Синтез, строение и свойства координационных соединений
железа(II, III) с анионами малоновой кислоты и её замещенных аналогов

Направление подготовки: 04.06.01 – Химические науки

Направленность (профиль): 02.00.01 Неорганическая химия

Форма обучения: Очная

Аспирант _____ /Блинов Даниил Олегович/
Научный руководитель _____ /Кискин Михаил Александрович, д.х.н./
Зав. НОЦ-зав. аспирантурой _____ /Терехова Анна Николаевна/

Москва

2024 г.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Координационные соединения железа с анионами карбоновых кислот привлекают интерес исследователей благодаря наличию у них разнообразных функциональных свойств, таких как биологические, каталитические и в особенности магнитные. Вместе с этим, изучение возможностей влиять на строение получаемых соединений железа и, соответственно, на их свойства также является актуальным направлением исследований. Одним из наиболее удобных подходов к изменению строения карбоксилатных комплексов железа является модификация лиганда путем введения в него различных заместителей или функциональных групп. Использование анионов дикарбоновых кислот в качестве лигандов существенно расширяет синтетические возможности. Из большого перечня дикарбоновых кислот одной из наиболее перспективных является малоновая кислота, благодаря возможности введения различных алкильных и арильных заместителей в ее метиленовый фрагмент, что может достаточно сильно влиять на электронное строение лиганда и образуемого комплекса в целом.

Помимо модификации лиганда, влиять на строение и магнитные свойства образующихся комплексов железа можно путем введения в состав соединения ионов различных диамагнитных металлов, например, щелочных, щелочноземельных, а также переходных с электронной конфигурацией d^0 или d^{10} . Данный подход позволяет осуществлять экранирование парамагнитных центров и снижать вероятность различных ферро- или антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Описанные выше подходы к синтезу гетерометаллических малонатных комплексов железа могут быть применимы не только для получения магнитных материалов и молекулярных магнетиков, но и для получения прекурсоров оксидных материалов, поскольку состав и строение соединений при термораспаде может существенно влиять на образующиеся оксиды и их свойства, такие как каталитические.

Степень разработанности темы исследования

Проведенный анализ литературных данных и поиск по Кембриджской базе структурных данных (КБСД) показал, что имеются лишь отрывочные сведения об исследовании строения и свойств комплексов железа(II, III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. Основное содержание представленных работ ограничено синтезом соединений и проведением некоторых физико-химических анализов (Мёссбауэровская спектроскопия, термогравиметрический анализ).

Цель и задачи

Целью работы был синтез гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(II, III) с дианионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, исследование их строения и физико-химических свойств.

Для достижения заданной цели были определены следующие задачи:

- Исследование комплексообразования дианионов малоновой кислоты по отношению к ионам железа(II, III);
- Установление строения и состава образцов полученных соединений методами монокристалльного рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа;
- Исследование магнитного поведения соединений методом измерения магнитной восприимчивости в статическом и динамическом режиме.

Научная новизна и практическая значимость работы

- Разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических соединений железа(II, III) с дианионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов;
- Найдены подходы к регулированию строения гетероби- и триметаллических координационных полимеров;
- На примере комплексов железа(III) с дианионами малоновой кислоты показана возможность регулировать размерность координационных

полимеров путем введения в реакционную смесь различных щелочноземельных металлов;

- Получены комплексные соединения железа(III), обладающие медленной магнитной релаксацией в приложенном поле.

Методология и методы исследования

Синтез новых координационных соединений железа(II, III) с дианионами малоновой кислоты и её замещенных аналогов осуществлялся путем растворения отдельных исходных веществ с последующим смешиванием растворов. Концентрирование соединений осуществлялось путем медленного испарения на воздухе или в вакууме. Проведение синтезов соединений железа(II) проходило в инертной атмосфере с использованием стандартной техники Шленка.

Строение соединений было установлено методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Чистота образцов полученных соединений была установлена методом порошкового рентгенофазового анализа. Образцы соединений были дополнительно охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Исследование магнитной восприимчивости соединений проводилось в статическом (постоянное поле $H = 5000$ Э) и динамическом режиме (переменное поле напряженностью 1–5 Э, частотные диапазоны 10–100, 100–1000 и 1000–10000 Гц, приложенное постоянное поле напряженностью 0–5000 Э).

Положения, выносимые на публичное представление:

1. Разработка методик синтеза новых гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(II, III) с дианионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов.
2. Анализ влияния катионов щелочных и щелочноземельных металлов на строение и свойства координационных соединений железа(III) с малонат-анионами.
3. Результаты физико-химических исследований полученных соединений.

Степень достоверности и апробация результатов

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

Работа выполнена в рамках реализации проекта Российского научного фонда №19-73-10181, а также в соответствии с госзаданием ИОНХ РАН.

Публикации по теме исследования

Результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 9 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Объем и структура научного доклада

Научный доклад изложен на 22 страницах и содержит 34 рисунка и 1 таблицу. Доклад состоит из общей характеристики и основного содержания научно-квалификационной работы. Основное содержание объединяет в себе три главы, посвященные обсуждению полученных в работе результатов.

Основное содержание

Глава 1. Гомо- и гетерометаллические комплексы железа(II, III) с дианионами малоновой, диметилмалоновой и этилмалоновой кислот

Взаимодействие водных растворов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Na_2Mal приводит к образованию гомометаллического 2D-полимера $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})]_n$ (1). В соединении 1 координационное окружение атома железа(II) образовано шестью атомами O, два из которых принадлежат хелатно координированному дианиону малоновой кислоты, два – двум молекулам воды, координированным в транс-

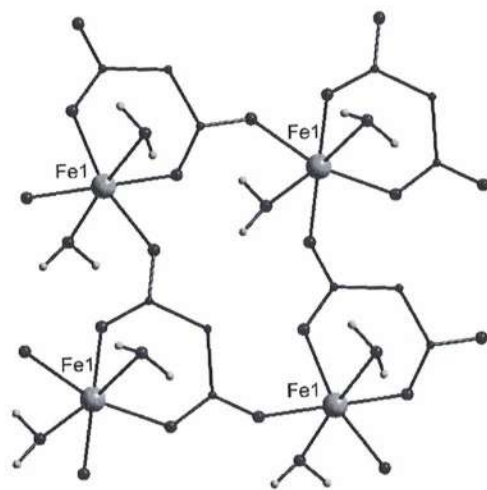


Рис. 1. Фрагмент слоя 1 (атомы H анионов не показаны)

положении, и еще два – двум соседним хелатным фрагментам (рис. 1). Образовавшиеся слои связываются между собой посредством водородных связей между молекулами воды и атомами O карбоксилатных групп.

Было обнаружено, что введение в реакционную смесь, содержащую ионы железа(III) и малонат-анионы, катионов аммония или четвертичных аммониевых оснований может приводить к образованию комплексных солей.

При взаимодействии водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mal}$ образуется комплексная соль $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{Mal})_3] \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2). В составе 2 присутствует комплексный анион $[\text{Fe}(\text{Mal})_3]^{3-}$, образованный атомом железа(III) и тремя хелатно координированными дианионами малоновой кислоты (рис. 2).

Замена малоната аммония на малонат тетраэтиламмония $(\text{NEt}_4)_2\text{Mal}$ также приводит к образованию комплексной соли, однако ее состав и строение отличаются от соединения 2. В анионе полученной комплексной соли $(\text{NEt}_4)[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2]$ (3) атом железа(III) образует бисхелатный фрагмент с двумя дианионами малоновой кислоты, координационное окружение при этом

дополняется двумя координированными в транс-положениях молекулами воды (рис. 3). Анионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2]^-$ связываются между собой в «анионные слои» посредством водородных связей между молекулами воды и атомами О карбоксилатных групп соседних фрагментов, а катионы тетраэтиламмония располагаются между слоями, связываясь с ними посредством слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

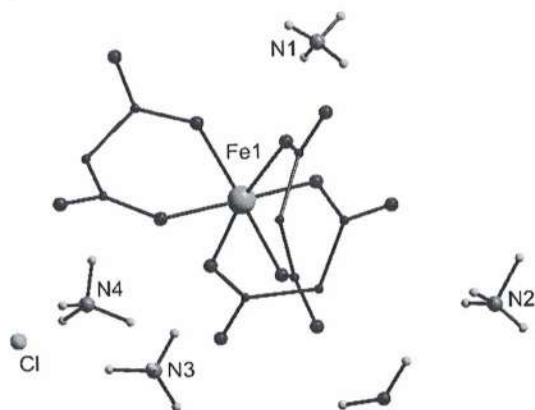


Рис. 2. Строение соединения 2 (атомы Н анионов не показаны)

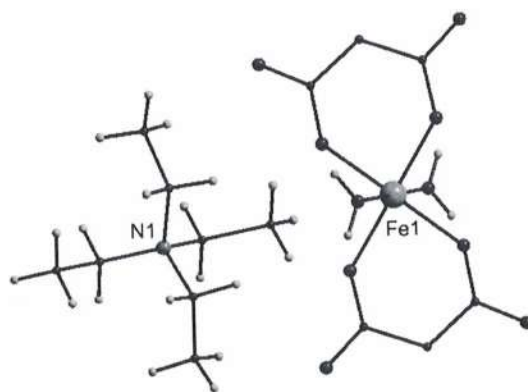


Рис. 3. Строение соединения 3 (атомы Н анионов не показаны)

При смешивании водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2Mal и метанольного раствора полученного *in situ* комплекса $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ [1] с последующим медленным упариванием была получена двойная комплексная соль $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) (рис. 4). В 4 строение анионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mal})_2]^-$ и связывание их в слои идентично 3 (рис. 5). В катионе $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ атом меди(II)

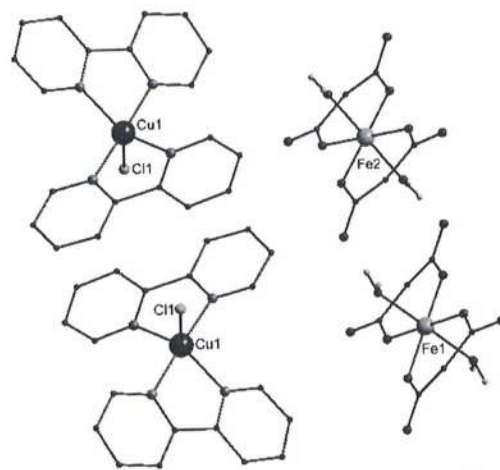


Рис. 4. Строение соединения 4 (атомы Н лигандов и сольватные молекулы H_2O не показаны)

находится в тригонально-бипирамидальном окружении четырех атомов N хелатно координированных молекул 2,2'-бипиридина и одного атома Cl. Катионы связываются между собой посредством $\pi \cdots \pi$ -стекинговых взаимодействий, образуя «катионные слои» (рис. 6).

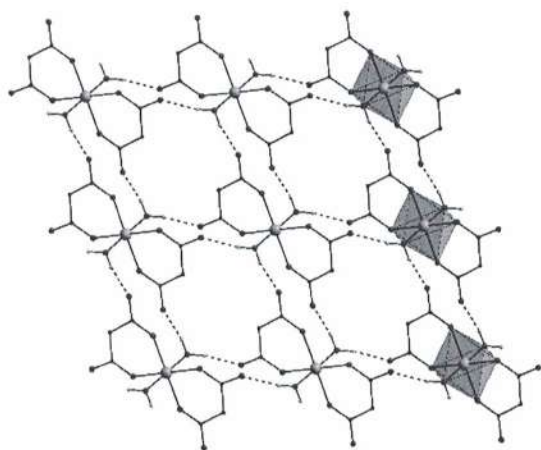


Рис. 5. Фрагмент «анионного слоя» соединений **3** и **4** (атомы Н лигандов не показаны)

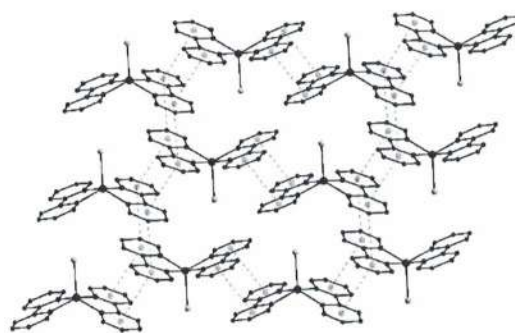


Рис. 6. Фрагмент «катионного слоя» соединения **4** (атомы Н лигандов не показаны)

Введение в реакционную смесь катионов щелочных или щелочноземельных металлов вместо аммония приводит к образованию координационных полимеров различной размерности.

Проведение реакции $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Rb_2Mal или Cs_2Mal в воде приводит к образованию изоструктурных гетеробиметаллических 3D-полимеров $\{\text{M}^{\text{I}}_3(\text{H}_2\text{O})[\text{Fe}(\text{Mal})_3]\}_n$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}$ для **5**, Cs для **6**). В кристалле **5** и **6** атомы железа(III) образуют трисхелатные фрагменты с дианионами малоновой кислоты, подобные соединению **2**, однако связываются между собой в координационный полимер при помощи атомов рубидия или цезия (рис. 7).

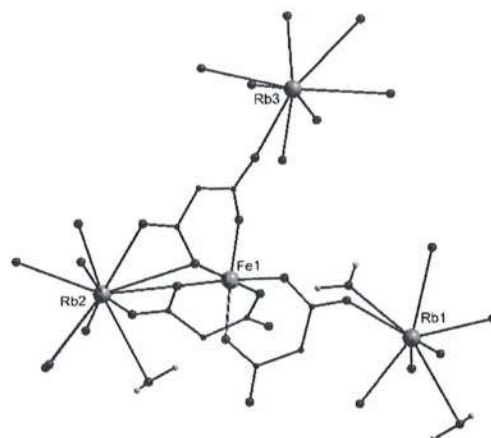


Рис. 7. Фрагмент 3D-полимера **5** (атомы Н анионов не показаны)

При взаимодействии водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}(\text{Mal})$ образуется соединение $\{[\text{Sr}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2(\text{Mal})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**7**). В **7** атомы железа(III) образуют бисхелатные фрагменты с дианионами малоновой кислоты, которые связываются между собой при помощи двух гидроксомостиков, образуя биядерный тетраанион $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Mal})_4\}^{4-}$. Тетраанионы связываются между собой при помощи атомов стронция, образуя 1D-полимер (рис. 8). В

соединении $\{[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2(\text{Mal})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), полученном при взаимодействии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{Mal})$, также имеется центральный металлоостов в виде биядерного тетрааниона, однако при помощи атомов бария они связываются в 2D-полимер (рис. 9).

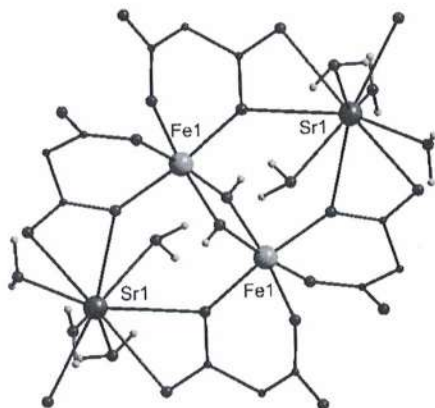


Рис. 8. Фрагмент 1D-полимера 7 (атомы H анионов не показаны)

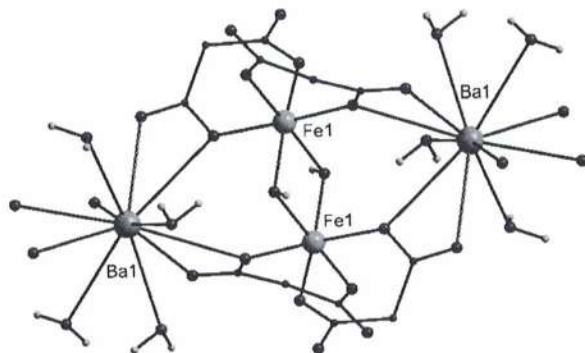


Рис. 9. Фрагмент 2D-полимера 8 (атомы H анионов не показаны)

При изучении возможности более тонкой настройки строения малонатных комплексов железа(III) была получена серия соединений, сочетающих в своем составе катионы аммония, щелочных и щелочноземельных металлов. Взаимодействие водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{Mal}$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$) приводит к образованию изоструктурных гетеротриметаллических координационных 3D-полимеров состава $\{\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m[\text{Fe}(\text{Mal})_3]\}_n$ (соединения **9-M^I-M^{II}**). В структуре соединения **9** атомы железа(III) образуют трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}$ с дианионами малоновой кислоты, которые связываются между собой в 3D-полимер при помощи атомов щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 10).

При замене малонатов щелочных металлов на малонат аммония образуются изоструктурные гетеробиметаллические координационные 2D-полимеры $\{\text{NH}_4\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_m[\text{Fe}(\text{Mal})_3]\}_n$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr}$ для **10**, Ba для **11**). В их структуре трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}$ связываются между собой в слое при помощи атомов щелочноземельных металлов, а сами слои удерживаются между собой посредством водородных связей между

молекулами воды и атомами О карбоксилатных групп. Катионы аммония находятся в небольших полостях между слоями и также связываются с ними посредством водородных связей (рис. 11).

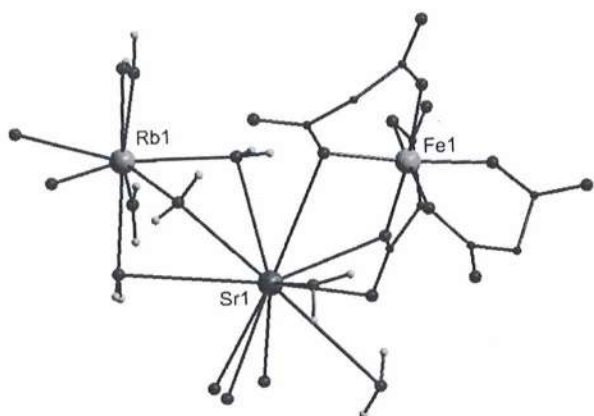


Рис. 10. Фрагмент 3D-полимера 9-Rb-Sr (атомы Н анионов не показаны)

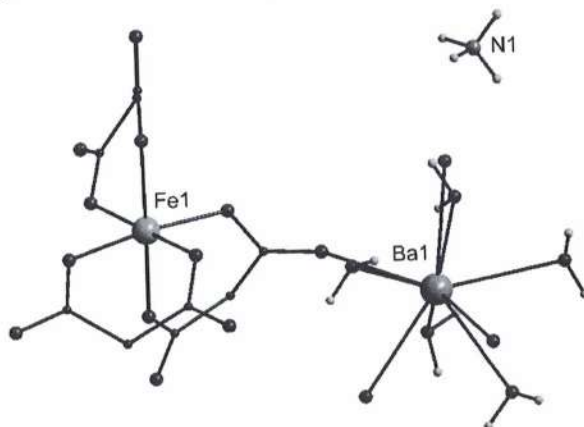


Рис. 11. Фрагмент 2D-полимера 11 (атомы Н анионов не показаны)

Было изучено образование гетерометаллических малонатных комплексов железа(III) с катионами редкоземельных металлов. При взаимодействии водных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mal}$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) с последующим медленным упариванием были получены два сильно отличающихся по своему строению координационных 3D-полимера $\{[\text{LaFe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Mal})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (12) и $\{[\text{Pr}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{Mal})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ (13). Введение в реакцию смесь иных ионов лантанидов ($\text{Nd}, \text{Sm}-\text{Lu}$) приводило к образованию известных гомометаллических малонатных комплексов РЗЭ [2, 3].

Общей чертой соединений 12 и 13 является наличие в структуре трисхелатных фрагментов $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}$, идентичных для соединений, описанных выше. Однако связывание трисхелатных фрагментов происходит различным образом. В соединении 12 фрагменты $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}$ и атомы лантана(III) связываются в 3D-полимер в стехиометрическом соотношении 1 : 1 (рис. 12). Структура соединения 13 резко отличается: каждый атом празеодима(III) образует хелатный фрагмент с дианионом малоновой кислоты, и данные фрагменты $\{\text{Pr}(\text{Mal})\}$ связываются с фрагментами $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}$ в стехиометрическом соотношении 3 : 1 (рис. 13).

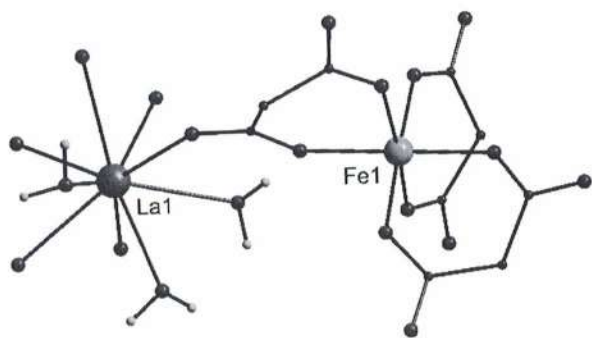


Рис. 12. Фрагмент 3D-полимера 12 (атомы Н анионов не показаны)

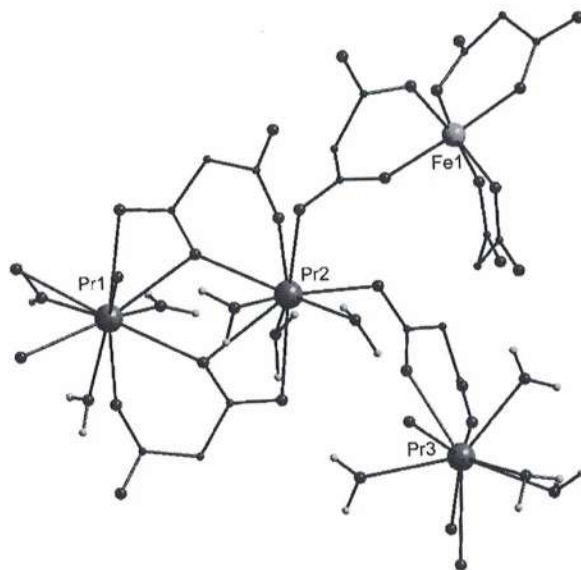


Рис. 13. Фрагмент 3D-полимера 13 (атомы Н анионов не показаны)

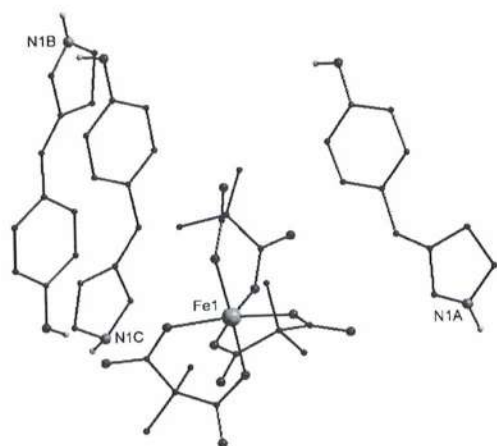


Рис. 14. Строение соединения 14 (атомы Н показаны частично)

В результате реакции $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{Me}_2\text{Mal})$ и 4-((4,5-дигидро-3H-пиррол-3-илиден)метилфенола (p-OH-Bp) в воде были получены кристаллы соединения $(\text{p-OH-BpH})_3[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Mal})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14). В соединении 14 присутствует комплексный анион $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{Mal})_3]^{3-}$, образованный атомом железа(III) и тремя хелатно координированными дианионами

диметилмалоновой кислоты (рис. 14).

Проведение реакции $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{EtMal})$ в водном растворе привело к образованию соединения $\{[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2(\text{EtMal})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (15). Центральный металлоостов соединения 15 похож по своему строению на соединения 7 и 8: атомы железа(III) и дианионы этилмалоновой кислоты образуют бисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{EtMal})_2\}$,

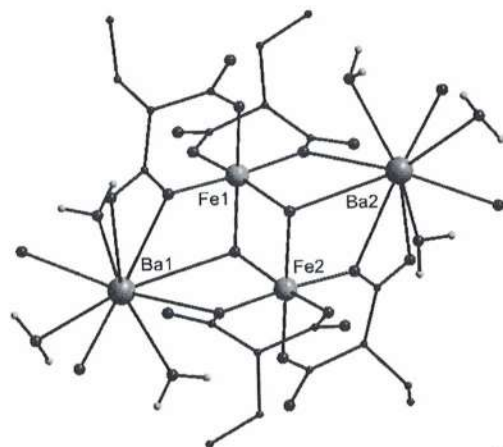


Рис. 15. Фрагмент 1D-полимера 15 (атомы Н показаны частично)

объединяющиеся в биядерный тетраанион при помощи двух гидроксомостиков (рис. 15). Биядерные тетраанионы $\{\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{EtMal})_4\}^{4-}$ при помощи атомов бария связываются в 1D-полимер.

Магнитные свойства полученных соединений

По данным магнетохимических исследований для соединения **9-Rb-Sr**, значение χ_T при 300 К составляет $4.49 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что согласуется со значением χ_T для изолированного иона железа(III) (${}^6\text{A}_{1g}$, $S = 5/2$, $g = 2$, $\chi_{T \text{ расч}} = 4.44 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$). При понижении температуры до 25К значение χ_T остается практически

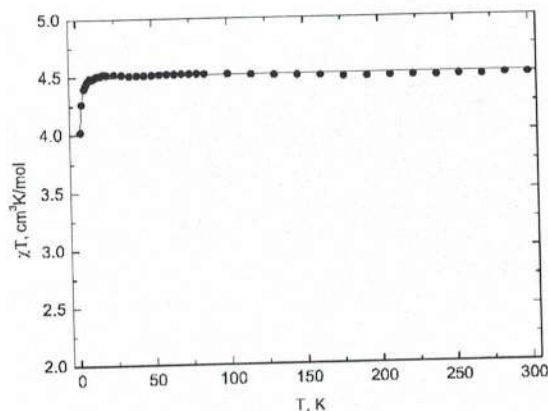


Рис. 16. Температурная зависимость χ_T для соединения **9-Rb-Sr** в поле 5000 Э. Красная линия – теоретическая кривая

неизменным и при дальнейшем охлаждении плавно снижается до своего минимального значения $4.02 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 16).

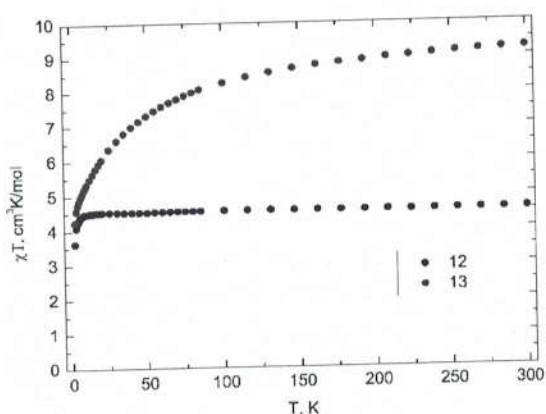


Рис. 17. Температурная зависимость χ_T для соединений **12** и **13** в поле 5000 Э

Для соединений **12** и **13** значения χ_T при 300 К составляют 4.55 и $9.23 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. В случае соединения **12** экспериментальное значение χ_T близко к теоретическому для изолированного иона железа(III), а в случае **13** – немного ниже суммы теоретических значений для

изолированных трех ионов празеодима(III) и железа(III), что может быть объяснено наличием слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий в кристаллической структуре соединений. При понижении температуры значение χ_T соединения **12** остается практически неизменным до 25 К, после чего плавно снижается до минимального значения $3.63 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для

соединения **13** значение χT плавно снижается на всем температурном диапазоне до минимального значения $4.24 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 17).

Измерения динамической магнитной восприимчивости позволило определить наличие медленной магнитной релаксации соединений **12** и **13**, в то время как для **9-Rb-Sr** таковой не наблюдалось. Для соединения **12** медленная релаксация намагниченности наблюдается в приложенном поле 5000 Э (рис. 18). Наилучшая аппроксимация была осуществлена суммой механизмов Рамана и квантового туннелирования намагниченности со следующими параметрами: $C_{\text{Raman}} = 48.9 \text{ К}^{-3.5} \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau^{-1}_{\text{КТН}} = 24345 \text{ с}^{-1}$. Для соединения **13** медленная релаксация намагниченности также наблюдается в приложенном поле 2500 Э (рис. 19). Наилучшая аппроксимация зависимости τ ($1/T$) была проведена с использованием механизмов Рамана и КТН: $C_{\text{Raman}} = 2 \text{ К}^{-7} \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau^{-1}_{\text{КТН}} = 8502 \text{ с}^{-1}$.

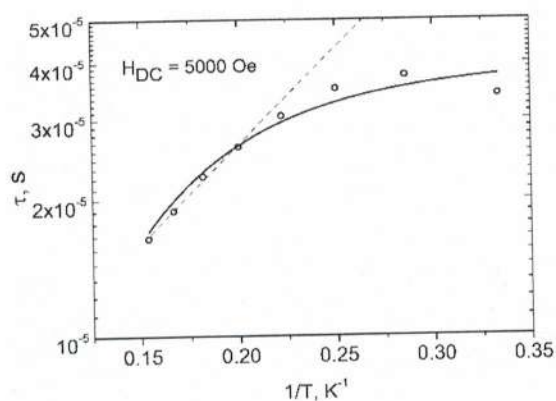


Рис. 18. Зависимость τ ($1/T$) для соединения **12**. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха. Синяя линия – аппроксимация всего диапазона по механизму Рамана и КТН.

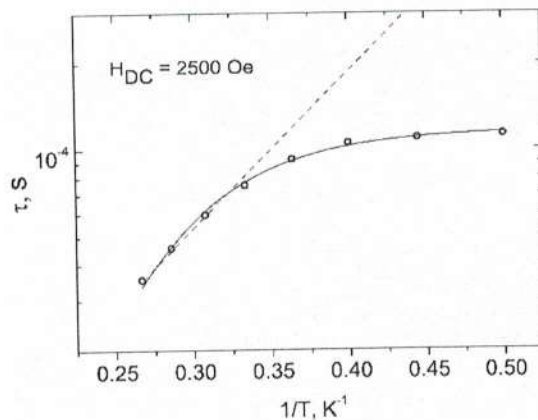


Рис. 19. Зависимость τ ($1/T$) для соединения **13**. Красная линия – аппроксимация высокотемпературной части по механизму Орбаха. Синяя линия – аппроксимация всего диапазона по механизму Рамана и КТН.

Глава 2. Гетерометаллические комплексы железа(III) с дианионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты

При взаимодействии нитрата железа(III) с натриевой, рубидиевой или цезиевой солью циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты были получены изомерные гетеробиметаллические 2D-полимеры $[M^I\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ ($M^I = \text{Na}$ для **16**, Rb для **17**, Cs для **18**). В структуре соединений **16–18** атомы железа(III) находятся в октаэдрическом окружении шести атомов O двух хелатно координированных дианионов циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и двух атомов O координированных молекул воды. Вместе с этим, в соединениях **17** и **18** координированные молекулы воды занимают *транс*-положения, а в соединении **16** – *цис*-положения (рис. 20, 21). Бисхелатные фрагменты в соединениях **16–18** связываются в слои при помощи атомов щелочных металлов, а сами слои удерживаются между собой при помощи водородных связей между молекулами воды и атомами O карбоксилатных групп. Данная серия соединений демонстрирует зависимость строения центрального металлоостова от ионного радиуса введенного в состав комплекса щелочного металла.

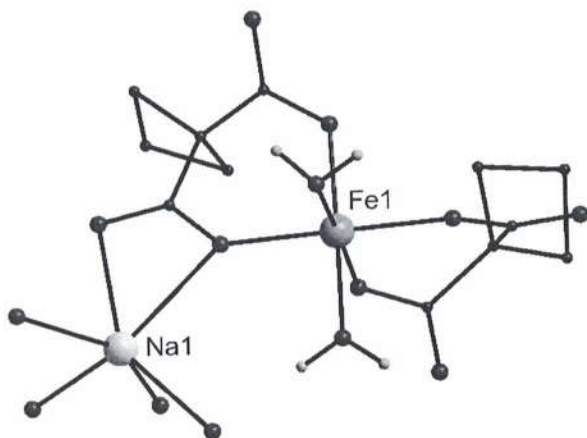


Рис. 20. Фрагмент 2D-полимера **16** (атомы H анионов не показаны)

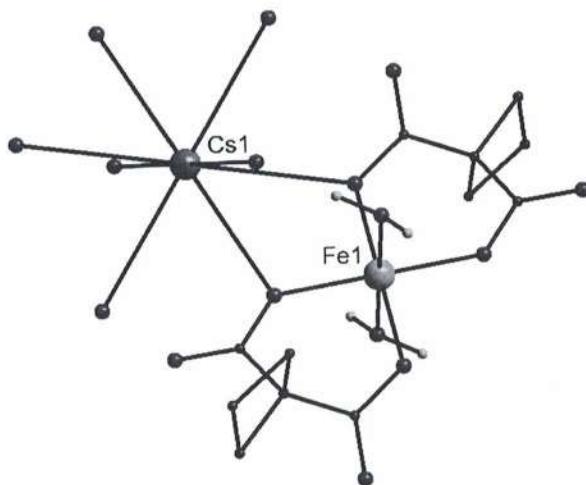


Рис. 21. Фрагмент 2D-полимера **18** (атомы H анионов не показаны)

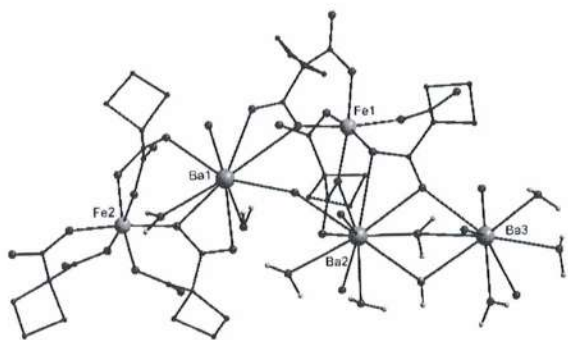


Рис. 22. Фрагмент 3D-полимера 19 (атомы Н анионов не показаны)

Введение в реакцию смесь ионов бария вместо щелочных металлов привело к образованию 3D-полимерного комплекса $\{[\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{cbdc})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (19). В кристаллической структуре соединения 19 атомы железа(III)

образуют трисхелатные фрагменты с дианионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты, которые связываются в 3D-полимер при помощи атомов бария (рис. 22).

Магнитные свойства полученных соединений

С целью изучения влияния атомов щелочных металлов на свойства получаемых соединений, было проведено магнетохимическое исследование соединений 16–18. Согласно экспериментальным данным, значения χ_T при 300 К составляют 4.50, 4.51 и 4.48 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно, что

хорошо сходится с теоретическим значением для изолированных ионов железа(III) (рис. 23). При охлаждении значения χ_T остаются постоянными до 50 К, после чего для соединений 17 и 18 они снижаются до 3.67 и 3.47 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. В случае соединения 16, плавное снижение χ_T наблюдается уже при 90 К, и при 2 К оно принимает минимальное значение 2.54 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$. Аппроксимация экспериментальных кривых зависимости $\chi_T(T)$ при помощи программы РНІ позволила определить значения g -факторов, констант обмена zJ и параметров магнитной анизотропии D (табл. 1).

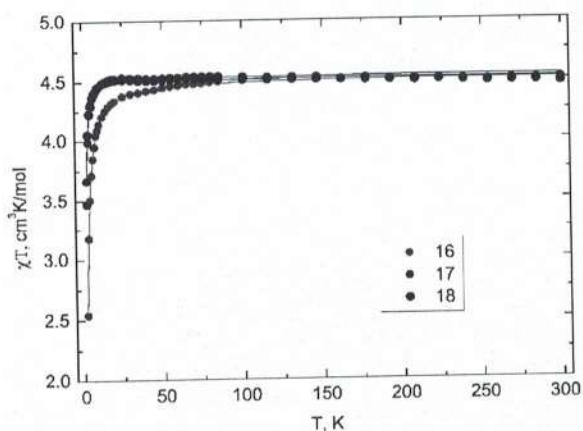


Рис. 23. Температурная зависимость χ_T для соединений 16–18 в поле 5000 Э. Сплошные линии – теоретические кривые

Таблица 1.

Параметр	16	17	18
g	2.03	2.03	2.04
$zJ, \text{см}^{-1}$	-0.050	-0.009	-0.010
$D, \text{см}^{-1}$	-1.13	0.63	0.61

Исходя из значений полученных аппроксимационных параметров, для соединений **17** и **18** наблюдается магнитная анизотропия типа «легкая плоскость», в то время как для **16** – «легкая ось».

По данным измерений магнитной восприимчивости в динамическом режиме, медленная релаксация намагниченности для соединений **16–18** не наблюдалась.

Глава 3. Гомо- и гетерометаллические комплексы железа(II, III) с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты

В результате реакции $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_2(\text{cpdc})$ в водном растворе был получен гомометаллический комплекс железа(II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20). Соединение 20 является комплексной солью, состоящей из гексааквакатиона железа(II) и комплексного аниона $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2]^{2-}$. В структуре аниона атом железа образует бисхелатный фрагмент с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты, а его координационное окружение завершается двумя координированными в *транс*-положениях молекулами воды (рис. 24).

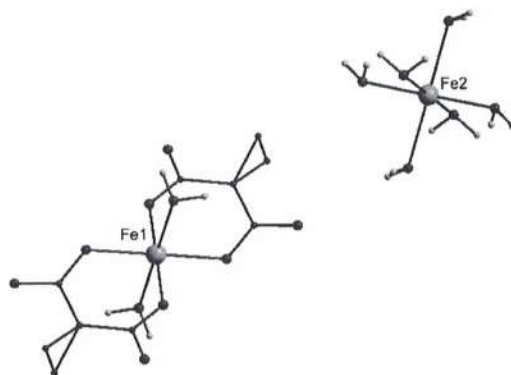


Рис. 24. Строение соединения 20. Сольватные молекулы H_2O и атомы Н анионов не показаны

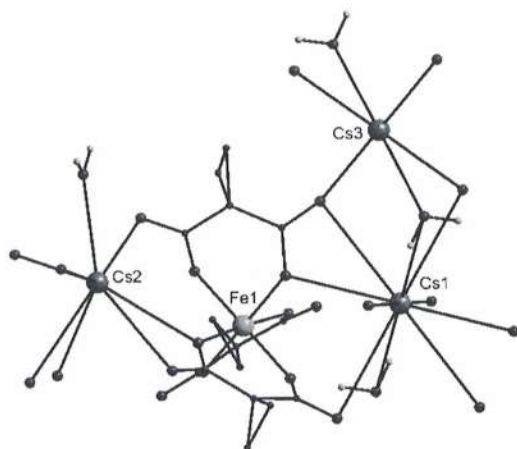


Рис. 25. Фрагмент 3D-полимера 22 (атомы Н анионов не показаны)

Использование в качестве исходной соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вместо $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в реакции с $\text{Rb}_2(\text{cpdc})$ или $\text{Cs}_2(\text{cpdc})$ позволило получить изоструктурные гетеробиметаллические координационные 3D-полимеры $\{\text{M}^{\text{I}}_3(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Fe}(\text{cpdc})_3]\}_n$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Rb}$ для 21, Cs для 22). В структуре обоих полимеров трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}$ связываются между собой при помощи атомов рубидия или цезия, соответственно (рис. 25).

В результате взаимодействия водных растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{cpdc})$ было получено соединение $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$ (23). Комплекс 23 представляет собой 2D-полимер, слои которого образованы трисхелатными фрагментами $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}$, связанные между собой атомами кальция (рис. 26, 27). Поскольку атомы кальция и фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}$ находятся в стехиометрическом соотношении 2 : 1, в слое возникает избыточный

положительный заряд, который компенсируется внешнесферным нитрат-анионом.

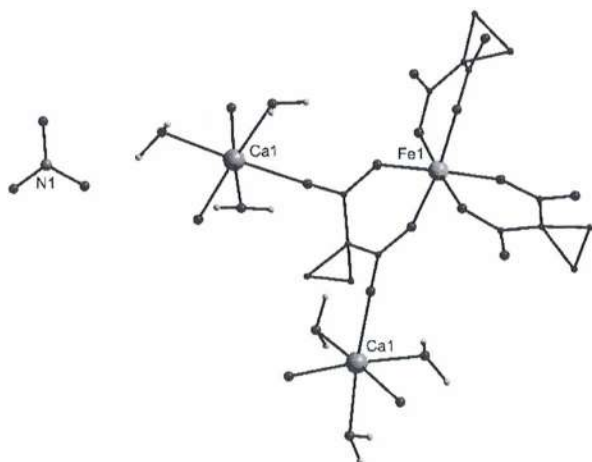


Рис. 26. Фрагмент 2D-полимера **23** (атомы N анионов не показаны)

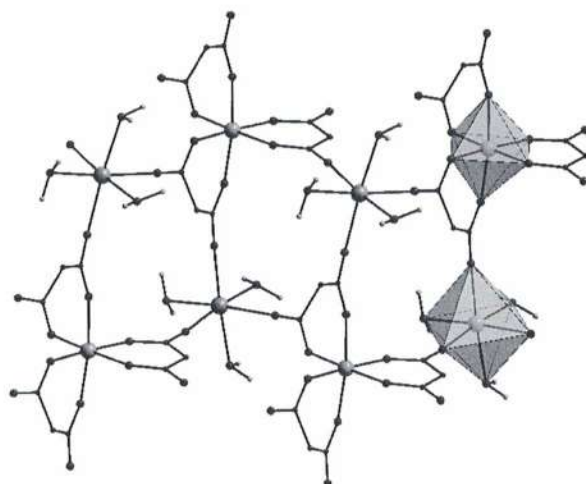


Рис. 27. Упаковка слоя соединения **23** (метиленовые группы анионов не показаны)

При проведении реакции $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кальциевой или стронциевой соли циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты были получены соединения $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{cpdc})_6]_n$ (**24**) и $\{[\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{cpdc})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**25**), соответственно. В структуре обоих соединений трисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}$, подобные для комплексов **21–23**, связываются атомами кальция или стронция в соответствующие 3D-полимеры (рис. 28, 29).

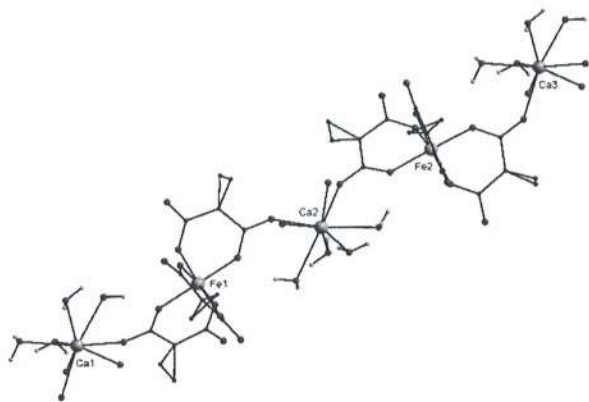


Рис. 28. Фрагмент 3D-полимера **24** (атомы N анионов не показаны)

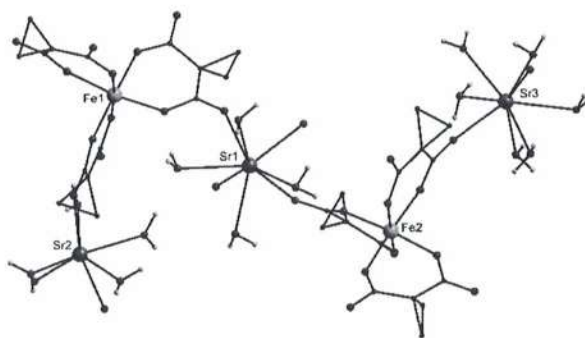


Рис. 29. Фрагмент 3D-полимера **25** (атомы N анионов не показаны)

Использование бариевой соли циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты с сохранением условий реакции приводит к образованию необычного по своему строению координационного 3D-полимера $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{cpdc})_5(\text{H}_2\text{O})_8]_n$ (**26**). В

структуре соединения **26** атомы железа(III) по своему координационному окружению делятся на два типа: атомы Fe1 образуют бисхелатные фрагменты с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты $\{Fe(cpdc)_2\}$, а атомы Fe2 – трисхелатные $\{Fe(cpdc)_3\}$. Бис- и трисхелатные фрагменты, чередуясь, связываются между собой в цепочки, которые, в свою очередь, при помощи атомов бария связываются в 3D-полимер (рис. 30). Было обнаружено, что нагрев реакционной смеси приводит к образованию примеси кристаллов 1D-полимера $[Ba_2Fe_2(H_2O)_{12}(OH)_2(cpdc)_4]_n$ (**27**), в структуре которого имеются биядерные фрагменты $\{Fe_2(OH)_2(cpdc)_4\}$, аналогичные соединениям **7**, **8** и **15**.

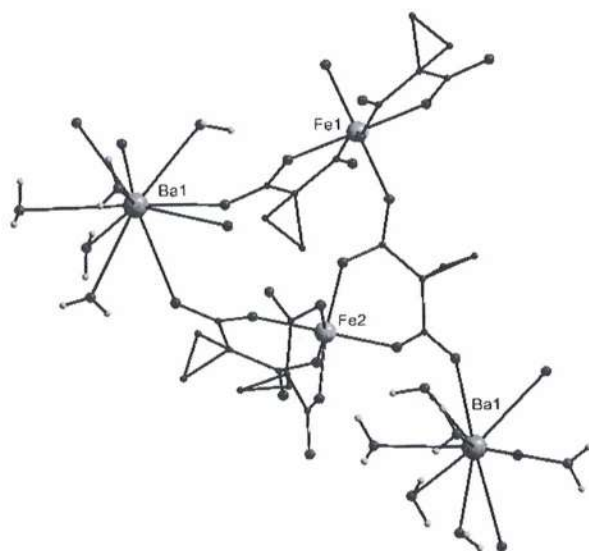


Рис. 30. Фрагмент 3D-полимера **26** (атомы H анионов не показаны)

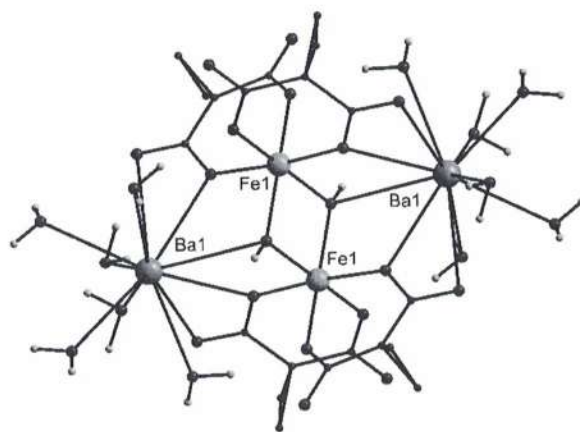


Рис. 31. Фрагмент 1D-полимера **27** (атомы H анионов не показаны)

С целью изучения возможности комбинировать в структуре соединений атомы щелочных и щелочноземельных металлов, была проведена реакция $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $SrCl_2$ и $Cs_2(cpdc)$. В результате был получен гетеротриметаллический координационный 3D-полимер $\{[Cs_2Sr_5Fe_4(cpdc)_{12}(H_2O)_{28}] \cdot 2H_2O\}_n$ (**28**)

(рис. 32). В структуре соединения **28** связанные между собой атомы цезия, стронция и трисхелатные фрагменты $\{Fe(cpdc)_3\}$ находятся в

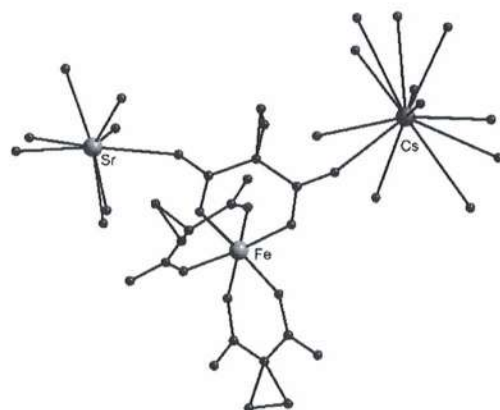


Рис. 32. Упрощенный фрагмент 3D-полимера **28** (атомы H не показаны)

стехиометрическом соотношении 2 : 5 : 4. Стоит отметить, что введение в реакцию смесь $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вместо SrCl_2 приводит к образованию соединения **26**.

Магнитные свойства полученных соединений

По данным магнетохимических исследований соединений **23** и **26**, значение χ_T при 300 К составляет 4.49 и 8.77 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Для соединения **23** экспериментальное и теоретическое значения χ_T хорошо согласуются, в то время как для соединения **26** экспериментальное значение меньше рассчитанной суммы для двух изолированных ионов железа(III). При понижении температуры значение χ_T для соединения **23** остается практически неизменным до 8 К, после чего плавно снижается до минимального значения 4.15 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К (рис. 33). Для соединения **26** наблюдается снижение χ_T на всем температурном диапазоне: плавно до 8.10 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 40 К, затем более резко до 1.82 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К. Подобное поведение кривой зависимости $\chi_T(T)$ может свидетельствовать о наличии антиферромагнитных взаимодействий в цепочках $-\{\text{Fe}(\text{cpdc})_2\}-\{\text{Fe}(\text{cpdc})_3\}-$.

Измерение магнитной восприимчивости соединения **23** позволило определить наличие медленной релаксации намагниченности в приложенном поле 2500 Э (рис. 34). Наилучшая аппроксимация зависимости τ ($1/T$) была проведена с использованием механизма Рамана ($C_{\text{Raman}} = 317 \text{ К}^{-2.85} \cdot \text{с}^{-1}$).

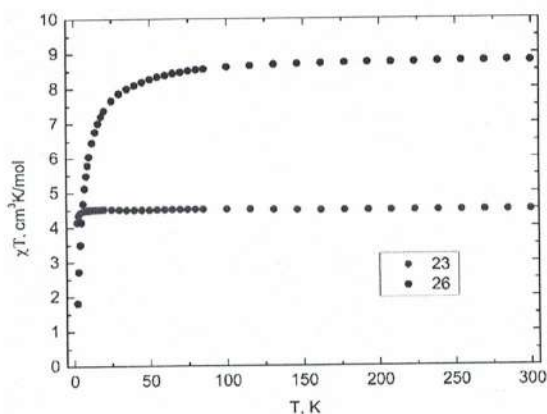


Рис. 33. Температурная зависимость χ_T для соединений **23** и **26** в поле 5000 Э

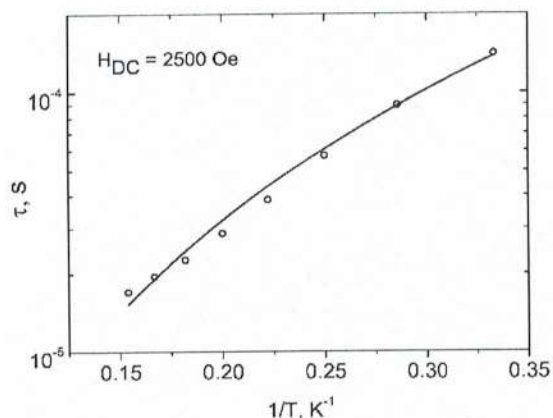


Рис. 34. Зависимость τ ($1/T$) для соединения **23**. Синяя линия – аппроксимация по механизму Рамана

Выводы

- Найдено, что ионы железа(III) образуют преимущественно трисхелатные фрагменты с дианионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов;
- На примере малонатных комплексов железа(III) показано, что введение в реакционную смесь катионов аммония или четвертичных аммониевых оснований может приводить к образованию комплексных солей;
- Установлено влияние исходной соли железа(III) на состав и строение образующихся координационных полимеров на примере комплексов с катионами кальция и анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты;
- На примере серии соединений железа(III) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов и анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты показано, что образуются преимущественно трехмерные координационные полимеры;
- Показано, что комплексы железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов могут проявлять медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле.

Список публикаций аспиранта по теме диссертации:

1. Блинов Д.О., Зорина-Тихонова Е.Н., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Еременко И.Л. Синтез и строение малонатов железа(III) с катионами рубидия и цезия // *Коорд. хим.*, 2022, 48, 8, 483–488.
2. Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Блинов Д.О., Зверева О.В., Пешкова Е.Ю., Смолобочкин А.В., Еременко И.Л. Синтез и строение комплексных солей с катионами 3-арилиден-1-пирролина // *Коорд. хим.*, 2022, 48, 12, 760–772.
3. Гоголева Н.В., Блинов Д.О., Новикова У.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Нелюбина Ю.В., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. Синтез новых малонатов меди(II) и железа(III) с катионами бария // *Журн. структ. хим.*, 2023, 64, 6, 112188.

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

Список цитируемой литературы

1. C. O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway. Crystal structures, electronic properties and structural pathways of thirty $[\text{Cu}(\text{bipy})_2\text{X}][\text{Y}]$ complexes, where $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- or I^- // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 11, 1835–1844.
2. E. Hansson // *Acta Chem. Scand.*, 1973, 27, 2841.
3. F.S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, J. Pasan, L. Canadillas-Delgado, P. Fabelo, M. Hernandez-Molina, A. D. Lozano-Gorrin, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez. Crystal growth and structural remarks on malonate-based lanthanide coordination polymers // *CrystEngComm*, 2016, 18, 40, 7831–7842.