

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
НИТРАТА ОКСОПРОПИОНАТА ЖЕЛЕЗА(III) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot(\text{HNO}_3)$**

М.П. Кендин, К.А. Лысенко, Д.М. Цымбаренко

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru, tsymbarenko@gmail.com

*Статья поступила
01.01.2023*

*С доработки
31.01.2023*

*Принята к публикации
01.02.2023*

Взаимодействием металлического железа и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с концентрированной пропионовой кислотой получено соединение состава $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot(\text{HNO}_3)$ (**1**; Prop^- – пропионат $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$), для которого методом рентгеноструктурного анализа монокристалла установлена кристаллическая структура при 100, 200 и 300 К. Согласно экспериментальным данным, соединение **1** представляет собой упаковку комплексных катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ и нитрат-анионов, в полостях которой располагаются молекулы азотной кислоты. Методами рентгеновской дифракции при переменной температуре для соединения **1** впервые обнаружено существование структурного фазового перехода, выражающегося в частичном упорядочении алифатических заместителей в анионных лигандах, изменении конфигурации водородных связей $\text{NO}_2-\text{OH}\cdots\text{O}-\text{NO}_2$ и понижении кристаллографической симметрии комплексных катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$. Исследовано тепловое расширение кристаллической структуры **1** в диапазоне температур 100–300 К, из экспериментальных данных обнаружено немонотонное изменение параметра элементарной ячейки *b* при нагревании с выраженным участками положительного и отрицательного теплового расширения.

DOI: 10.26902/JSC_id107594
EDN: KBMRKG

Ключевые слова: кристаллическая структура, рентгеновская дифракция, карбоксилаты металлов, пропионаты, железо, полиядерные комплексы, фазовые переходы, сверхструктурное упорядочение, тепловое расширение, полигермическая рентгеновская дифракция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям металлов с органическими лигандами, представляющим ценность как непосредственно функциональные материалы (люминесцентные [1–4], магнитные [5–7], каталитические [8–10] и т.д.) и как эффективные прекурсоры для получения неорганических наноматериалов [11–14]. В число различных классов координационных соединений, вызывающих большое внимание исследователей, входят карбоксилаты (Carb) металлов. Данная группа соединений, помимо простоты синтеза и химической устойчивости, характеризуется чрезвычайно богатым структурным разнообразием благодаря способности карбоксилат-аниона к проявлению различных структурных функций [15, 16]. Более того, топологией структуры и физико-химическими свойствами комплекса можно управлять, варьируя ион-комплексообразователь

и/или заместители в карбоксилат-анионах, что делает карбоксилаты металлов перспективными объектами для направленного синтеза координационных соединений с заданной структурой и свойствами.

Среди карбоксилатов металлов весьма распространены олигоядерные комплексы: тетраэдры $[M_4OCarb_6]$ ($M = Be^{2+}$ [17], Zn^{2+} [18]), димеры $[M_2Carb_4]$ со структурой типа «китайский фонарик» ($M = Cr^{2+}$ [19], Cu^{2+} [20–25], Ni^{2+} [26], Mo^{2+} [27], Rh^{2+} [28] и др.), а также тримеры $[M_3OCarb_6]$, причем последние существуют как в виде нейтральных молекул в случае смешанно-валентных (+2,+3) соединений [29–32], так и в виде катионных комплексов в случае трехзарядных ионов p - и d -металлов (Al^{3+} [33–35], Cr^{3+} [36, 37], Mn^{3+} [38], Fe^{3+} [39, 40] и т.д.); в последнем случае электронейтральность структуры обеспечивается наличием дополнительного аниона во внешней сфере.

Трехъядерные оксокарбоксилаты железа достаточно подробно исследованы с точки зрения и кристаллической структуры, и магнитных свойств [39–45]. В частности, описано соединение состава $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6](NO_3)\cdot(HNO_3)$ (отсюда и далее – соединение 1; $Prop^-$ – пропионат $C_2H_5COO^-$), строение которого изучено методами РСА и мессбауэровской спектроскопии [46]; при этом спектр был записан при 78 К, а эксперимент по рентгеновской дифракции проводили при 180 К. Хотя данные мессбауэровской спектроскопии не указывают на понижение симметрии комплексных катионов при низкой температуре (78 К), среди пропионатов металлов неоднократно сообщалось о существовании низкотемпературных фазовых переходов, выражавшихся в упорядочении алифатических групп конформационно гибких пропионат-анионов и искажении супрамолекулярной организации структурных единиц [25, 47–49]. Применительно к оксо-пропионатам железа(III) подобный фазовый переход может привести к понижению кристаллографической и/или локальной («спектроптической») симметрии комплексного катиона, и, как следствие, – к тонкому расщеплению электронных уровней, не регистрируемому спектроскопией Мессбауэра, но, возможно, обнаруживаемому другими методами, например в спектрах ЭПР. Таким образом, представляет интерес исследование способности соединения 1 к фазовым переходам при температурах ниже 180 К и определение кристаллической структуры низкотемпературной фазы, что могло бы быть полезно при дальнейшей интерпретации спектроскопических данных для данного соединения при пониженных температурах.

В настоящей работе проведено подробное структурное исследование соединения 1 в диапазоне температур 100–300 К методами рентгеновской дифракции на порошках и монокристаллах. Впервые установлено, что при охлаждении ниже 140 К соединение 1 претерпевает обратимый переход в низкотемпературную фазу, для которой также впервые была расшифрована кристаллическая структура. Показано, что фазовый переход сопровождается частичным упорядочением этильных групп в анионных лигандах, понижением кристаллографической симметрии комплексных катионов $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6]^+$, а также изменением конфигурации водородной связи между молекулами азотной кислоты и нитрат-анионами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В рамках работы для проведения синтезов использованы следующие реагенты без дополнительной очистки: железо карбонильное («Реахим», ОСЧ), $Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$ («Реахим», Ч), пропионовая кислота (НProp; «Русхим», 99 %).

Синтез соединения $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6](NO_3)\cdot(HNO_3)$ (1). Навески $Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$ (1.281 г, 3.17 ммоль) и порошка железа (0.023 г, 0.41 ммоль) помещали в стакан, после чего добавляли 10 мл (~133 ммоль) концентрированной НProp и перемешивали реакционную смесь в течение нескольких часов при нагревании до 75 °C до полного растворения реагентов. Результатирующий темно-бурый раствор упаривали при 95 °C до 50 % от изначального объема, затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в закрытой пластиковой виале в течение нескольких месяцев, в результате чего выделен кристаллический осадок темно-коричневого цвета, из которого были отобраны пригодные для РСА монокристаллы. Основную массу твердого продукта отделяли от маточного раствора фильтрованием и хранили в закрытом эппendorфе при комнатной температуре. Выход продукта составил около 60 %.

[Fe₃O(H₂O)₃Prop₆](NO₃)·(HNO₃) (1). Рассчитано для C₁₈H₃₇Fe₃N₂O₂₂ (%): Fe 20.9, C 27.0, N 3.5, H 4.7. Найдено (%): Fe 21.3, C 26.6, N 3.3, H 4.7. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3311, 3193 ν (O—H); 2980, 2944, 2885 ν (C—H); 2845; 2730; 1706 ν (NOO); 1642 δ (H₂O); 1574 ν_{as} (COO); 1519; 1467 δ_{as} (CH₃); 1428 ν_s (COO); 1378 δ_s (CH₃); 1327; 1304; 1243; 1082; 1015; 952; 893; 841; 810; 786; 722; 607.

Элементный анализ на C, H, N выполнен на приборе Elementar Vario MICRO cube. Содержание Fe в образце определено из данных гравиметрии путем отжига навески вещества в алундовом тигле при 600 °C на воздухе до достижения постоянной массы (весовая форма – Fe₂O₃). Термогравиметрический анализ выполнен на приборе Derivatograph Q-1500 D в воздушной атмосфере в алундовых тиглях без крышек при скорости нагрева 10 °C/мин в диапазоне температур 25–600 °C.

ИК спектры записаны на приборе PerkinElmer Spectrum 3 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне 520–4000 см⁻¹.

Данные порошковой рентгеновской дифракции при комнатной температуре записаны на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (напряжение и ток рентгеновской трубы – 40 кВ, 15 мА, СиK_α излучение, K_β-фильтр, однокоординатный детектор D/teX Ultra, геометрия Брэгга–Брэнтano, диапазон углов 2θ: 5–80°).

Данные порошковой рентгеновской дифракции в диапазоне температур 100–320 К записаны на дифрактометре Bruker D8 QUEST (напряжение и ток рентгеновской трубы – 50 кВ, 1.5 мА, MoK_α излучение, оптика Монтеля, расходимость пучка 5 мрад, угловой размер заглушки первичного пучка 2.3°, двухкоординатный CMOS детектор Photon III, геометрия Дебая–Шерпера, диапазон углов 2θ: 2.7–40°). Порошковый образец плотно набивали в капилляр из полиимида Kapton® диаметром 0.5 мм, помещали на дифрактометре в поток азота при температуре 100 К и нагревали в пошаговом режиме (10 °C/шаг) со средней скоростью 2.5 °C/мин. Дифракционные данные при каждой температуре получены азимутальным интегрированием двумерных данных рентгеновской дифракции с применением калибровки по стандартному образцу LaB₆ (NIST SRM660c). Детально процесс сбора данных порошковой дифракции с помощью монокристального дифрактометра Bruker D8 QUEST и их обработки с использованием оригинального программного обеспечения FormiX v.0.8 описан в нашей работе [50].

Дифракционные эксперименты на монокристаллах выполнены на том же приборе Bruker D8 QUEST в диапазоне температур 100–300 К с шагом 10 К. Полные эксперименты (полнота сбора данных 99.8–99.9 % для 2θ ≤ 54°) для решения и уточнения кристаллической структуры соединения 1 выполнены при 100 К, 200 К и 300 К. Массивы дифракционных данных при прочих температурах собраны в режиме «быстрого» ф-сканирования (полнота сбора данных ~80 % для 2θ < 46°) и использованы для индицирования и определения температурной зависимости параметров элементарной ячейки и интенсивностей сверхструктурных отражений. Первичные дифракционные данные проиндексированы с помощью программы cell_now и проинтегрированы в программе SAINT из пакета SHELXTL PLUS [51–53]. Кристаллические структуры решены прямыми методами (SHELXS) и алгоритмом двойного пространства (SHELXT) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL) с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов и изотропными тепловыми параметрами для атомов водорода. Атомы водорода молекул воды и азотной кислоты локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с мягкими ограничениями на длины связей O—H и валентные углы H—O—H. Остальные атомы водорода введены в расчет из геометрических соображений и уточнены в модели «наездника» с фиксированными изотропными тепловыми параметрами. Положения атомов углерода в разупорядоченных структурных фрагментах определены из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены с мягкими ограничениями на длины связей C—C и валентные углы C—C—C, а также на тепловые параметры атомов углерода; заселенности разупорядоченных групп уточнены как свободные переменные. Коррекция поглощения выполнена по методу multi-scan в программе SADABS [54]. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для кристаллической струк-

Т а б л и ц а 1

*Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения
для кристаллической структуры 1 при разных температурах*

Параметр	[Fe ₃ O(H ₂ O) ₃ Prop ₆](NO ₃)·(HNO ₃) (1)		
Брутто-формула	C ₁₈ H ₃₇ Fe ₃ N ₂ O ₂₂		
Молярная масса, г/моль	801.05		
Дифрактометр, излучение	Bruker D8 QUEST, MoK _α		
Метод сканирования	ω-сканирование		
Сингония	Моноклинная		
Пространственная группа	P2 ₁ /n	I2/m	I2/m
Температура съемки, К	100(2)	200(2)	300(2)
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	14.6442(6), 13.1920(6), 18.1655(8)	14.7773(6), 13.2423(6), 18.2555(7)	14.955(2), 13.232(2), 18.427(3)
β, град.	107.197(2)	106.7994(16)	106.073(5)
<i>V</i> , Å ³	3352.4(3)	3419.9(2)	3503.8(9)
<i>Z</i>	4	4	4
Цвет, габитус	Темно-оранжевый блок		
Размеры, мм	0.272×0.252×0.252		
D _{расч} , г/см ³	1.587	1.556	1.519
μ, mm ⁻¹	1.367	1.340	1.308
Уникальных отражений (<i>R</i> _{int})	7313 (0.0621)	3891 (0.0540)	3987 (0.0414)
Число отражений (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) / параметров / число мягких ограничений	5681 / 487 / 100	3294 / 296 / 123	3349 / 266 / 90
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂	0.0813, 0.1910	0.0825, 0.1835	0.0783, 0.2114
GOOF (<i>F</i> ²)	1.098	1.217	1.127
Коррекция поглощения	SADABS	SADABS	SADABS
<i>T</i> _{мин} , <i>T</i> _{макс}	0.5802, 0.7462	0.6291, 0.7462	0.6614, 0.7462
ρ _{мин} , ρ _{макс} , e/Å ³	-1.029, 1.509	-1.186, 0.885	-0.796, 0.867

туры 1 приведены в табл. 1. Полный набор кристаллографических данных для соединения 1 (исключая массивы данных, полученные «быстрым» сканированием) депонирован в Кембриджский центр кристаллографических данных (CCDC № 2233731–2233733) и может быть получен по ссылке www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, по электронной почте data_request@ccdc.cam.ac.uk или путем обращения в Кембриджский центр кристаллографических данных (12 Union Road, Кембридж CB2 1EZ, Великобритания; факс: +44 1223 336033).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез соединения [Fe₃O(H₂O)₃Prop₆](NO₃)·(HNO₃) (1). Подходы к синтезу трехъядерных оксокарбоксилатов железа(III) достаточно подробно описаны в литературе, обычно подобные соединения получают взаимодействием неорганических солей железа(III) с соответствующими карбоновыми кислотами или их растворимыми солями в воде и/или органических растворителях [31, 40, 42, 44–46, 55, 56]. Изначальная цель наших экспериментов – получение смешанно-валентного оксопропионата железа(II, III), для которого ожидалось молекулярное трехъядерное строение (по аналогии со смешанно-валентным оксоацетатом [Fe₂^{III}Fe^{II}O(H₂O)₃(AcO)₆] [32]), поэтому в реакционную смесь вместе с нитратом железа (III) добавляли карбонильное железо для образования ионов Fe²⁺. Тем не менее из полученного раствора выделить смешанно-

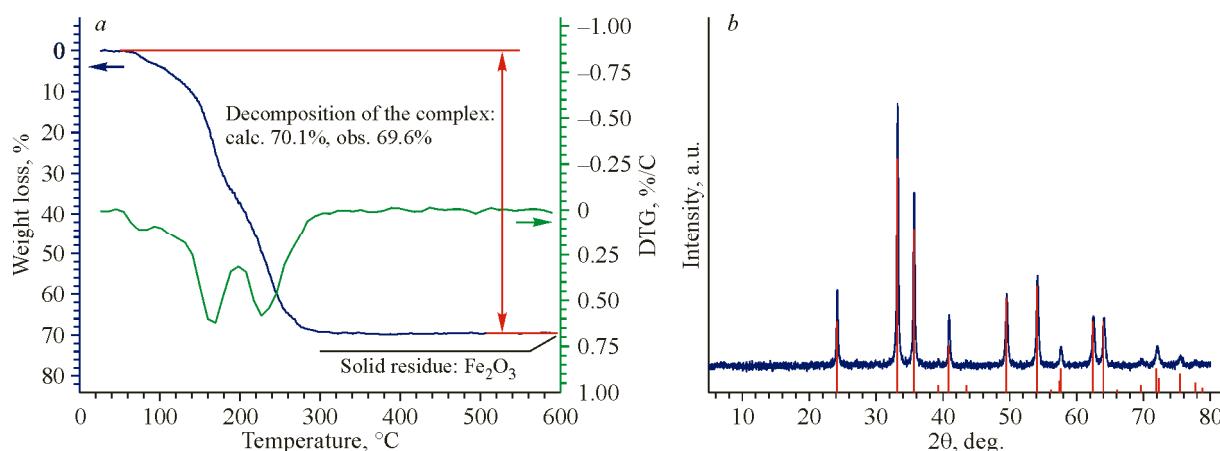


Рис. 1. Данные ТГА для образца **1** в воздушной атмосфере (*a*) и РФА твердого продукта разложения после отжига при 600 °С в сопоставлении с дифракционными данными для гематита (Fe₂O₃) из базы данных ICDD PDF-2 (номер карточки [33-664]) (*b*)

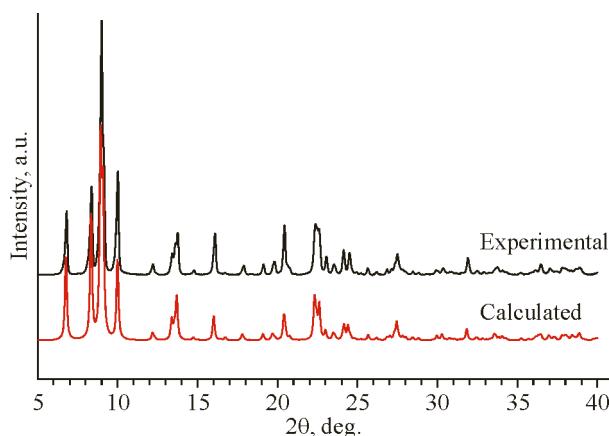


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма образца **1** в сопоставлении с теоретическим профилем, рассчитанным из данных РСА

валентный продукт не удалось, был получен комплекс катионного строения, для которого уточнена кристаллическая структура в низко- и высокотемпературной модификациях.

По данным РСА, состав монокристалла **1** отвечает формуле [Fe₃O(H₂O)₃Prop₆](NO₃)(HNO₃). Соответствие химического состава порошкового образца данной формуле подтверждено данными ТГА в воздушной атмосфере (рис. 1*a*). Следует отметить, что процессы десольватации и сгорания анионных лигандов не удается разрешить на ТГ кривой в виде отдельных стадий (термограмма схожего вида ранее получена для оксоацетата железа(III) [57]) – возможно, удаление сольватных молекул происходит постепенно и сопровождается более глубоким гидролизом катионов Fe³⁺. Конечный продукт разложения комплекса **1** – оксид железа(III), что подтверждено методом РФА (рис. 1*b*).

Совпадение порошковой рентгенограммы образца **1** при 300 К с теоретическим профилем, рассчитанным из данных РСА монокристалла при 300 К, подтверждает идентичность фазового состава порошкового и монокристаллического образцов (рис. 2).

Кристаллическая структура [Fe₃O(H₂O)₃Prop₆](NO₃)·(HNO₃) (1**) в низкотемпературной фазе.** Согласно данным рентгенодифракционного эксперимента, выполненного при низкой температуре (100 К), кристаллическая структура соединения **1** ионная, состоит из комплексных катионов [Fe₃O(H₂O)₃Prop₆]⁺ и нитрат-анионов, а также содержит молекулы азотной кислоты

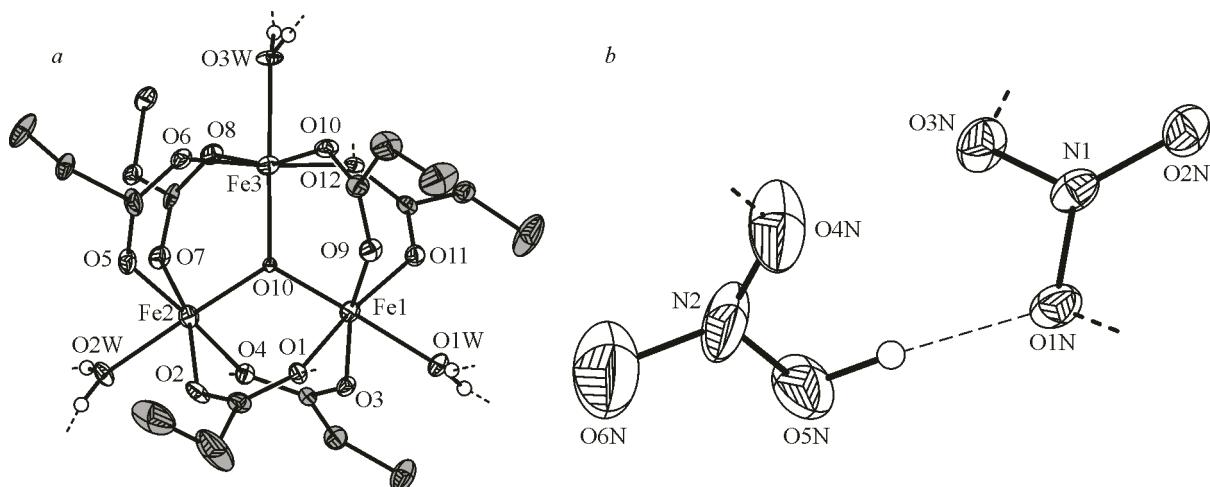


Рис. 3. Выделенные фрагменты кристаллической структуры **1** при 100 К: комплексный катион $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ (*a*); внешнесферные частицы NO_3^- и HNO_3 (*b*). Термовые эллипсоиды соответствуют 50 % вероятности нахождения атома для атомов железа и 30 % вероятности для остальных атомов. Для разупорядоченных алифатических групп указаны только позиции с наибольшей заселенностью. «Оборванные» пунктирные линии соответствуют водородным связям с соседними структурными фрагментами. Атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности

в полостях упаковки. Данное соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$). Симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит три атома железа (Fe1 , Fe2 , Fe3), шесть пропионат-анионов, один оксид-анион (O1O), три аквалиганды, а также один нитрат-анион и молекулу азотной кислоты. Соседние атомы железа сочленяются друг с другом мостиковыми анионными лигандами, образуя комплексные катионы $[\text{Fe}_3\text{OProp}_6]^+$ (рис. 3*a*), достаточно распространенные среди основных карбоксилатов железа(III) [39–42, 46, 56]. К примеру, атом Fe1 координирует атомы кислорода четырех мостиковых пропионат-анионов (O1 , O3 , O9 , O11), одного аквалиганда (O1W) и μ_3 -оксид-аниона (O1O), занимающего центральное положение внутри катиона $[\text{Fe}_3\text{OProp}_6]^+$, таким образом, указанный атом металла находится в искаженном октаэдрическом окружении ($\text{KЧ} = 6$). Несмотря на различия в симметрии, прочие атомы железа (Fe2 , Fe3) обладают аналогичной геометрией координационного полиэдра, причем соответствующие расстояния $\text{Fe}—\text{O}$ оказываются достаточно близкими (табл. 2).

Нитрат-анионы и молекулы HNO_3 располагаются во внешней сфере, однако они вовлечены в образование системы водородных связей, сочленяющих отдельные структурные фрагменты в трехмерную упаковку. В частности, пары соседних молекул HNO_3 и ионов NO_3^- формируют сильную водородную связь ($d(\text{O5N} \cdots \text{O1N}) = 2.581(9)$ Å, табл. 2, рис. 3*b*), а также множественные водородные связи средней силы ($d(D \cdots A) \sim 2.74$ – 2.78 Å) с аквалигандами, входящими в состав комплексных катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$. Дополнительно в структуре присутствуют межмолекулярные водородные связи ($d(D \cdots A) \sim 2.71$ – 2.72 Å) между аквалигандами и мостиковыми пропионат-анионами.

Отличительная черта низкотемпературной фазы **1** — периодическое упорядочение части этильных групп в анионных лигандах и смещение молекул HNO_3 , что, в свою очередь, приводит к незначительным сдвигам и поворотам комплексных катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$. Иными словами, монокристалл **1** демонстрирует низкотемпературное сверхструктурное упорядочение, которое не наблюдалось авторами оригинальной статьи [46] в условиях рентгеноструктурного эксперимента при 180 К.

Кристаллическая структура $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot(\text{HNO}_3)$ (1) в высокотемпературной фазе. Согласно данным РСА, кристаллическая структура может быть описана в установке

Таблица 2

Избранные межатомные расстояния (\AA) и углы (град.) в кристаллической структуре 1 при разных температурах

Координационные связи Fe—O				
100 К (низкотемпературная фаза)		200 К (высокотемпературная фаза)		300 К (высокотемпературная фаза)
Fe—O	d	Fe—O	d	d
Fe1—O1	2.030(4)	Fe1—O1	2.006(4)	2.008(4)
Fe1—O9	2.007(4)	Fe1—O1 ^{#1}		
Fe1—O3	2.000(4)	Fe1—O3	1.990(4)	1.987(4)
Fe1—O11	1.998(4)	Fe1—O3 ^{#1}		
Fe1—O1W	2.047(4)	Fe1—O1W	2.049(5)	2.061(5)
Fe1—O1O	1.902(3)	Fe1—O1O	1.877(4)	1.875(4)
Fe2—O2	2.018(4)	Fe2—O2	2.005(4)	2.005(4)
Fe3—O10	1.993(4)	Fe2 ^{#1} —O2 ^{#1}		
Fe2—O4	2.041(4)	Fe2—O4	2.046(4)	2.048(4)
Fe3—O12	2.044(4)	Fe2 ^{#1} —O4 ^{#1}		
Fe2—O5	2.002(4)	Fe2—O5	2.002(4)	1.997(4)
Fe3—O6	2.001(4)	Fe2 ^{#1} —O5 ^{#1}		
Fe2—O7	1.992(4)	Fe2—O7	2.000(4)	1.999(4)
Fe3—O8	2.015(4)	Fe2 ^{#1} —O7 ^{#1}		
Fe2—O2W	2.022(4)	Fe2—O2W	2.033(4)	2.039(4)
Fe3—O3W	2.040(4)	Fe2 ^{#1} —O2W ^{#1}		
Fe2—O1O	1.902(3)	Fe2—O1O	1.900(2)	1.901(2)
Fe3—O1O	1.899(3)	Fe2 ^{#1} —O1O		

Параметры водородных связей $\text{NO}_2\cdots\text{OH}\cdots\text{O}\cdots\text{NO}_2$

D—H \cdots A	d(D \cdots A)	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$	d(D \cdots A)	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$	d(D \cdots A)	$\angle(D\text{—H}\cdots A)$
O5N—H1 \cdots O1N	2.581(9)	175.9(5)	146.35(17)	2.795(15)	146.35(17)	2.846(19)	146.68(18)

Коды симметрии: ^{#1} $x, 1-y, z$.

элементарной ячейки при 200 и 300 К, аналогичной таковой при 100 К. В целом, строение высокотемпературной фазы 1 близко к таковому для низкотемпературной модификации с учетом отсутствия сверхструктурного упорядочения и повышения кристаллографической симметрии структурных единиц. В данном случае симметрически независимая часть элементарной ячейки содержит только два атома железа (Fe1, Fe2), причем Fe1 располагается в частном положении на плоскости зеркального отражения. Таким образом, комплексные катионы $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ обладают точечной симметрией $m(C_s)$, в отличие от низкотемпературной модификации, в которой все структурные единицы занимают общее положение. Несмотря на различия в симметрии, соответствующие длины координционных связей Fe—O внутри катионов $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ хорошо (в пределах 0.02–0.03 \AA , табл. 2) согласуются друг с другом в низко- и высокотемпературной фазах. Внешнесферные нитрат-анионы и молекулы HNO_3 располагаются в частном положении на плоскости зеркального отражения, вследствие этого OH-группа азотной кислоты находится между двумя атомами кислорода нитрат-аниона (рис. 4b) и водородная связь $\text{NO}_2\cdots\text{OH}\cdots\text{NO}_3$ описывается как бифуркатная ($d(D\cdots A) = 2.846(19) \text{\AA}$ (табл. 2); аналогичная конфигурация водородной связи была ранее описана для соединения 1 при 180 К [46]), в отли-

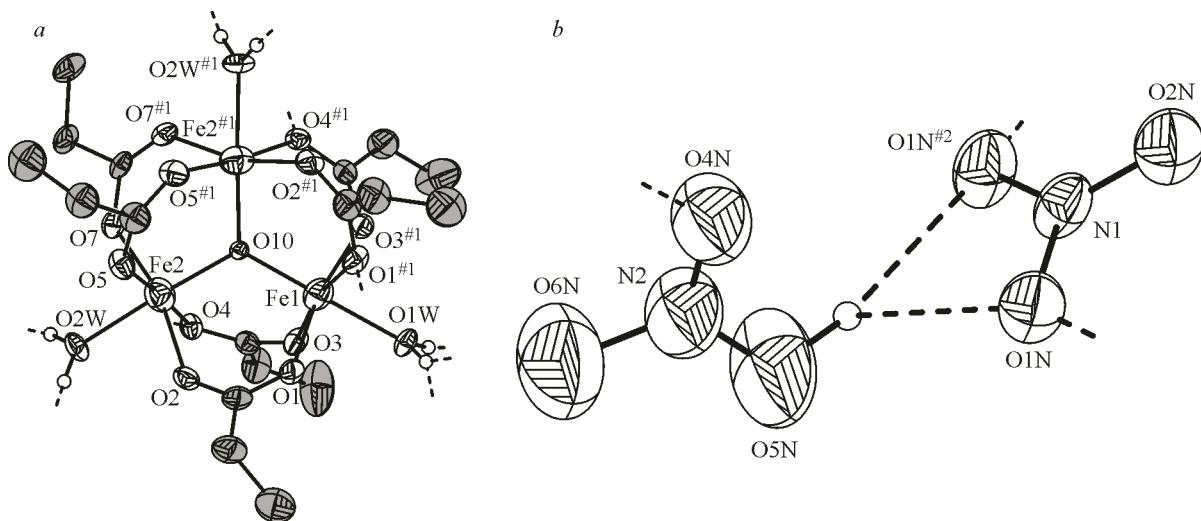


Рис. 4. Выделенные фрагменты кристаллической структуры **1** при 300 К: комплексный катион $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6]^+$ (*a*); внешнесферные частицы NO_3^- и HNO_3 (*b*). Тепловые эллипсоиды соответствуют 50 % вероятности нахождения атома железа и 20 % вероятности для остальных атомов. В случае разупорядоченных алифатических групп указаны только позиции с наибольшей заселенностью. «Оборванные» пунктирные линии соответствуют водородным связям с соседними структурными фрагментами.

Атомы водорода алифатических групп скрыты для наглядности. Коды симметрии приведены в табл. 2

чие от низкотемпературной фазы, где в водородном связывании $\text{NO}_2-\text{OH}\cdots\text{NO}_3^-$ участвовали только два атома кислорода. Переход от двухцентровой водородной связи к бифуркатной, наряду с тепловым разупорядочением всех алифатических групп конформационно гибких пропионат-анионов, является основным визуальным различием низко- и высокотемпературной фаз. Следует отметить, что тепловые эллипсоиды молекул HNO_3 в высокотемпературной фазе оказываются вытянутыми вдоль направления, перпендикулярного плоскости *m*, что может указывать на возможные локальные смещения данных молекул из идеальных позиций. Тем не менее электронная плотность на молекулах HNO_3 хорошо описывается гармоническими тепловыми параметрами, а расщепление положений атомов на две дискретные позиции не приводит к существенному снижению *R*-факторов.

Структурный фазовый переход в соединении $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot(\text{HNO}_3)$ (1). Как отмечено в предыдущих разделах, кристаллическая структура **1** при 100, 200 и 300 К может быть описана в схожей элементарной ячейке с идентичной установкой осей, однако низкотемпературная фаза обладает примитивной решеткой, а высокотемпературная – объемно-центрированной, причем в последней рефлексы серии $h = k = l = 2n = 1$ (которые, собственно, и содержат информацию о сверхструктурном упорядочении и периодических сдвигах структурных единиц из идеальных позиций) должны усечь. Действительно, массивы дифракционных данных, собранные при 100 К, содержат большое количество отражений вида $h = k = l = 2n = 1$ со статистически значимой интенсивностью. Напротив, аналогичный массив данных, записанный при 300 К, не выявляет рефлексы данной серии вследствие протекания фазового перехода в высокотемпературную модификацию (рис. 5). Поскольку наблюдаемое структурное превращение выражается в первую очередь в повышении симметрии кристалла и тепловом разупорядочении структурных единиц без резкого изменения параметров решетки и/или перестройки супрамолекулярного мотива, данный переход предположительно можно отнести к фазовым переходам второго рода, которые зачастую затруднительно исследовать методом ДСК, но можно зарегистрировать методами рентгеновской дифракции по возникновению и исчезновению слабых сверхструктурных рефлексов. Поэтому для более точного определения температуры фазового перехода выполнена серия экспериментов по рентгеновской дифракции на монокристалле **1** для ряда фиксированных температур.

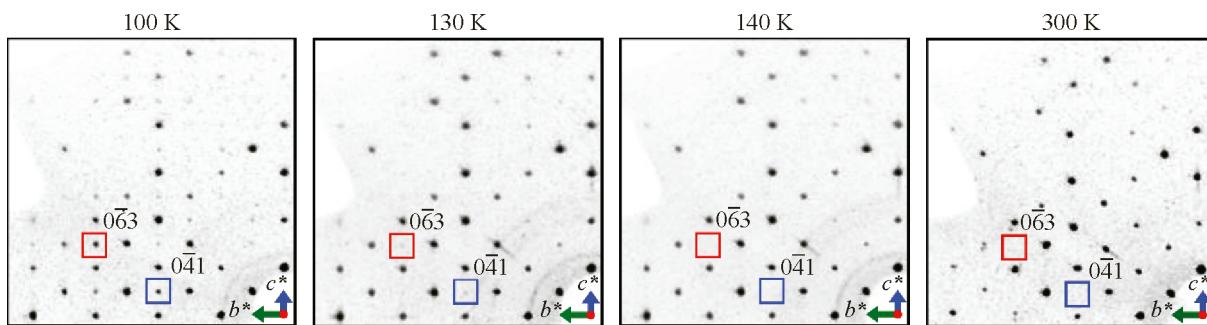


Рис. 5. Участки сечений обратного пространства монокристалла **1**, соответствующие зоне $(0kl)$ и полученные объединением экспериментальных дифракционных данных при различных температурах. Положения наиболее представительных сверхструктурных отражений выделены цветными рамками (данные отражения не наблюдаются при 140 и 300 К)

Согласно экспериментальным данным, исчезновение сверхструктурных отражений наблюдается в диапазоне температур 130–140 К (рис. 5). Более наглядно данный эффект можно проиллюстрировать графиками температурных зависимостей интенсивностей наиболее ярких сверхструктурных отражений, соотнесенных с интенсивностями соответствующих соседних «главных» рефлексов, которые сохраняются в высокотемпературной фазе. Действительно, относительные интенсивности выбранных сверхструктурных рефлексов оказываются статистически значимыми при температурах 100–130 К, а при 140 К и выше не отличаются от экспериментального шума (рис. 6).

Помимо определения интенсивностей сверхструктурных отражений, из данных политечнического дифракционного эксперимента на монокристалле также определена температурная зависимость параметров элементарной ячейки. Показано, что кристаллическая структура **1** в целом демонстрирует монотонный ход теплового расширения в плоскости (010) (за исключением окрестности точки перехода), а деформация вдоль направления $[010]$, которое в соответствии

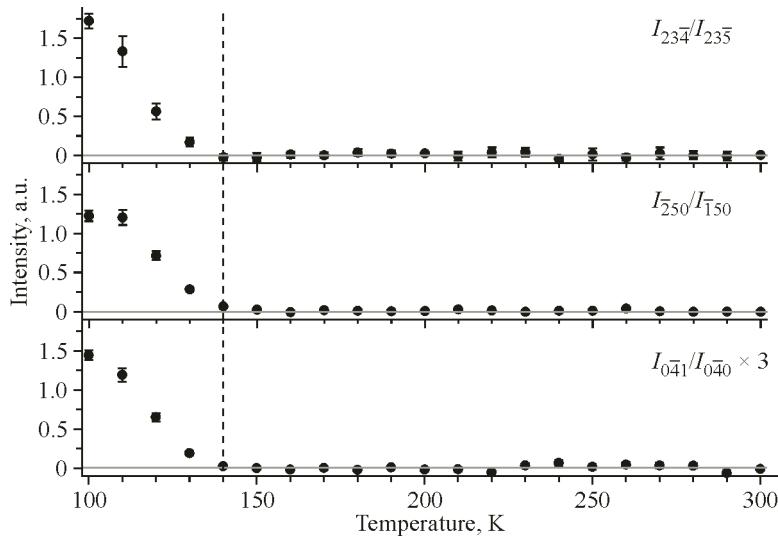


Рис. 6. Температурные зависимости отношений интенсивностей выбранных сверхструктурных и соседних к ним главных отражений (соответствующие индексы Миллера подписаны на графиках; график $I_{(0\bar{4}1)}/I_{(0\bar{4}0)}$ умножен на масштабный коэффициент $\times 3$ для наглядности представления). Температура, ниже которой наблюдается сверхструктурное упорядочение, обозначена штриховой линией

с моноклинной симметрией кристалла является одной из главных осей тензора теплового расширения, происходит немонотонно по температуре. Так, в низкотемпературной области графика (100–140 K) расширение вдоль направления [010] оказывается положительным и приблизительно линейным, а затем наблюдается переходный этап (160–210 K), на котором тепловое расширение вдоль оси моноклинности практически отсутствует. Наконец, выше 210 K наблюдается сжатие структуры вдоль указанной оси при повышении температуры (рис. 7). Следует отме-

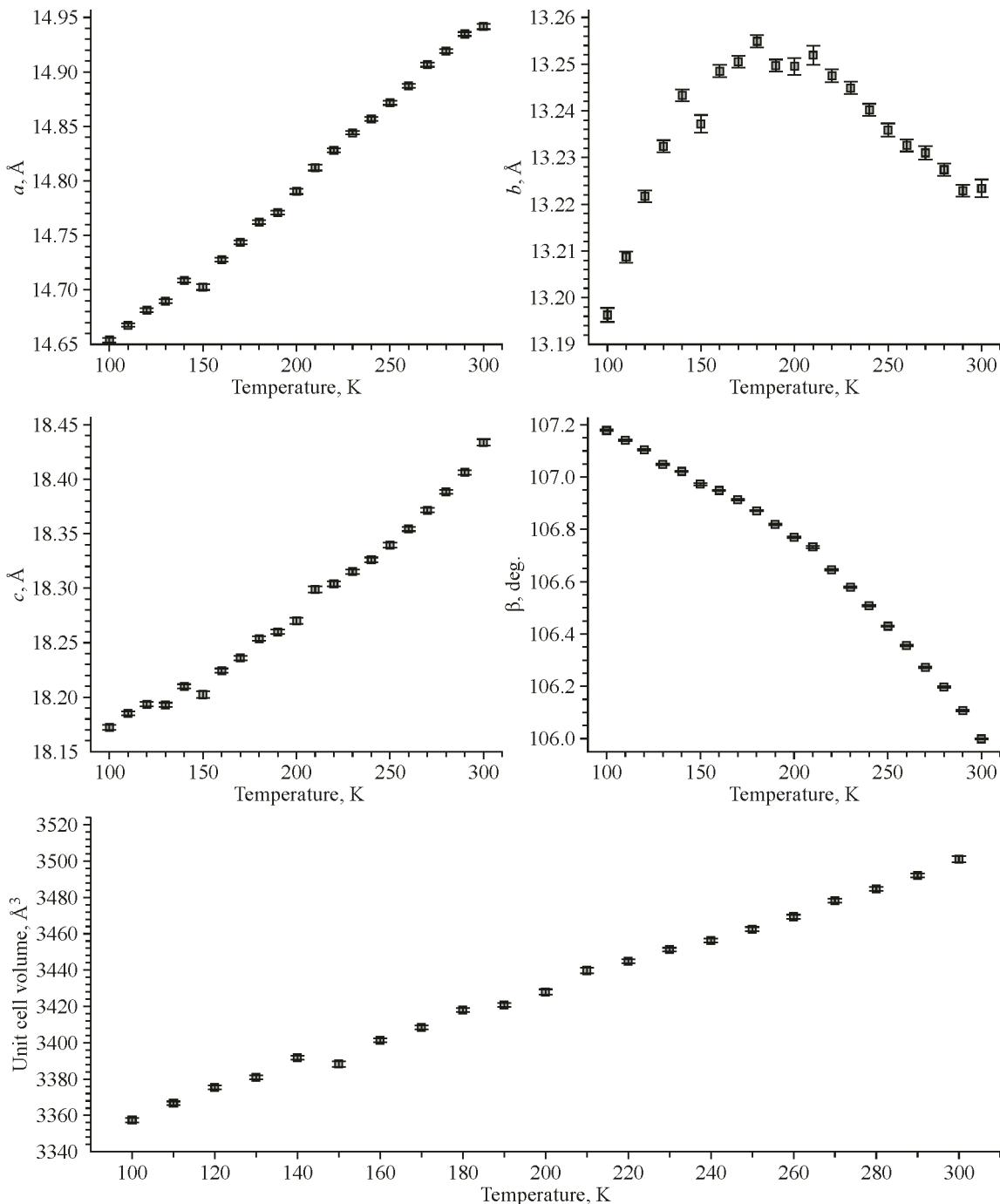


Рис. 7. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки соединения 1 (для построения графиков использованы параметры ячейки, определенные из данных ф-сканирования монокристалла, в том числе для температур, при которых дополнительно проведены полные дифракционные эксперименты для уточнения структуры)

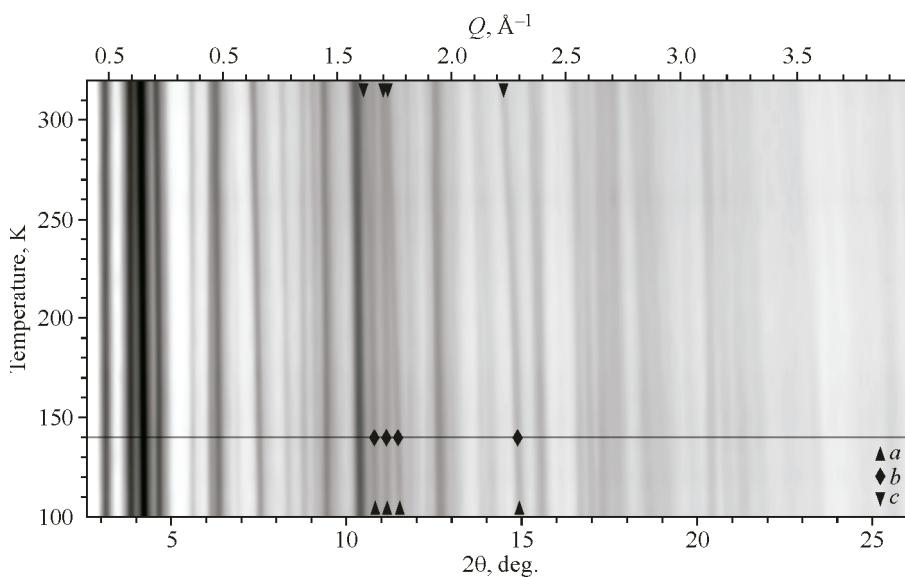


Рис. 8. Данные порошковой рентгеновской дифракции для образца **1** при переменной температуре в виде цветовой карты. Положения групп рефлексов (слева направо: 1 – (213); 2 – (132) и (10 $\bar{5}$); 3 – (312); 4 – (314) и (215)) при температурах ниже (*a*), в окрестности (*b*) и выше точки перехода (*c*). Q соответствует модулю вектора рассеяния ($Q = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)

тить, что изменение конфигурации водородной связи $\text{NO}_2-\text{OH}\cdots\text{O}-\text{NO}_2$ при фазовом переходе сопровождается сдвигами данных структурных единиц вдоль направления [010]. Таким образом, разумно предположить, что отсутствие теплового расширения вдоль данной оси выше точки перехода (160–210 K) связано с невозможностью сдвигов нитрат-анионов и молекул азотной кислоты относительно друг друга вдоль оси [010] в высокотемпературной фазе ввиду ограничений по симметрии (плоскость *m*).

Данные порошковой рентгеновской дифракции при переменной температуре не регистрируют скачкообразных изменений положений линий в диапазоне 100–320 K, однако в окрестности точки фазового перехода, обнаруженного для монокристалла **1**, наблюдается изменение характера теплового расширения. Наиболее наглядно данный эффект можно проиллюстрировать на примере четырех групп рефлексов, отмеченных маркерами на рис. 8: 1 – (213); 2 – (132) и (10 $\bar{5}$); 3 – (312); 4 – (314) и (215). Данные рефлексы не претерпевают существенных сдвигов в диапазоне 100–140 K, а при дальнейшем нагревании образца их позиции начинают смещаться в область меньших углов, что согласуется со смещениями положений соответствующих рефлексов, рассчитанными из данных полтермического эксперимента на монокристалле. Таким образом, изменение характера теплового расширения в окрестности 140 K косвенно свидетельствует о протекании фазового перехода в порошковом образце **1**, аналогичном таковому для монокристалла. При этом все сверхструктурные отражения, характерные для низкотемпературной фазы, перекрываются на порошковых рентгенограммах с «главными» рефлексами и вследствие этого неразличимы.

ВЫВОДЫ

Пропионаты металлов характеризуются структурной подвижностью за счет возможности конформационного вращения алифатических заместителей в анионных лигандах, что позволяет ожидать у большинства подобных соединений существование структурных фазовых переходов. Действительно, многочисленные примеры последних описаны для пропионатов щелочноzemельных [47–49] и редкоземельных металлов [58], а также для гидрата пропионата меди

и гетерометаллического пропионата димеди–калия [25]. В настоящей работе обнаружен и описан схожий фазовый переход для соединения с катионом $[Fe_3O(H_2O)Prop_6]^+$, которое представляет собой один из немногочисленных примеров трехъядерных оксокомплексов железа(III) с пропионат-анионами. У данного соединения впервые уточнена кристаллическая структура низкотемпературной фазы, а также исследован температурный ход параметров элементарной ячейки в диапазоне температур 100–300 К. Установлено, что наблюдаемый фазовый переход характеризуется не только частичным упорядочением алифатических групп и изменением конфигурации водородных связей $NO_2-OH\cdots O-NO_2$, но также понижением кристаллографической (а, возможно, и локальной «спектроскопической») симметрии комплексных катионов $[Fe_3O(H_2O)_3Prop_6]^+$, что может приводить к усложнению тонкой структуры электронных спектров (к примеру, спектров ЭПР) ниже точки перехода. Полученные данные представляют ценность для дальнейшей интерпретации результатов спектроскопических исследований нитрата оксопропионата железа(III) при пониженных (<140 К) температурах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00122.

Использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(1), 189–227. <https://doi.org/10.1039/b905604c>
2. J. Heine, K. Müller-Buschbaum. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(24), 9232. <https://doi.org/10.1039/c3cs60232j>
3. A.F. Henwood, E. Zysman-Colman. A Comprehensive Review of Luminescent Iridium Complexes Used in Light-Emitting Electrochemical Cells (LEECs). In: Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications / Ed. E. Zysman-Colman. Chichester, UK: John Wiley & Sons, **2017**, 275–357. <https://doi.org/10.1002/9781119007166.ch7>
4. H. Na, T.S. Teets. Highly luminescent cyclometalated iridium complexes generated by nucleophilic addition to coordinated isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(20), 6353–6360. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02416>
5. H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao. Strategies towards single-chain magnets. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(9–10), 1081–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.010>
6. A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi. Molecular spin crossover phenomenon: Recent achievements and prospects. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(6), 3313. <https://doi.org/10.1039/c1cs15042a>
7. R. Sessoli, A.K. Powell. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253(19–20), 2328–2341. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.12.014>
8. J. Malinowski, D. Zych, D. Jacewicz, B. Gawdzik, J. Drzeżdżon. Application of coordination compounds with transition metal ions in the chemical industry – A review. *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**, 21(15), 5443. <https://doi.org/10.3390/ijms21155443>
9. Q. Wang, D. Astruc. State of the art and prospects in metal–organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis. *Chem. Rev.*, **2020**, 120(2), 1438–1511. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00223>
10. A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47(22), 8134–8172. <https://doi.org/10.1039/c8cs00256h>
11. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films / Eds. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne. Vienna, Austria: Springer Vienna, **2013**. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>
12. S. Mishra, S. Daniele. Metal-organic derivatives with fluorinated ligands as precursors for inorganic nano-materials. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(16), 8379–8448. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
13. R.W. Schwartz. Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chem. Mater.*, **1997**, 9(11), 2325–2340. <https://doi.org/10.1021/cm970286f>
14. X. Chen, D. Peng, Q. Ju, F. Wang. Photon upconversion in core-shell nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(6), 1318–1330. <https://doi.org/10.1039/c4cs00151f>
15. R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz. Carboxylates of rare earth elements. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, 340, 98–133. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.001>
16. A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 92, 29–43. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)85004-5)

17. A. Tulinsky, C.R. Worthington. Basic beryllium acetate. II. The structure analysis. *Acta Crystallogr.*, **1959**, 12(9), 626–634. <https://doi.org/10.1107/s0365110x59001864>
18. L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö. Crystal structure of mu₄-oxo-hexakis(mu-acetato)tetra zinc and thermal studies of its precursor, zinc acetate dihydrate. *Acta Chem. Scand.*, **1987**, 41a, 548–555. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.41a-0548>
19. F.A. Cotton, C.E. Rice, G.W. Rice. Crystal and molecular structure of anhydrous tetraacetato dichromium. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99(14), 4704–4707. <https://doi.org/10.1021/ja00456a029>
20. A.V.A. Lobatón, P.D.F. Torres, T.G.P. Galindo, G.G. García. CCDC 1535284: Experimental Crystal Structure Determination. The Cambridge Crystallographic Data Centre, **2017**. <https://doi.org/10.5517/ccdc.csd.cc1njl92>
21. G.M. Brown, R. Chidambaram. Dinuclear copper(II) acetate monohydrate: A redetermination of the structure by neutron-diffraction analysis. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1973**, 29(11), 2393–2403. <https://doi.org/10.1107/s0567740873006758>
22. J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening. A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, Cu₂(CH₃COO)₄·2H₂O. *Acta Crystallogr.*, **1953**, 6(3), 227–232. <https://doi.org/10.1107/s0365110x53000715>
23. L. Pietro Battaglia, A.B. Corradi, L. Menabue. Structure-magnetism correlation in dimeric copper(II) carboxylates: crystal and molecular structure of tetra-μ-(propanoato-O,O')-bis[aquacopper(II)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, (8), 1653–1657. <https://doi.org/10.1039/dt9860001653>
24. M. Perec, R. Baggio, R.P. Sartoris, R.C. Santana, O. Peña, R. Calvo. Magnetism and structure in chains of copper dinuclear paddlewheel units. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(2), 695–703. <https://doi.org/10.1021/ic902005m>
25. M. Kendin, A. Nikiforov, R. Svetogorov, P. Degtyarenko, D. Tsymbarenko. A 3D-coordination polymer assembled from copper propionate paddlewheels and potassium propionate 1D-polymeric rods possessing a temperature-driven single-crystal-to-single-crystal phase transition. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, 21(11), 6183–6194. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00637>
26. S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, A.A. Starikova, N.N. Efimov, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko. Binuclear nickel(II) complexes with 3,5-di-tert-butylbenzoate and 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate anions and 2,3-lutidine: The synthesis, structure, and magnetic properties. *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65(12), 2812–2819. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1661-z>
27. F.A. Cotton, Z.C. Mester, T.R. Webb. Dimolybdenum tetraacetate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1974**, 30(11), 2768–2770. <https://doi.org/10.1107/s0567740874008053>
28. F.A. Cotton, B.G. DeBoer, M.D. LaPrade, J.R. Pipal, D.A. Ucko. The crystal and molecular structures of dichromium tetraacetate dihydrate and dirhodium tetraacetate dihydrate. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1971**, 27(8), 1664–1671. <https://doi.org/10.1107/s0567740871004527>
29. M. Yazdanbakhsh, H. Tavakkoli, M. Taherzadeh, R. Boese. Synthesis, X-ray crystal structure and spectroscopic characterization of heterotrinuclear oxo-centered complex [Fe₂NiO(CH₃CH₂COO)₆(H₂O)₃]. *J. Mol. Struct.*, **2010**, 982(1–3), 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.08.029>
30. M. Abe, M. Tanaka, K. Umakoshi, Y. Sasaki. Enhanced kinetic lability of Ru(III) centers in oxo-centered mixed-metal Ru₂M trinuclear complexes (M = Zn and Mg). *Inorg. Chem.*, **1999**, 38(18), 4146–4148. <https://doi.org/10.1021/ic990047p>
31. G. Losada, M.A. Mendiola, M.T. Sevilla. Synthesis, characterization and electrochemical properties of trinuclear iron(III) complexes containing unsaturated carboxylate bridging ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 255(1), 125–131. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(96\)05366-2](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(96)05366-2)
32. C.T. Dziobkowski, J.T. Wroblewski, D.B. Brown. Magnetic and spectroscopic properties of Fe^{II}Fe^{III}₂(CH₃CO₂)₆L₃, L = water or pyridine. Direct observation of the thermal barrier to electron transfer in a mixed-valence complex. *Inorg. Chem.*, **1981**, 20(3), 679–684. <https://doi.org/10.1021/ic50217a008>
33. W. Bury, E. Chwojnowska, I. Justyniak, J. Lewiński, A. Affek, E. Zygałdo-Monikowska, J. Bałk, Z. Florjańczyk. Investigations on the interaction of dichloroaluminum carboxylates with Lewis bases and water: an efficient road toward oxo- and hydroxoaluminum carboxylate complexes. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(1), 737–745. <https://doi.org/10.1021/ic2023924>
34. H. Hatop, M. Ferbinteanu, H.W. Roesky, F. Cimpoeșu, M. Schiefer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer. Lightest member of the basic carboxylate structural pattern: [Al₃(μ₃-O)(μ-O₂CCF₃)₆(THF)₃][(Me₃Si)₃Cal(O₂CCF₃)₃]C₇H₈. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41(4), 1022–1025. <https://doi.org/10.1021/ic010880y>
35. P. Lemoine, A. Bekaert, J.D. Brion, B. Viossat. Crystal structure of hexakis(μ₂-acetato)-tris(acetonitrile-κN)-μ₃-oxotri aluminu m(III) tetrachloroaluminate, [Al₃(C₂H₃O₂)₆(C₂H₃N)₃O][AlCl₄]. *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.*, **2006**, 221(3), 309–310. <https://doi.org/10.1524/ncts.2006.0087>

36. S.C. Chang, G.A. Jeffrey. The crystal structure of a basic chromium acetate compound, $[\text{OCr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+\text{Cl}^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, having feeble paramagnetism. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1970**, 26(6), 673–683. <https://doi.org/10.1107/s056774087000300x>
37. B.N. Figgis, G.B. Robertson. Crystal-molecular structure and magnetic properties of $\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Nature*, **1965**, 205(4972), 694–695. <https://doi.org/10.1038/205694a0>
38. J. Li, S. Yang, F. Zhang, Z. Tang, S. Ma, Q. Shi, Q. Wu, Z. Huang. Synthesis, structure and magnetic properties of oxo-centered trinuclear manganese complex $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\text{ClO}_4$. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 294(1), 109–113. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00278-9](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00278-9)
39. F. Degang, W. Guoxiong, T. Wenxia, Y. Kaibei. The structure and magnetic properties of μ_3 -oxotriiron(III) complex $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OBZ})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_2$ (HOBZ = benzoic acid). *Polyhedron*, **1993**, 12(20), 2459–2463. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)83070-3](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)83070-3)
40. K. Anzenhofer, J.J. de Boer. The crystal structure of the basic iron acetate $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+\text{ClO}_4^-$ (Short communication). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **2010**, 88(3), 286–288. <https://doi.org/10.1002/recl.19690880305>
41. R.V. Thundathil, E.M. Holt, S.L. Holt, K.J. Watson. Preparation and properties of iron(III)-amino acid complexes. 2. The crystal and molecular structure of monoclinic tri- μ . μ . μ .3-oxo-triaquohexakis(glycine)tri-iron(III) perchlorate. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99(6), 1818–1823. <https://doi.org/10.1021/ja00448a024>
42. A.B. Blake, L.R. Fraser. Crystal structure and mass spectrum of μ_3 -oxo-hexakis(μ -trimethyl-acetato)-trismethanoltri-iron(III) chloride, a trinuclear basic iron(III) carboxylate. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, (3), 193–197. <https://doi.org/10.1039/dt9750000193>
43. A.B. Blake, A. Yavari, W.E. Hatfield, C.N. Sethulekshmi. Magnetic and spectroscopic properties of some heterotrinuclear basic acetates of chromium(III), iron(III), and divalent metal ions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, (12), 2509. <https://doi.org/10.1039/dt9850002509>
44. A. Earnshaw, B.N. Figgis, J. Lewis. Chemistry of polynuclear compounds. Part VI. Magnetic properties of trimeric chromium and iron carboxylates. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1656. <https://doi.org/10.1039/j19660001656>
45. J.F. Duncan, C.R. Kanekar, K.F. Mok. Some trinuclear iron(III) carboxylate complexes. *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 480. <https://doi.org/10.1039/j19690000480>
46. A.N. Georgopoulou, Y. Sanakis, V. Pscharis, C.P. Raptopoulou, A.K. Boudalis. Mössbauer spectra of two extended series of basic iron(III) carboxylates $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{A}$ ($\text{A}^- = \text{ClO}_4^-$, NO_3^-). *Hyperfine Interact.*, **2010**, 198(1–3), 229–241. <https://doi.org/10.1007/s10751-010-0179-2>
47. J. Fábry, M. Dušek. Low-temperature phases of dicalcium barium hexakis(propanoate). *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2021**, 77(11), 683–690. <https://doi.org/10.1107/s205322962101024x>
48. M. Machida, T. Yagi. Crystal structure of deuterated dicalcium strontium propionate, $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{D}_5\text{CO}_2)_6$ in the paraelectric and ferroelectric phases. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1988**, 57(4), 1291–1302. <https://doi.org/10.1143/jpsj.57.1291>
49. N. Mishima. Structural study of the ferroelectric phase transition in $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$. *J. Phys. Soc. Japan*, **1984**, 53(3), 1062–1070. <https://doi.org/10.1143/jpsj.53.1062>
50. D. Tsymbarenko, D. Grebenyuk, M. Burlakova, M. Zobel. Quick and robust PDF data acquisition using a laboratory single-crystal X-ray diffractometer for study of polynuclear lanthanide complexes in solid form and in solution. *J. Appl. Crystallogr.*, **2022**, 55(4), 890–900. <https://doi.org/10.1107/s1600576722005878>
51. G.M. Sheldrick. SHELXTL, Ver. 5.10. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, Inc., **1998**.
52. G.M. Sheldrick. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, 64(1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>
53. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
54. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, 48(1), 3–10. <https://doi.org/10.1107/s1600576714022985>
55. M.K. Johnson, D.B. Powell, R.D. Cannon. Vibrational spectra of carboxylato complexes – III. Trinuclear ‘basic’ acetates and formates of chromium(III), iron(III) and other transition metals. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1981**, 37(11), 995–1006. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(81\)80029-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(81)80029-3)
56. E.M. Holt, S.L. Holt, W.F. Tucker, R.O. Asplund, K.J. Watson. Preparation and properties of iron(III)-amino acid complexes. Iron(III)-alanine, a possible ferritin analog. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96(8), 2621–2623. <https://doi.org/10.1021/ja00815a055>

57. A. Laurikėnas, J. Barkauskas, J. Reklaitis, G. Niaura, D. Baltrūnas, A. Kareiva. Formation peculiarities of iron(III) acetate: potential precursor for iron metal-organic frameworks (MOFs). *Lith. J. Phys.*, **2016**, *56*(1). <https://doi.org/10.3952/physics.v56i1.3274>
58. M. Kendin, D. Tsymbarenko. 2D-coordination polymers based on rare-earth propionates of layered topology demonstrate polytypism and controllable single-crystal-to-single-crystal phase transitions. *Cryst. Growth Des.*, **2020**, *20*(5), 3316–3324. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00110>