-

Том 47, номер 4, 2021

| Применение модели молекулярного инвариома для исследования взаимодействий | |
|--|-----|
| с участием атомов фтора в комплексе { Yb_2^{II} (μ_2 -OCH(CF ₃) ₂) ₃ (μ_3 - | |
| $OCH(CF_3)_2)_2Yb^{III}(OCH(CF_3)_2)_2(THF)(Et_2O)$ | |
| Р. В. Румянцев, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, А. В. Черкасов, Е. А. Козлова | 199 |
| Комплексы тиоцианатов лантанидов (Dy, Er, Yb) с тетраметилфенантролином. Синтез, термолиз и smm свойства | |
| С. П. Петросянц, К. А. Бабешкин, А. Б. Илюхин, Е. В. Белова, Н. Н. Ефимов | 208 |
| Новый металл-органический координационный полимер – продукт сольвотермального синтеза в автоклавах, полученных методом 3D-печати | |
| Г. Л. Денисов, П. В. Примаков, Ю. В. Нелюбина | 218 |
| Изомеризация биядерных карбоксилатных комплексов кадмия [Cd ₂ L ₂ (O ₂ CR) ₄] | |
| Н. В. Гоголева, М. А. Шмелев, М. А. Кискин, А. Г. Стариков, | 226 |
| А. А. Сидоров, И. Л. Еременко | 226 |
| Нитратные комплексы кадмия с мостиковым 3-аминохинолином молекулярного и полимерного строения: синтез, структура и люминесцентные свойства | |
| В. В. Ковалев, Ю. В. Кокунов, М. А. Шмелев, Ю. К. Воронина, М. А. Кискин, Л. Д. Попов, И. Л. Еременко | 237 |
| Функционализированный трифторметилсодержащий В-дикетонат лития | |
| в синтезе редкоземельных гомо- и гетероядерных комплексов | |
| Ю. С. Кудякова, П. А. Слепухин, И. Н. Ганебных, Я. В. Бургарт, | |
| В. И. Салоутин, Д. Н. Бажин | 245 |

УДК 544.131+544.14+546.02+546.16

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИНВАРИОМА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ ФТОРА В КОМПЛЕКСЕ {Yb^{II}₂(µ₂-OCH(CF₃)₂)₃(µ₃-OCH(CF₃)₂)₂Yb^{III}(OCH(CF₃)₂)₂(THF)(Et₂O)}

© 2021 г. Р. В. Румянцев¹, Г. К. Фукин^{1, *}, Е. В. Баранов¹, А. В. Черкасов¹, Е. А. Козлова¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: gera@iomc.ras.ru Поступила в редакцию 26.04.2020 г. После доработки 19.06.2020 г. Принята к публикации 25.06.2020 г.

Проведено сравнение распределения электронной плотности, полученной с помощью квантовохимических (DFT) расчетов и модели молекулярного инвариома в тримерном комплексе иттербия с гексафторизопропоксидными лигандами {Yb₂¹¹(μ_2 -OR)₃(μ_3 -OR)₂Yb¹¹¹(OR)₂(THF)(Et₂O)} (I), где R – CH(CF₃)₂, THF – тетрагидрофуран. Основные топологические характеристики электронной плотности в критических точках (3, –1), соответствующих взаимодействиям в координационной сфере атомов иттербия, полученные двумя исследованными подходами находятся в отличном согласии. Наибольшее расхождение между DFT-расчетами и моделью молекулярного инвариома наблюдается при исследовании внутримолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора (F…F, F…H и F…O) в структуре I. Оптимизация геометрии приводит к большему количеству таких взаимодействий в комплексе. При этом также возрастает энергия, соответствующая этим взаимодействиям. Однако значения основных топологических характеристик для взаимодействий F…X (X = F, H, O), которые удается локализовать в рамках обоих методов, остаются в пределах индекса переносимости. Анализ деформационной электронной плотности показал, что независимо от способа получения распределения электронной плотности реализация взаимодействий F^δ-…F^δ- обусловлена соответствием области концентрации электронной плотности на одном из атомов фтора области разрежения электронной плотности на втором атоме фтора.

Ключевые слова: взаимодействия F···F, галогенная связь, QTAIM-теория, молекулярный инвариом **DOI:** 10.31857/S0132344X21020067

Исследование распределения электронной плотности (ЭП) является важным инструментом в решении теоретических и практических задач современной химической науки [1-3]. Прецизионные рентгеноструктурные исследования позволяют получить экспериментальное распределение ЭП, рассчитать электростатический потенциал, энергию внутри- и межатомных взаимодействий в кристалле, выявить структурообразующие факторы, определяющие строение, установить фрагменты, которые слабо меняются в родственных соединениях [4]. Такое исследование особенно важно для соотнесения свойств соединений с его строением. Однако к образцу для проведения высокоточного рентгеновского эксперимента прелъявляется ряд требований, и получение подходящего монокристалла является весьма трудоемкой задачей. Этот факт существенно ограничивает экспериментальное исследование электронной плотности в практически важных соединениях. Компромиссным решением является получение распределения ЭП в соединениях на основе теоретических расчетов методом функционала плотности (**DFT**) [5-7].

Для изучения распределения ЭП в органических и элементоорганических соединениях с относительно легкими атомами (периодов 1-3) была разработана методика на основе инвариома (инвариантного атома) [8, 9]. Это экспериментально-теоретический подход, который позволяет получать распределение ЭП на основании данных рутинных рентгенодифракционных исследований и теоретических расчетов. Для металлоорганических соединений применяется усовершенствованный метод, который основан на определении молекулярного инвариома [10-12]. Применение этого метода позволяет получать информацию о топологии ЭП в молекулах с хорошей точностью [13, 14]. Однако большинство проведенных в этой области исследований посвящены переносимости топологических характеристик в координационной сфере атома металла [15–17].

Среди структурных особенностей многих биологически активных соелинений является наличие внутримолекулярных слабых невалентных взаимодействий. Их реализация играет значительную роль для определения конформации молекулы и проявляемых физико-химических свойств [18]. Не менее важна реализация внутримолекулярных невалентных взаимодействий в металлоорганических комплексах. Так. в комплексах лантанидов с фторированными лигандами возможна реализация взаимодействий C-F → Ln. За счет этого, в частности, проявляется каталитическая активность данных комплексов [19, 20]. Не менее важно, что реализация таких взаимодействий определяет термическую стабильность данных комплексов [21, 22].

Некоторые комплексы лантанидов с гексафторизопропоксидными лигандами проявляют перспективные люминесцентные свойства [23, 24]. Проведенное нами недавно исследование топологии ЭП в тримерном комплексе европия продемонстрировало наличие многочисленных внутримолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора $F \cdots X (X = Eu, F, H, O)$ [25].

Настоящая работа посвящена исследованию принципиальной возможности получения информации о топологических характеристиках ЭП в критических точках, соответствующих взаимодействиям с участием атомов фтора в комплексе $\{Yb_2^{II}(\mu_2\text{-OCH}(CF_3)_2)_3(\mu_3\text{-OCH}(CF_3)_2)_2Yb^{III}(OCH(CF_3)_2)_2(THF)(Et_2O)\}$ (I) с помощью модели молекулярного инвариома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полную оптимизацию геометрии комплекса I проводили методом DFT, реализованным в программном пакете Gaussian 09 [26], с использованием гибридного функционала B3LYP. Для органической части использовали базис 6-31 + G*, [27–31] для атомов лантанида – псевдопотенциал ECP28MWB [32]. Функцию электронной плотности (EDF) для ECP рассчитывали с использованием программы Molden2aim.

Топологический анализ полученной в результате DFT расчета теоретической функции распределения электронной плотности проводили с помощью программы AIMALL [33].

Для проведения экспериментально-теоретического уточнения использовали рутинный массив экспериментальных рентгенодифракционных данных. Одноточечный расчет изолированной молекулы комплекса I проводили методом функционала плотности (B3LYP/DZP) [34] в программе Gaussian 09 [26]. Затем молекулу комплекса помещали в псевдокубическую ячейку (*a* = 30 Å). С по-

мощью программы Tonto [35] рассчитывали структурные амплитуды (sin $\theta/\lambda = 1.155$ Å⁻¹). На основе рассчитанных структурных амплитуд для кубической ячейки с помощью программы МоРго [36] получали значения заселенностей сферически-симметричной валентной оболочки (**P**_{val}) и описывающих ее деформацию мультипольных параметров (P_{lm}) вместе с соответствуюшими коэффициентами расширения-сжатия (k, k') для каждого из атомов в комплексе I. Полученные значения P_{val} , P_{lm} , k и k' использовали (но сами не уточнялись) для уточнения координат атомов и их тепловых параметров по экспериментальным отражениям рутинного набора данных в реальной симметрии комплекса І. Топологический анализ экспериментально-теоретической функции распределения электронной плотности проводили с помощью программы WinXPRO [37].

Анализ распределения деформационной электронной плотности (ДЭП) в области невалентных взаимодействий между атомами фтора в комплексе I проводили с использованием программ MoPro [36] и Multiwfn v. 3.3.8 [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическое строение комплекса I установлено методом рентгеноструктурного анализа (**PCA**) и подробно описано нами ранее [23]. Молекулярное строение комплекса представлено на рис. 1. Анализ геометрических характеристик позволяет по аналогии с родственным комплексом европия [25] предположить наличие большого числа внутримолекулярных невалентных взаимодействий с участием атомов фтора в структуре.

Для проверки этой гипотезы мы провели квантово-химическое (DFT) исследование комплекса I методом функционала плотности (ВЗЦУР/6-31 + G*, ECP28MWB) с оптимизацией геометрии. Далее для удобства модель комплекса I, полученная с использованием DFT-расчета, будет именоваться I_{isol}. Одновременно с этим по известной методологии был рассчитан молекулярный инвариом комплекса I и проведено уточнение по рутинному набору экспериментальных данных (**I**_{inv}). Таким образом, было получено экспериментально-теоретическое распределение ЭП в комплексе I_{inv}. Молекулярные графы для І_{isol} и І_{inv} моделей, демонстрирующие все взаимодействия в координационной сфере атомов иттербия, представлены на рис. 2.

Следует отметить, что модель молекулярного инвариома более точно воспроизводит основные геометрические характеристики в комплексе I, полученные при проведении рутинного PCA, чем теоретическое квантово-химическое DFT-исследование (табл. 1). Среднее отклонение связей Yb— О и Yb…F для I_{inv} составляет 0.003 Å, тогда как для



Атомные заряды на органическом фрагменте комплекса I. полученные на основании теоретического (I_{isol}) и экспериментально-теоретического (I_{inv}) распределения ЭП, находятся в хорошем согласии между собой (табл. 2). Все атомы фтора и кислорода имеют отрицательный заряд. Наибольшая разница в зарядах наблюдается на атомах нейтрально координированных растворителей THF и Et₂O. Атомы иттербия Yb(2) и Yb(3) в I двухвалентны, тогда как Yb(1) имеет формальный заряд +3. Такое представление хорошо согласуется с теоретическими атомными зарядами в I_{isol}. Заряды на атомах иттербия в І_{іпv} совпадают с данными DFT на полуколичественном уровне. При этом сохраняется пропорциональная разница между зарядом на формально трехвалентном атоме Yb(1) и двухвалентных атомах Yb(2, 3). Анализ литературных данных показал, что теоретически рассчитанные значения зарядов на атомах металла в изолированных молекулах более положительны по сравнению со значениями, полученными на основании прецизионных рентгенодифракционных исследований [16, 39]. Таким образом, менее положительные значения зарядов атомов иттербия в I_{іпу} вполне ожидаемы.

Исследование топологии теоретического и экспериментально-теоретического распределе-

Рис. 2. Теоретический (I_{isol}) (а) и экспериментально-теоретический (I_{inv}) (б) молекулярный граф комплекса I. Для наглядности приведены только избранные KT(3, -1), отвечающие валентным взаимодействиям и невалентным контактам C–F \rightarrow Ln в координационной сфере атомов иттербия. Атомы водорода не приведены.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021





Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не приведены для ясности.

I_{isol} это значение равно 0.024 Å. При этом наибольшие изменения не превышают 0.009 и 0.094 Å соответственно. Интересно отметить, что как в

| Связь | I, Å | I _{isol} , Å | I _{inv} , Å | Связь | I, Å | I _{isol} , Å | I _{inv} , Å |
|------------|----------|-----------------------|----------------------|-------------|----------|-----------------------|----------------------|
| Yb(1)-O(1) | 2.075(3) | 2.0722 | 2.081(3) | Yb(2)–O(8) | 2.402(2) | 2.4586 | 2.411(3) |
| Yb(1)–O(2) | 2.075(3) | 2.0646 | 2.083(3) | Yb(3)–O(4) | 2.392(3) | 2.3762 | 2.391(3) |
| Yb(1)–O(3) | 2.239(2) | 2.2617 | 2.241(3) | Yb(3)–O(5) | 2.355(3) | 2.3864 | 2.359(3) |
| Yb(1)–O(4) | 2.248(2) | 2.2644 | 2.248(3) | Yb(3)–O(6) | 2.391(2) | 2.3970 | 2.395(3) |
| Yb(1)–O(6) | 2.371(2) | 2.4033 | 2.370(3) | Yb(3)–O(7) | 2.513(2) | 2.5191 | 2.516(3) |
| Yb(1)–O(7) | 2.359(2) | 2.3853 | 2.360(3) | Yb(3)–O(9) | 2.392(3) | 2.4861 | 2.400(3) |
| Yb(2)–O(3) | 2.394(3) | 2.3948 | 2.395(3) | Yb(2)-F(31) | 2.568(2) | 2.5871 | 2.570(3) |
| Yb(2)–O(5) | 2.366(3) | 2.3975 | 2.367(3) | Yb(2)-F(38) | 2.644(2) | 2.6523 | 2.649(3) |
| Yb(2)–O(6) | 2.513(2) | 2.5110 | 2.518(3) | Yb(3)-F(36) | 2.652(2) | 2.6120 | 2.653(3) |
| Yb(2)-O(7) | 2.415(2) | 2.4222 | 2.415(3) | Yb(3)–F(41) | 2.522(3) | 2.5692 | 2.526(3) |

Таблица 1. Расстояния связей Yb–O и контактов Yb…F в I по данным рутинного PCA, теоретических DFT расчетов (I_{isol}) и экспериментально-теоретических (с молекулярным инвариомом) (I_{inv}) исследований

ния ЭП в комплексе I проведено в рамках теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах" [40]. Сравнение основных топологических характеристик I_{isol} и I_{inv} приведено в табл. 3. Основные топологические характеристики, соответствующие взаимодействиям в координационной сфере атомов иттербия, находятся в хорошем согласии между собой. Все взаимодействия Yb(II)-O, Yb(II). F, а также Yb(III) с µ₃-мостиковыми гексафторизопропоксидными лигандами соответствуют типу закрытых оболочек ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) > 0, $h_e(\mathbf{r})$ > 0) как в I_{isol} , так и в I_{inv}. В свою очередь, все связи трехвалентного Yb(1) с терминальными и µ2-мостиковыми гексафторизопропоксидными лигандами относятся к типу промежуточных взаимодействий ($\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$) > 0, $h_{e}(\mathbf{r}) < 0$) (табл. 3). Важно отметить, что обе модели – теоретическая и экспериментально-теоретическая — позволяют обнаружить по четыре внутримолекулярных $C-F \rightarrow Yb$ взаимодействия (рис. 2). Согласно корреляции Эспинозы – Моллинса – Лекомта [41], энергия этих взаимодействий лежит в интервалах 6.26-7.90 и 5.71-8.44 ккал/моль для Iisol и Iinv соответственно. Представленные величины лишь незначительно меньше соответствующих значений для координационных связей

Таблица 2. Атомные заряды в комплексе I, полученные на основании I_{isol} и I_{inv} распределения ЭП

| Атом | I _{isol} , e | I _{inv} , e |
|--------------|-----------------------|----------------------|
| Yb(1) | 2.24 | 1.02 |
| Yb(2) | 1.67 | 0.78 |
| Yb(3) | 1.66 | 0.79 |
| <i>q</i> (F) | -0.650.63 | -0.620.52 |
| <i>q</i> (C) | -0.02+1.75 | -0.67+1.66 |
| <i>q</i> (O) | -1.261.08 | -1.050.84 |
| <i>q</i> (H) | 0.01-0.12 | 0.23-0.32 |

Yb(2)–O(8)_{ТНF} и Yb(3)–O(9)_{ЕtOEt} и взаимодействий с μ_3 -мостиковыми гексафторизопропоксидными лигандами. Энергия Yb–O(*изо*-Pr^F) систематически увеличивается от μ_3 -мостиковых к терминальным лигандам как в I_{isol}, так и в I_{inv}. Такое распределение ЭП в координационной сфере атомов лантанидов в I находится также в хорошем согласии с родственным комплексом европия {Eu₂^{II}(μ_2 -OCH(CF₃)₂)₃(μ_3 -OCH(CF₃)₂)₂Eu^{III}(OCH(CF₃)₂)₂-(DME)₂} [25].

Разница в значениях $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ в критических точках (3, -1), соответствующих взаимодействиям Yb–O и Yb…F между моделями I_{isol} и I_{inv}, не превышает 0.009 и 0.046 а.е. соответственно. Таким образом, значения основных топологических характеристик для взаимодействий в координационной сфере атомов иттербия лежат в пределах индексов переносимости этих величин ($\rho(\mathbf{r}) =$ = 0.1 *e* Å⁻³ (0.015 а.е.), $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = 4 e Å^{-5}$ (0.17 а.е.)) [42] (рис. 3).

Оба метода - теоретический и экспериментально-теоретический - ожидаемо позволяют обнаружить в структуре комплекса I многочисленные внутримолекулярные невалентные взаимодействия F…F, F…H и F…O (рис. 4). Всего исследование топологии теоретической ЭП позволило обнаружить следующие взаимодействия: 24 F…F, 24 F…Н и 14 F…О. Следует отметить, что исследование топологии экспериментально-теоретической ЭП позволяет обнаружить гораздо меньше взаимодействий с участием атомов фтора: 11 F…F, 13 F…Н и 6 F…О. При этом абсолютные значения энергии этих взаимодействий, а также суммарные значения энергии всех взаимодействий с участием атомов фтора в I_{inv} ниже, чем в модели I_{isol} (табл. 4). Расстояния, соответствующие взаимодействиям F…F, F…H и F…O в комплексе I, варыруются в достаточно широких пределах независимо от метода получения распределения ЭП.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИНВАРИОМА

| | | | | | | | 1501 1110 | |
|-------------|-------------------|------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| Срази | ρ(r) | , a.e. | $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ | ·), a.e. | $h_{\rm e}({\bf r})$ | , a.e. | $ E_{\rm EML} ^*$, K | кал/моль |
| СБИЗВ | I _{isol} | I _{inv} | I _{isol} | I _{inv} | I _{isol} | I _{inv} | I _{isol} | I _{inv} |
| Yb(1)-O(1) | 0.088 | 0.088 | 0.498 | 0.477 | -0.008 | -0.011 | 43.69 | 44.13 |
| Yb(1)–O(2) | 0.089 | 0.087 | 0.501 | 0.472 | -0.009 | -0.010 | 44.70 | 43.30 |
| Yb(1)–O(3) | 0.060 | 0.063 | 0.284 | 0.318 | -0.001 | -0.002 | 23.14 | 26.52 |
| Yb(1)–O(4) | 0.060 | 0.063 | 0.281 | 0.314 | -0.001 | -0.002 | 22.87 | 25.97 |
| Yb(1)–O(6) | 0.043 | 0.049 | 0.193 | 0.227 | 0.001 | 0.000 | 14.58 | 17.57 |
| Yb(1)–O(7) | 0.045 | 0.050 | 0.203 | 0.234 | 0.001 | 0.000 | 15.38 | 18.22 |
| Yb(2)–O(3) | 0.042 | 0.045 | 0.204 | 0.209 | 0.002 | 0.001 | 15.02 | 15.68 |
| Yb(2)–O(5) | 0.042 | 0.047 | 0.203 | 0.225 | 0.002 | 0.001 | 14.90 | 17.07 |
| Yb(2)–O(6) | 0.033 | 0.036 | 0.150 | 0.152 | 0.002 | 0.001 | 10.69 | 10.99 |
| Yb(2)–O(7) | 0.040 | 0.044 | 0.191 | 0.201 | 0.002 | 0.001 | 13.95 | 15.19 |
| Yb(2)–O(8) | 0.036 | 0.042 | 0.174 | 0.201 | 0.002 | 0.002 | 12.13 | 14.26 |
| Yb(3)–O(4) | 0.044 | 0.045 | 0.215 | 0.210 | 0.002 | 0.001 | 15.84 | 15.75 |
| Yb(3)–O(5) | 0.044 | 0.049 | 0.210 | 0.232 | 0.001 | 0.001 | 15.52 | 17.82 |
| Yb(3)–O(6) | 0.043 | 0.046 | 0.206 | 0.212 | 0.001 | 0.001 | 15.22 | 16.21 |
| Yb(3)–O(7) | 0.032 | 0.036 | 0.146 | 0.152 | 0.002 | 0.001 | 10.41 | 11.06 |
| Yb(3)–O(9) | 0.034 | 0.043 | 0.162 | 0.207 | 0.002 | 0.002 | 11.23 | 14.83 |
| Yb(2)…F(31) | 0.022 | 0.026 | 0.112 | 0.119 | 0.002 | 0.003 | 7.50 | 7.31 |
| Yb(2)…F(38) | 0.019 | 0.023 | 0.095 | 0.094 | 0.002 | 0.003 | 6.26 | 5.71 |
| Yb(3)…F(36) | 0.021 | 0.022 | 0.106 | 0.093 | 0.002 | 0.003 | 7.07 | 5.64 |
| Yb(3)…F(41) | 0.023 | 0.029 | 0.118 | 0.135 | 0.002 | 0.003 | 7.90 | 8.44 |
| Yb(3)…F(41) | 0.021 | 0.022 | 0.118 | 0.135 | 0.002 | 0.003 | 7.90 | |

Таблица 3. Основные топологические характеристики связей Yb-O и контактов Yb. F в I_{iool} и I_{inv}

* Энергия взаимодействий рассчитана согласно корреляции Эспинозы — Моллинса — Лекомта [41].

Однако в I_{isol} интервал определения взаимодействий с участием атомов фтора несколько шире, а максимальные расстояния, на которых находятся взаимодействующие атомы, длиннее (табл. 4). Значительным оказывается также разброс энергии для соответствующих взаимодействий (0.65–4.11, 0.23–2.25 и 0.48–2.23 ккал/моль в I_{isol} и 0.53–1.67, 0.33–1.54 и 0.86–1.66 ккал/моль в I_{inv}).

Такая разница в количестве и энергии внутримолекулярных невалентных взаимодействий с участием атомов фтора в комплексе І определяется проведением оптимизации геометрии при теоретическом исследовании распределения ЭП в молекуле. Анализ геометрии взаимодействий F - X (X = F, H, O) показал, что модель I_{inv} значительно точнее воспроизводит геометрические характеристики, определенные в рутинном РСА, чем модель I_{isol}. Средние отклонения в расстояниях F…F, F…H и F…O составляют 0.112, 0.184 и 0.062 Å в I_{isol} и 0.005, 0.047 и 0.009 Å в I_{inv}. Оптимизация молекулярного строения при квантово-химическом расчете приводит к наиболее энергетически выгодной конформации и не учитывает межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Интересно отметить, что в процессе оптимизации геометрии наибольшие изменения характерны для взаимодействий $F^{\delta-} \cdots H^{\delta+}$. Расстояния между этими атомами в результате оптимизации значительно уменьшаются. Следовательно, стоит ожидать, что модель I_{isol} несколько переоценивает энергию этих взаимодействий. Суммарный вклад



Рис. 3. Графическое представление модулей отклонения в значениях $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$, в критических точках (3, -1), соответствующих взаимодействиям в координационной сфере атомов иттербия, между I_{isol} и I_{inv} . Серая область демонстрирует границы индекса переносимости.



Рис. 4. Теоретические (I_{isol}) (а, в, д) и экспериментально-теоретические (I_{inv}) (б, г, е) молекулярные графы комплекса I. Для наглядности по отдельности приведены только избранные KT(3, -1), отвечающие взаимодействиям F…F (а, б), F…H (в, г) и F…O (д, е). Атомы водорода не приведены.

| Контакт | Колич контак | нество тов, шт | Диапазон расстоя | изменения аний, Å | Диапазон : энергии к ккал/ | изменения онтактов, [/] моль | Общая контактов, | энергия ккал/моль |
|---------|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|---|---------------------|----------------------|
| · | I _{isol} | I _{inv} | I _{isol} | I _{inv} | I _{isol} | I _{inv} | I _{isol} | I _{inv} |
| F…F | 24 | 11 | 2.651-3.183 | 2.768-3.164 | 0.65-4.11 | 0.53-1.67 | 55.22 | 10.93 |
| F…H | 24 | 13 | 2.341-3.146 | 2.400-2.791 | 0.23-2.25 | 0.33-1.54 | 26.14 | 11.86 |
| F…O | 14 | 6 | 2.925-3.467 | 2.901-3.167 | 0.48-2.23 | 0.86-1.66 | 16.93 | 7.26 |

Таблица 4. Внутримолекулярные взаимодействия с участием атомов фтора в I_{isol} и I_{inv}

всех взаимодействий $F^{\delta-} \cdots F^{\delta-}$ играет важную роль в стабилизации молекулярного строения комплекса I независимо от подхода к исследованию распределения ЭП. Этот вывод хорошо согласуется с ранее проведенным квантово-химическим исследованием родственного комплекса европия [25].

Несмотря на такое значительное различие в энергиях взаимодействий, основные топологические характеристики для взаимодействий с участием атомов фтора, которые удается локализовать в рамках обоих полходов к исследованию распределения ЭП в I, находятся в достаточно хорошем согласии. Разница в значениях $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ не превышает 0.005 и 0.022 а.е. соответственно. Таким образом, значения основных топологических характеристик для невалентных взаимодействий, которые удается локализовать в рамках как теоретического, так и экспериментально-теоретического подходов, лежат в пределах индексов переносимости этих величин [42] (рис. 5). В строгом соответствии с разницей в длинах связей наименьшее среднее отклонение в значениях $\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ наблюдается для взаимодействий F···O, тогда как наибольшее – для взаимодействий F…H. Следует отметить, что абсолютные значения топологических характеристик, соответствующих невалентным взаимодействиям атомов фтора, находятся в хорошем согласии с литературными данными о взаимодействиях F…F [43].

Исследования экспериментального [44] и теоретического [25] распределения ДЭП в области галогенных контактов $F^{\delta-} \cdots F^{\delta-}$ показали, что реализация взаимодействий фтор…фтор возможна за счет донирования ЭП с области ее концентрации на одном из атомов на область разрежения ЭП на втором. В рамках исследования применимости экспериментально-теоретического подхода Κ изучению взаимодействий с участием атомов фтора в структуре I построена карта ДЭП для модели I_{inv}. Как видно из рис. 6а, в области реализации взаимодействия F(28)…F(33) область накопления ЭП на F(28) строго соответствует области разрежения ЭП на атоме F(33). Отметим, что в молекуле I наблюдаются укороченные пары атомов F…F. для которых не удается локализовать критические точки (3, -1) ни в случае теоретического, ни при использовании экспериментально-теоретического подхода к получению распределения ЭП. Например, расстояние F(33)…F(36) в I_{inv} составляет 2.774(4) Å. Такое значение входит в интервал характерных для F…F взаимодействий (табл. 4), однако критическая точка и связевый путь для этой пары атомов не были локализованы (рис. 4б). С целью определения принципиального отличия таких невзаимодействующих пар атомов было построено распределение ДЭП в І_{іпу} в плоскости C(17)-F(33)…F(36) (рис. 6б). В отличие от взаимодействия F(28)…F(33), атомы F(33) и F(36) располагаются друг относительно друга таким образом, что область накопления ЭП на одном из атомов соответствует области накопления ЭП на втором атоме. Именно это является причиной отсутствия взаимодействия между атомами F(33)…F(36). Распределение теоретической ДЭП в области невалентных взаимодействий фтора в молекуле I_{isol} отлично воспроизводит данные модели I_{inv}.

Помимо невалентных взаимодействий с участием атомов фтора F…F, F…O, F…H и C—F \rightarrow Yb в структуре I_{isol} локализованы также внутримолекулярные контакты: три О…H и два О…O. Энергия взаимодействий О…H составляет 0.93, 1.33 и 1.65 ккал/моль, О…O – 3.36 и 4.24 ккал/моль.

4

3

2

 $\Delta \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), e/\text{\AA}^5$



 $\Delta \rho(\mathbf{r}), e/Å^3$

♦ F...F ■ F...H ▲ F...O

0.10

0.15

0.05



Рис. 6. Распределение ДЭП (0.05 а.е.) в комплексе I_{inv} в плоскости C(15)–F(28)…F(33) (а) и плоскости C(17) – F(33)…F(36) (б). Сплошными линиями отмечены области концентрации ЭП, пунктирными линиями – области разрежения ЭП.

Анализ топологии ЭП в I_{inv} не позволил локализовать взаимодействие О…Н в молекуле. Однако одно из двух обнаруженных в I_{isol} взаимодействий О…О воспроизводится в I_{inv} . Критическая точка (3, -1) локализована между атомами кислорода μ_3 -мостиковых гексафторизопропоксидных лигандов. Рассчитанная, согласно корреляции Эспинозы – Моллинса – Лекомта [41], энергия этого взаимодействия составляет 4.24 и 4.96 ккал/моль в I_{isol} и I_{inv} соответственно.

Таким образом, было проведено исследование топологии распределения ЭП в комплексе I, полученного методами: теоретическим (DFT квантовохимический расчет) и экспериментально-теоретическим (молекулярный инвариом). Показано, что основные топологические характеристики, соответствующие взаимодействиям в координационной сфере атомов иттербия, находятся в пределах индекса переносимости между І_{іsol} и І_{іпу}. Это утверждение справедливо, в частности для внутримолекулярных взаимодействий C−F → Yb в I. Оптимизация геометрии приводит к более сильному изменению геометрии по сравнению с использованием модели молекулярного инвариома. В результате количество внутримолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора и их энергия в I_{isol} оказывается существенно выше, чем в I_{inv}. Однако значения основных топологических характеристик ($\rho(\mathbf{r})$ и $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$), соответствующих взаимодействиям F - X (X = F, H, O), которые удается локализовать в рамках обоих исследованных подходов, лежат в пределах индексов переносимости этих величин. Исследование распределения деформационной электронной плотности в I_{inv} показало, что реализация взаимодействий F⁵⁻…F⁵⁻ возможна за счет соответствия области концентрации ЭП на одном из атомов области разрежения ЭП на другом независимо от способа получения распределения электронной плотности в молекуле.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20302).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gatti C., Matta C.F.* Modern Charge-Density Analysis. Heidelberg: Springer, 2012.
- 2. Dittrich B., Matta C.F. // IUCrJ. 2014. V. 1. P. 457.
- Abramov Yu.A. // Acta Crystallogr. A. 1997. V. 53. P. 264.
- 4. *Цирельсон В.Г.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 6. С. 94.
- 5. Santos G.M., Catellani I.B., Bini R.D. et al. // Ferroelectrics. 2016. V. 500. № 1. P. 26.
- Жигулин Г.Ю., Забродина Г.С., Каткова М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 4. С. 743.
- Sangwan R., Saini M., Verma R. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1208. ID 127786.
- Dittrich B., Koritsnszky T., Luger P. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 2718.
- 9. Dittrich B., Hubschle C.B., Luger P., Spackman M.A. // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. P. 1325.
- Wandtke C.M., Weil M., Simpson J. et al. // Acta Crystallogr. B. 2017. V. 73. P. 794.
- 11. Dittrich B., Wandtke C.M., Meents A. et al. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 412.
- 12. Malischewski M., Seppelt K., Sutter J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 13372.
- 13. Фукин Г.К., Баранов Е.В., Черкасов А.В. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 10. С. 584 (Fukin G.K., Baranov E.V., Cherkasov A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 10. Р. 680). https://doi.org/10.1134/S1070328419090045
- 14. Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 4688.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

- 15. *Фукин Г.К., Баранов Е.В., Черкасов А.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 9. С. 1650.
- 16. Fukin G.K., Cherkasov A.V., Baranov E.V. et al. // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 10976.
- Kovalenko A.A., Nelyubina Y.V., Korlyukov A.A. et al. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2018. V. 233. № 5. P. 317.
- Проблема белка. Т. 3: Структурная организация белка / Под ред. Попова Е.М. М.: Наука, 1997. 604 с.
- Evans W.J., Forrestal K.J., Ansari M.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2180.
- Liu B., Roisnel T., Maron L. et al. // Chem. Eur. J. 2013.
 V. 19. P. 3986.
- 21. Maleev A.A., Fagin A.A., Ilichev V.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2013. V. 747. P. 126.
- 22. Melman J.H., Rohde C., Emge T.J. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 28.
- Кузяев Д.М., Румянцев Р.В., Фукин Г.К. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 848.
- Kuzyaev D.M., Balashova T.V., Burin M.E. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 3464.
- 25. Румянцев Р.В., Фукин Г.К. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 663 (Rumyantsev R.V., Fukin G.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 11. Р. 767). https://doi.org/10.1134/S1070328419110058
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2009.
- 27. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 3. P. 1045.
- Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724.

- 29. *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2257.
- Hariharan P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
- Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W. et al. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. P. 294.
- Dolg M., Stoll H., Preuss H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1730.
- AIMAll (version 17.11.14) / Todd A. Keith. Overland Park (KS, USA): TK Gristmill Software, 2017 (aim.tkgristmill.com).
- 34. Jorge F.E., Martins L.S.C., Franco M.L. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 643. P. 84.
- 35. Jayatilaka D., Grimwood D.J. // Comput. Sci. ICCS. 2003. V. 2660. P. 142.
- Jelsch C., Guillot B., Lagoutte A. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 38.
- Stash A., Tsirelson V. // J. Appl. Crystallogr. 2002. V. 35. P. 371.
- 38. Lu T., Chen F. // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. P. 580.
- Fukin G.K., Baranov E.V., Jelsch C. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 8271.
- 40. *Bader R.F.* Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990.
- 41. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170.
- 42. Checińska L., Mebs S., Hubschle C.B. et al. // Org. Biomol. Chem. 2006. V. 4. P. 3242.
- 43. Karnoukhova V.A., Fedyanin I.V., Lyssenko K.A. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 17.
- 44. *Hathwar V.R., Guru Row T.N.* // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 1338.

УДК 541.49:546.64,268.5

КОМПЛЕКСЫ ТИОЦИАНАТОВ ЛАНТАНИДОВ (Dy, Er, Yb) С ТЕТРАМЕТИЛФЕНАНТРОЛИНОМ. СИНТЕЗ, ТЕРМОЛИЗ И SMM СВОЙСТВА¹

© 2021 г. С. П. Петросянц^{1, *}, К. А. Бабешкин^{1, **}, А. Б. Илюхин¹, Е. В. Белова^{1, 2}, Н. Н. Ефимов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: petros@igic.ras.ru **e-mail: bkonstantan@yandex.ru Поступила в редакцию 31.08.2020 г. После доработки 12.10.2020 г. Принята к публикации 21.10.2020 г.

Взаимодействием [Ln(H₂O)₅(NCS)₃] · H₂O (Ln = Dy, Er, Yb) с 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролином (Me₄Phen) в растворе этанола впервые получены моноядерные нейтральные комплексы [Ln(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH (Ln = Dy, Er, Yb), идентифицированные по данным элементного анализа и РФА. Термоаналитическое исследование полученных продуктов зафиксировало переход внешнесферного лиганда Me₄Phen в первую координационную сферу. Установлено, что полученные соединения проявляют свойства молекулярных магнетиков.

Ключевые слова: тиоцианаты Dy, Er, Yb, Me₄Phen, магнитные свойства, молекулярные магнетики **DOI:** 10.31857/S0132344X2104006X

Интерес к гетеролептическим тиоцианатным комплексам лантанидов, содержащим полидентатные N-донорные лиганды (Віру = 2,2'-бипиридин, Phen = 1,10-фенантролин и подобные), связан с их использованием в области экстракции, для создания новых типов сенсоров [1], в качестве компонента лекарства от рака груди [2]. Исследование фотофизических характеристик показало перспективность использования различных азотсодержащих лигандов для сенсибилизации люминесценции Ln³⁺ в подобных соединениях [3-10]. Особенности электронного строения незаполненных 4f-орбиталей определяют перспективность использования Ln3+ в направленном конструировании систем с разнообразными магнитными свойствами [11, 12].

Наиболее исследованным из всех лантанидов в качестве магнитного центра для молекулярных магнетиков (SMM) является Dy, его эффективность доказывают последние публикации группы проф. Лайфилда [13]. В последнее время интерес исследователей стали привлекать также соединения других крамерсовых ионов (имеющих нечетное число электронов) тяжелых Ln, в частности Er и Yb, проявляющие медленную магнитную релаксацию. Следует отметить, что в настоящее время сравнительное исследование свойств SMM гетеролептических комплексов Ег и Yb, в отличие от обширной информационной базы для диспрозия, находится в стадии накопления и систематизации. Повышенное внимание к трем вышеупомянутым лантанидам связано с бистабильностью основного состояния. Это является одним из основных факторов, обусловливающих проявления свойств SMM разнообразных по составу и строению соединений этих лантанидов [14–25].

Медленная магнитная релаксация комплекса напрямую зависит от координационного окружения магнитного центра, т.е. природы лигандов, типа полиэдра и взаиморасположения донорных центров в полиэдре, особенно для SMM, не содержащих Dy. В частности, мы показали, что величины энергетических барьеров перемагничивания (ΔE) для серии моноядерных тиоцианатов диспрозия с Віру и Рhen напрямую зависят от структурных особенностей соединений [26], что позже подтвердилось и для аналогичных серий Er^{3+} , Yb³⁺ [27].

Настоящая работа направлена как на расширение наших представлений о направленном синтезе моноядерных 4*f*-SMMs, так и на дальнейшее изучение зависимости магнитных свойств тиоцианатных соединений лантанидов от их координаци-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X2104006X для авторизованных пользователей.

онного окружения (**KO**). С целью увеличения области исследованных соединений крамерсовых ионов тяжелых лантанидов мы впервые получили тиоцианатные комплексы Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} с 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролином (**Me₄Phen**). Все выделенные соединения идентифицированы по данным элементного анализа и РФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $[Ln(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ (Ln = Dy [26], Er, Yb [27], Me₄Phen (99%, Aldrich) и этанол (C₂H₅OH) в качестве растворителя. Реактивы использовали без дополнительной очистки/осушки. Все операции проводили на воздухе.

Синтез комплексов [Ln(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH (Ln = Dy (I), Er (II), Yb (III). Раствор [Ln(H₂O)₅(NCS)₃] · H₂O (0.2 ммоля в 15 мл C₂H₅OH) добавляли в раствор 0.6 ммоля Me₄Phen в 10 мл C₂H₅OH, перемешивали ~30 мин, оставляли при комнатной температуре для полноты кристаллизации. Через 3 сут твердую фазу отделяли на бумажном фильтре, промывали этиловым спиртом, высушивали при комнатной температуре. Выход I 0.16 г (72% в расчете на Dy).

Найдено, %: С 57.63; Н 4.57; N 11.76; S 8.82. Для С_{52.5}H_{54.5}N₉O_{1.75}S₃Dy (*M* = 1098.25) вычислено, %: С 57.41; Н 5.00; N 11.48; S 8.76.

Выход II 0.17 г (77% в расчете на Er).

Найдено, %: С 57.50; Н 4.54; N 11.95; S 8.93. Для C_{52.5}H_{54.5}N₉O_{1.75}S₃Er (*M* = 1103.01) вычислено, %: С 57.17; Н 4.98; N 11.43; S 8.72.

Выход III 0.14 г (64% в расчете на Yb).

Найдено, %: С 56.72; Н 4.54; N 11.80; S 8.93. Для С_{52.5}Н_{54.5}N₉O_{1.75}S₃Yb (*M* = 1108.79) вычислено, %: С 56.87; Н 4.95; N 11.36; S 8.68.

Элементный анализ выполняли по стандартным методикам на СНN-анализаторе EUROEA 3000. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} , $\lambda =$ = 1.5419 Å, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение) в ЦКП ИОНХ РАН. Полнопрофильное уточнение по Ритвельду структур I–III проводили с использованием программы TOPAS [28]. Координаты атомов получали из данных РСА для изоструктурного I–III комплекса [Y(Me₄Phen)₂(H₂O)(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH (**IV**) [29]. В структуре IV один из лигандов NCS разупорядочен по двум позициям, заселенность позиции сольватной молекулы EtOH 0.75. При уточнении структур I—III координаты всех атомов, за исключением атомов Ln, фиксировались, заселенность сольватной молекулы EtOH фиксирована (0.75), уточнены заселенности разупорядоченного лиганда NCS. В окончательных циклах уточнения все координаты атомов и величины заселенности также фиксированы.

Термическую стабильность полученных соединений исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (TГ) на приборах NETZSCH DSC 204 F1 и NETZSCH TG 209 F1 соответственно. Скорости потоков аргона составляли 40 мл/мин в случае ДСК и 30 мл/мин для ТГ. Измерения методом ДСК проводили в калориметре DSC 204 F1 NETZSCH в температурном диапазоне 35–500°С при скорости нагрева 10°С/мин. Потерю массы в ходе термолиза в температурном диапазоне 35-500°С определяли на термовесах ТG 209 F1 NETZSCH при скорости нагрева 10°/мин. Анализ отходящих газов проводили с помощью сопряженной с термовесами масс-спектрометрической приставки QMS 403С. Перед съемкой кривых ТГА производили вакуумирование печи и заполнение ее аргоном для удаления следов воздуха. Обработку данных термических методов анализа проводили согласно стандартам ISO 11357-1, ISO 11357-2, ISO 11358, ASTM Е 1269-95 с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Магнитное поведение комплексов I-III исследовали методами статической и динамической магнитной восприимчивости на магнетометре PPMS-9 (QuantumDesign) в диапазоне температур 2-300 К в постоянных магнитных полях напряженностью 0-5000 Э. Для исследований динамической магнитной восприимчивости использовали переменные магнитные поля напряженностью 5, 3 и 1 Э для диапазонов частот переменного поля 10-100, 100-1000 и 10-10000 Гц соответственно. Такие условия измерения позволили как избежать нагревания образца при низких температурах (может происходить при больших значениях амплитуды и частоты модуляции), так и получить наилучшее соотношение сигнал/шум. Все исследования магнитного поведения проводили на поликристаллических измельченных образцах, запаянных в полиэтиленовые пакеты и замороженных в минеральном масле для предотвращения ориентации кристаллитов под действием магнитного поля [30]. Парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости (χ) определяли с учетом диамагнитного вклада самого образца, минерального масла и держателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов I–III проходил в спиртовых растворах при соотношении лиганд : комплексообразователь = 3 : 1. Такой состав реаген-

ПЕТРОСЯНЦ и др.

| Пополота | | Значение | |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Параметр | Ι | II | III |
| Т, К | 296 | 296 | 296 |
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная | Моноклинная |
| Пр. гр. | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| <i>a</i> , Å | 13.0480(16) | 13.0289(8) | 13.0087(10) |
| <i>b</i> , Å | 16.4683(18) | 16.4646(10) | 16.4611(13) |
| <i>c</i> , Å | 24.144(2) | 24.1272(14) | 24.1151(15) |
| β, град | 100.263(6) | 100.229(5) | 100.185(5) |
| $V, Å^3$ | 5105(1) | 5093.4(5) | 5082.6(6) |
| Ζ | 4 | 4 | 4 |
| Интервал 20, град | 5-50 | 4-50 | 4-50 |
| Шаг 20, град | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| <i>R</i> _{эксп} | 2.18 | 2.44 | 3.22 |
| Rwp | 3.72 | 7.22 | 6.35 |
| Rp | 2.86 | 5.29 | 4.95 |
| GOOF | 1.71 | 2.96 | 1.97 |
| <i>R</i> _{Bragg} | 1.93 | 3.51 | 3.27 |

Таблица 1. Основные структурные данные и результаты уточнения структур I–III

тов является оптимальным, что было установлено при синтезе аналогичных комплексов Y, Eu и Tb [29]. Комплексы I–III в этих условиях получены с выходом >60%. Данные элементного анализа хорошо соответствуют теоретическому составу полученных комплексов. РФА синтезированных продуктов подтвердил их чистоту и изоструктурность иттриевому аналогу [Y(Me₄Phen)₂(H₂O)-(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH. Так как нам не удалось вырастить монокристаллы, пригодные для PCA, уточнение структур [Ln(Me₄Phen)₂(H₂O)-(NCS)₃] · Me₄Phen · 0.75EtOH (Ln = Dy, Er, Yb) проведено по порошковым данным РФА (табл. 1, рис. S1–S3).

Координационное число атома Ln в молекулярном комплексе $[Ln(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3]$ (рис. 1) равно 8, координационный полиэдр (КП) квадратная антипризма, координационный узел LnON₇. Основания квадратной антипризмы состоят из атомов $N_1N_4N_5O_1$ и $N_2N_3N_6N_7$, где N_1 – атом азота разупорядоченной по двум позициям группы NCS-, N2 и N3 соответствуют другим NCS⁻, N₄, N₅ и N₆, N₇ принадлежат попарно двум разным Me₄Phen, O₁ – кислород координированной молекулы воды (рис. S4). Расстояние между основаниями квадратной антипризмы равно 2.8147 Å, угол между плоскостями оснований близок к 1.1°. Средние отклонения атомов от средних плоскостей двух квадратных оснований антипризмы составляют 0.1098 Å для N₁N₄N₅O₁ и 0.0186 Å для $N_2N_3N_6N_7$ соответственно. Расстояния между ионом Ln^{3+} и атомами КП варьируются от 2.3610 Å для Ln-O до 2.5653 Å для $Ln-N_7$. Некоординированная молекула Me_4 Phen участвует в стекинг-взаимодействии с одним из лигандов Me_4 Phen. Кратчайшие расстояния Ln...Ln составляют 9.77, 9.75 и 9.70 Å для Dy, Er, Yb соответственно.

При исследовании твердофазного термолиза соединений I–III установлено, что в температурном диапазоне 25–100°С происходит удаление сольватных молекул C_2H_5OH (в масс-спектре наблюдались ионы [OH]⁺, [C_2H_5]⁺, [C_2H_5OH]⁺ с m/z 17, 29 и 46 соответственно): этот процесс сопровождается поглощением тепла (рис. 2а) и снижением массы образца (рис. 2б). При этом экспериментальная потеря массы (1.03%) оказывается ниже ожидаемой (4.0%) из-за частичного удаления сольватных молекул при вакуумировании печи.

При дальнейшем нагреве до 150°С начиналось удаление координированной молекулы воды (в масс-спектре наблюдались ионы $[H_2O]^+$ и $[OH]^+$ с m/z 18 и 17 соответственно), сопровождавшееся поглощением тепла (рис. 2а) и небольшой потерей массы (рис. 2б), экспериментальная потеря массы 1.8% согласуется с ожидаемым значением 2.1% в пределах экспериментальной погрешности) вплоть до 200°С.

После удаления воды из внутренней координационной сферы для всех трех комплексов наблюдались экзотермические эффекты, не сопровождавшиеся потерей массы. Такие эффекты мо-



Рис. 1. Строение внутренней сферы комплекса $[Ln(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3]$, где Ln(1) – атом Dy (I), Er (II), Yb (III).

гут быть связаны как с твердофазной химической реакцией, так и с упорядочением аморфной или метастабильной структуры. наследуемой после удаления растворителя, или с обоими процессами одновременно. Рекристаллизация/кристаллизация из аморфного вещества является самопроизвольным процессом и обязательно происходит, если время релаксации при данной температуре сопоставимо со временем эксперимента. Непосредственно после удаления растворителя вещество чаще рентгеноаморфно, но при дальнейшем нагреве и выдержке в температурном диапазоне, совпадающем с таковым для экзоэффекта на кривой ДСК, на рентгенограмме вещества возникают рефлексы, не совпадающие с прекурсором. По всей видимости, эти эффекты связаны с образованием новой кристаллической структуры. Предположительно, при этом происходит вхождение

Ме₄Phen во внутреннюю координационную сферу продукта дегидратации. Подобное явление наблюдалось ранее для изоструктурных комплексов Y, Eu и Tb [29]. Для них ввод внешнесферной группы Me₄Phen во внутреннюю сферу также был подтвержден по изменению дифракционной картины на рентгенограмме порошка образца после $\Gamma\Gamma$. В отличие от Y, Eu и Tb, в комплексах I (Dy) и III (Yb) фиксируется не один экзоэффект, а суперпозиция нескольких эффектов. По всей видимости, это связанно с тем, что кристаллизация и образование связей лиганд—металл — не одностадийный процесс.

Магнитные свойства всех полученных комплексов были исследованы в диапазоне 2-300 К во внешнем магнитном поле 5000 Э (рис. 3). Поскольку кратчайшие расстояния Ln...Ln в соединениях I–III составляют более 9.70 Å, ионы лантанидов в них можно считать изолированными друг от друга магнитными центрами. Это подтверждается как формой зависимостей $\chi_m T$, характерных для комплексов соответствующих лантанидов, так и близостью величин $\chi_m T$ при 300 К к теоретическим значениям $\chi_m T$ изолированных ионов Ln³⁺ (табл. 2). Для комплекса I значениям $\chi_m T$ при понижении температуры до 60 К уменьшаются незначительно, а при дальнейшем охлаждении – все более заметно, с температурой 6 К происходит резкий спад с минимальным значением при 2 К. Для комплекса II ход зависимости аналогичен I, однако уменьшение при низких температурах более пологое. Для комплекса III, что типично для Yb-coдержащих комплексов, уменьшение $\chi_m T$ равномерное вплоть до 4 К, после чего также происходит более быстрое приближение к минимальному значению.

Синтезированные в данной работе комплексы I–III содержат крамерсовы ионы, способные проявлять медленную магнитную релаксацию. С целью исследования динамики магнитного поведения комплексов были проведены измерения



Рис. 2. Кривые ДСК комплексов I–III в диапазоне 25–300°С (а); кривые ТГ (пунктиром) и ДСК (сплошная линия) комплекса III (Ln = Yb) (б).

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Для всех полученных соединений в нулевом магнитном поле на зависимостях мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (**ү**''(**v**)) значимых сигналов не наблюдается. Это может быть связано с влиянием эффекта квантового туннелирования (КТН) [32], которое выражается в существенном уменьшении времени релаксации намагниченности молекул. Для подавления КТН измерения динамической магнитной восприимчивости проводили в постоянных магнитных полях различной напряженности (0-5000 Э). В ненулевых внешних магнитных полях удалось зафиксировать медленную магнитную релаксацию для всех полученных соединений. Оптимальными значениями напряженности магнитных полей (H_{dc}), соответствующими наибольшим значениям времени релаксации, являются 1000 Эдля I и II и 2500 Эдля комплекса III (рис. S5-S7). Для лучшего понимания динамики медленной магнитной релаксации необходимо оценить вклад различных механизмов в релаксацию намагниченности. Результатом аппроксимации экспериментальных данных χ"(ν) в оптимальном поле (рис. 4) с использованием обобщенной модели Дебая стали зависимости времени релаксации от обратной температуры $\tau(1/T)$ (рис. 5).

С целью определения параметров релаксационных процессов для полученных соединений проводили аппроксимацию высокотемпературных участков зависимостей $\tau(1/T)$ уравнением Аррениуса $\tau_{\text{Or}} = \tau_0 \exp(\Delta E/k_{\text{B}}T)$, где ΔE – высота энергетического барьера перемагничивания молекулы; k_в – постоянная Больцмана, τ_0 – наименьшее время релаксации, Т – температура. Это выражение является математическим выражением механизма релаксации Орбаха. Для аппроксимации были выбраны следующие интервалы высокотемпературных участков: 4.5-5.5 К для комплекса I, 2.9—3.1 К для II и 5.5—6.5 К для III. Наилучшее соответствие теоретических зависимостей и экспериментальных данных было получено с использованием следующих наборов параметров: $\tau_0 = 1.7 \times$ × 10⁻⁷ c⁻¹, $\Delta E/k_{\rm B} = 28$ K (I); $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-7}$ c⁻¹, $\Delta E/k_{\rm B} = 15$ K (II); $\tau_0 = 1.7 \times 10^{-7}$ c⁻¹, $\Delta E/k_{\rm B} = 30$ K (III). Полученные данные свидетельствуют о том, что комплексы I-III проявляют свойства молекулярных магнетиков при приложении постоянного внешнего магнитного поля.

Для соединений I–III графики зависимостей $\tau(1/T)$ в полулогарифмической системе координат являются нелинейными (рис. 5). Это свидетельствует о наличии механизмов релаксации намагниченности, отличных от механизма Орбаха. Аппроксимация данных, соответствующих полным диапазонам температур для каждого комплекса, может быть осуществлена только при учете нескольких механизмов релаксации. В случае



Рис. 3. Температурные зависимости $\chi_m T(T)$ соединений I–III в постоянном магнитном поле 5000 Э.

комплексов I и II хорошее соответствие с экспериментальными данными может быть достигнуто при использовании механизмов релаксации Орбаха и Рамана ($\tau_{\text{Ram}}^{-1} = C_{\text{Ram}} T^{n_{-}\text{Ram}}$, где C_{Ram} и $n_{-}\text{Ram} -$ параметры механизма релаксации Рамана) для значений: $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-7} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 30 \text{ K}$, $C_{\text{Ram}} = 75 \text{ K}^{-n}\text{Ram} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 2.56 \text{ (I)}$; $\tau_0 = 3.6 \times 10^{-9} \text{ c}^{-1}$, $\Delta E/k_B = 29 \text{ K}$, $C_{\text{Ram}} = 2630 \text{ K}^{-n}\text{Ram} \text{ c}^{-1}$, $n_{\text{Ram}} = 2.29 \text{ K}$ (II) (рис. 5а, 5б). Значения *n* в уравнении для механизма релаксации Рамана, близкие к 2, свидетельствуют об эффекте так называемого "фононного горла" [33]. Для комплекса III совпадение теоретической кривой и экспериментальных данных может быть получено при использовании суммы механизмов релаксации Орбаха и КТН $(\tau_{\rm KTH}^{-1} = B)$, что свидетельствует о неполном подавлении эффекта туннелирования даже в ненулевом внешнем магнитном поле (рис. 5в). Релаксационные параметры при аппроксимации экспериментальных данных во всем интервале температур (2–6.5 K) равны: $\tau_0 = 3.2 \times 10^{-7}$ с, $\Delta E/k_{\rm B} = 26$ K, B = 1410 с⁻¹. Для комплексов I и III барьеры перемагничивания, полученные для высокотемпературных интервалов и для полных диапазонов температур близки. Это свидетельствует о том, что при температурах выше 4.5 К

Таблица 2. Магнитная восприимчивость полученных комплексов в постоянном поле 5000 Э

| Соелинение | $\chi_{\rm m}T$ (300 K) | χ _m <i>T</i> (τeop.) [31] | $\chi_m T (2 \text{ K})$ | | |
|------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--|--|
| Соединение | см ³ К/моль | | | | |
| Ι | 15.59 | 14.17 | 7.71 | | |
| II | 11.83 | 11.48 | 4.93 | | |
| III | 2.65 | 2.57 | 1.18 | | |



Рис. 4. Частотные зависимости действительной χ' (сверху) и мнимой χ'' (снизу) компонент динамической магнитной восприимчивости комплексов I (а), II (б), III (в) в магнитных полях напряженностью 1000 (I, II) и 2500 Э (III) в интервалах температур 2–5.5 (I), 2–3.1 (II) и 2–6.5 К (III) (линии – проводники для глаз (χ'), аппроксимация с использованием обобщенной модели Дебая (χ'')).



Рис. 5. Зависимости времени релаксации комплексов I (а), II (б), III (в) в магнитных полях 1000 (I, II) и 2500 Э (III) от обратной температуры. Пунктирные линии – аппроксимация высокотемпературных участков с использованием механизма Орбаха; сплошные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Орбаха и Рамана (I, II) и Орбаха и КТН (III); штрихпунктирные линии – аппроксимация с использованием суммы механизмов Рамана и КТН.

(для I) и 5.5 К (для III) механизм Орбаха является приоритетным путем релаксации намагниченности.

При рассмотрении возможных процессов релаксации намагниченности и их комбинаций следует иметь в виду, что механизм релаксации Орбаха зачастую не вносит вклад в релаксацию. Ранее это наблюдалось для тиоцианатных комплексов Ег и Yb [27]. На эту мысль наводит как возможность аппроксимации $\tau(1/T)$ для I–III при использовании суммы механизмов релаксации КТН и Рамана (рис. 5), так и сравнение величин энергетических барьеров и τ_0 . Для соединений I и III $\tau_0 \approx 10^{-7}$ с, при том, что времена релаксации, характерные для надбарьерного перемагничивания, соответствующего механизму Орбаха, должны принимать значения от 10^{-10} до 10^{-12} с [34]. Для комплекса II барьер перемагничивания, по-

лученный аппроксимацией суммой механизмов КТН и Орбаха оказывается в 2 раза большим, чем полученный из высокотемпературных данных. Это также указывает на то, что релаксация проходит по механизму, отличному от механизма Орбаха [35]. Однако, несмотря на вышесказанное, значения ΔE , полученные из уравнения Аррениуса, можно использовать в качестве оценочных параметров для сравнения магнитных свойств SMM [27].

В случае использования при аппроксимации экспериментальных данных суммы механизмов КТН и Рамана были получены следующие параметры релаксации: $C_{\text{Ram}} = 4.13 \text{ K}^{-n_\text{Ram}} \text{ c}^{-1}$, $n_\text{Ram} =$ = 5.3, $B = 286 \text{ c}^{-1}$ (I); $C_{\text{Ram}} = 149 \text{ K}^{-n_\text{Ram}} \text{ c}^{-1}$, $n_\text{Ram} =$ = 5.1, $B = 7930 \text{ c}^{-1}$ (II); $C_{\text{Ram}} = 1.47 \text{ K}^{-n_\text{Ram}} \text{ c}^{-1}$, $n_\text{Ram} = 5.7$, $B = 1296 \text{ c}^{-1}$ (III). В данном случае ве-



Рис. 6. Схема теоретического распределения зарядов, взятая за основу при расчете оси легкого намагничивания (a); направление оси легкого намагничивания относительно квадратно-призматического окружения атома Dy (б).

личины $n_{\rm Ram}$ близки к друг другу и к $n_{\rm Ram} = 5$. Это может указывать на то, что соединения I–III являются системами с низколежащими термически заселенными возбужденными состояниями [34]. Использование для аппроксимации данных наборов механизмов, отличных от представленных выше, приводит к избыточной параметризации.

Как известно, для комплексов, содержащих Dy, характерны наибольшие значения ΔE среди изоструктурных комплексов лантанидов и всех молекулярных магнетиков [13], однако для комплекса I барьер перемагничивания оказался несколько меньше, чем ΔE изоструктурного комплекса Yb (III). Для того чтобы объяснить небольшую величину барьера перемагничивания комплекса I, был произведен расчет оси легкого намагничивания в программе Magellan (выбор зарядов атомов основан на принципах, изложенных в [33] (рис. 6а). Известно, что для проявления оптимальных свойств комплекса как молекулярного магнетика необходимо. чтобы ось легкого намагничивания была близка к оси симметрии КП [36]. По-видимому, существенное отклонение оси легкого намагничивания от оси симметрии квадратной антипризмы (рис. 6б), наряду с гетеролептическим окружением и геометрически-жестким лигандом Me₄Phen, негативно влияет на величину барьера перемагничивания.

В ряду представленных крамерсовых ионов только Dy³⁺ имеет так называемую "сплюснутую" электронную плотность исходя из теоретической модели Райнхарта и Лонга [36]. Из-за этого линейное КО оптимально для замедления магнитной релаксации в комплексах этого лантанида.

Во всех комплексах Dy, представленных в табл. 3, КО лантанидов существенно отличается от оптимального, что не позволяет достичь близких к рекордным величин ΔE . При этом для нейтральных комплексов Dy значение барьера перемагничивания вдвое уменьшается при замещении молекул воды в координационной сфере акватиоцианата Dy на геометрически-жесткие лиганды, такие как Bipy, Phen или Me₄Phen. Это, вероятно, связано с увеличением жесткости КП и, соответственно, с невозможностью приблизиться к оптимальному КО вследствие стерических затруднений.

Из полученных результатов следует, что значение ΔE в случае иона Er^{3+} , практически не изменяется при переходе от исходного тиоцианата (двухшапочная тригональная призма) к комплексу II (квадратная антипризма). Такое поведение нехарактерно для иона эрбия, так как при анализе литературных данных можно сделать вывод о наибольшей чувствительности Er³⁺ к KO [27]. Оптимальным КО Er³⁺ является, исходя из исследованных на сегодняшний день Ег-содержащих SMM, так называемый "сэндвич", для которого характерны объемные плоские лиганды, удаленные от иона лантанида и параллельные друг другу, а также содержащие идентичные донорные центры. Примером комплекса с подобным КО является полученный в [37] (C₅H₅BMe)Er(COT), барьер перемагничивания которого составляет 421 К в нулевом магнитном поле – одно из наибольших значений для всех SMM на основе Er³⁺. Близость величин ΔE для комплексов Er, представленных в табл. 3, можно объяснить отклонением КО этих соединений от оптимального. Как двухшапоч-

| ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | | ондонновный то донорными | |
|--|--|--|------------------|
| Соединение | КЧ(Ln)/полиэдр | Δ <i>E/k</i> _B Орбах/сумма механизмов (<i>H</i> _{dc}) | Литература |
| $[Dy(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ | 8/квадратная антипризма или двухшапочная тригональная призма | 43 (1000) | [26] |
| $[Dy(Bipy)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot 0.5Bipy \cdot H_2O$ | 8/квадратная антипризма | 28 (500) | [26] |
| $[Dy(Phen)_2(H_2O)(NCS)_3]$ · · Phen · 0.5H ₂ O | 8/двухшапочная тригональная призма | 27/23 (1000) | [26] |
| $[Dy(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Me_4Phen \cdot 0.75EtOH$ | 8/квадратная антипризма | 28/28 — Орбах + Раман (1000) | Настоящая работа |
| $[\mathrm{Er}(\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})_{5}(\mathrm{NCS})_{3}] \cdot \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$ | 8/двухшапочная тригональная призма | 14 (1000) | [27] |
| $[Er(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Me_4Phen \cdot 0.75EtOH$ | 8/квадратная антипризма | 15/29 — Орбах + Раман (1000) | Настоящая работа |
| $[Yb(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ | 8/двухшапочная тригональная призма | 50 (2500) | [27] |
| $\begin{array}{l} [Yb(Bipy)_2(H_2O)(NCS)_3] \\ \cdot \\ 0.5Bipy \\ \cdot \\ H_2O \end{array}$ | 8/квадратная антипризма | 47 (1000) | [27] |
| $[Yb(Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Phen \cdot 0.5H_2O$ | 8/двухшапочная тригональная призма | 22 (1000) | [27] |
| $[Yb(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Me_4Phen \cdot 0.75EtOH$ | 8/квадратная антипризма | 30/32 – Орбах + КТН (2500) | Настоящая работа |

Таблица 3. Барьеры перемагничивания ($\Delta E/k_{\rm B}$, K) и оптимальные постоянные магнитные поля ($H_{
m dc}$, Oe) моноядерных нейтральных тиоцианатных комплексов Dy, Er, Yb с бидентатными N-донорными лигандами

ная тригональная призма, так и квадратная антипризма из-за малых расстояний между основаниями полиэдра существенно отличаются от "сэндвича", что и приводит к низким значениям барьеров перемагничивания для комплексов Er(III). Усугубляет этот факт наличие в КП донорных центров различной природы — азотов Me₄Phen и NCS⁻ и кислорода молекулы воды.

Для нейтральных тиоцинатных комплексов Yb барьер перемагничивания слабо меняется при переходе от акватиоцианата к комплексу с Bipy, но резко уменьшается в комплексах с Phen или Me₄Phen (табл. 3). Существенно меньшие значения барьеров для комплексов с лигандами типа Phen обусловлены большей геометрической жесткостью этих лигандов. Согласно модели Райнхарта—Лонга, двухшапочная тригональная призма является более предпочтительным КП (по сравнению с квадратной антипризмой) для увеличения магнитной анизотропии Yb³⁺, что объясняется наличием элементов экваториальной симметрии ("шапок"). Однако эта закономерность однозначна только для эквивалентных донорных центров в экваториальных позициях, формирующих однородное поле лигандов. С этой точки зрения, малое значение ΔE комплекса [Yb(Phen)₂(H₂O) (NCS)₃] · Phen · 0.5H₂O объясняется различной природой "шапок": атомов О молекулы воды и N лиганда Phen. Увеличение барьера перемагничивания при переходе от [Yb(Phen)₂- $(H_2O)(NCS)_3$] · Phen · 0.5H₂O K III, вероятно, обусловлено влиянием электронодонорных свойств метильных групп при переходе от [Yb(Phen)₂(H₂O)- $(NCS)_3$] · Phen · 0.5H₂O к III, хотя вклад данного фактора достаточно хорошо исследован только для SMM, содержащих Dv^{3+} [33]. Величина ΔE для комплекса III является достаточно существенной как среди тиоцианатных комплексов Yb, так и в целом среди всех молекулярных магнетиков на основе Yb. Кроме того, барьер перемагничивания для Yb-содержащего комплекса III практически равен ΔE для Dy-содержащего соединения I, что довольно редко можно наблюдать для молекулярных магнетиков на основе лантанидов.

В заключение хотелось бы подчеркнуть несколько важных результатов данного исследования. Для тиоцианатных комплексов Dv, Er и Yb, содержащих Me₄Phen, сохраняются тенденции образования комплексов как с внутри-, так и с внешнесферными молекулами лиганда [8, 26, 29], а также – перехода Me₄Phen из экзо- в эндокоорлинацию при нагревании [38], характерные для полидентатных N-донорных лигандов. Введение объемного бидентатного лиганда Me₄Phen в координационную сферу тиоцианатов Dy и Yb оказывает негативное влияние на релаксационные характеристики комплексов I и III. Однако различие между этими лантанидами состоит в том, что если для Dv-содержащих комплексов введение любого N-донорного лиганда приводит к уменьшению барьера перемагничивания, то в случае Yb-содержащих соединений влияние такого лиганда, как Віру практически незаметно в отличие от более геометрически-жестких лигандов. Для II, содержащего Er, эффект замены молекул воды на Me₄Phen незаметен, $\Delta E/k_{\rm B}$ остается равным ~15 К. Влияние координации Ме₄Phen на величину барьера перемагничивания связано с отклонением КО от оптимальных в исследуемых комплексах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез и исследование комплекса I выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10407); синтез и исследование комплексов II и III — Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20155). Исследование комплексов методом элементного анализа проведено в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heffeter P., Jakupec M.A., Korner W. et al.* // Biochem. Pharmacol. 2007. V. 73. P. 1873.

- Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. 2010. V.39. P. 189.
- Stanley J.M., Holliday B.J. // Coord. Chem. Rev. 2012. V.256. P. 1520.
- D'Aléo A., Pointillart F., Ouahab L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. P. 1604.
- 5. Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 434. P. 160441.
- 6. Goel N. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 3. P. 529.
- 7. *Ghose M., Banerjee S., Patra S., Mukherjea K.K.* // J. Lumin. 2016. V. 180. P. 224.
- 8. Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 76.
- 9. Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 499.
- Kot K., Oczko G., Puchalska M., Starynowicz P. // Polyhedron. 2019. V. 173. P. 114119.
- 11. *Huang Ch.* Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. Singapore: J. Wiley & Sons, 2010. 588 p.
- Wang B., Jiang S., Wang X., Gao S. Rare Earth Coord. Chem. Fundamentals and Applications. Pt 9 / Ed. Huang Ch.J. Willey & Sons (Asia) Pte Ltd., 2010. P. 355.
- Guo F.-S., Day B. M., Chen Y.-C. et al. // Science. 2018.
 V. 362. P. 1400.
- 14. *Benelli C., Gatteschi D. //* Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2369.
- Tong Y.-Z., Gao C., Wang Q.-L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 9020.
- 16. *Lin S.-Y., Wang C., Zhao L. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 223.
- 17. Lannes A., Luneau D. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 6736.
- Pedersen K.S., Dreiser J., Weihe H. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 7600.
- Chen Y., Ma F., Chen X. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 13889.
- 20. Dogaheh S.G., Khanmohammadi H., Sanudo E.C. // New J. Chem. 2017. V. 41. № 18. P. 10101.
- 21. *Mandal L., Biswa S., Cosquer G. et al.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 17493.
- 22. Pointillart F, Cador O., Le Guennic B., Ouahab L. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 150.
- 23. McAdams S.G., Ariciu A.-M., Kostopoulos A.K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 216.
- 24. *Comba P., Daumann L.J., Klingeler R. et al.* // Chem. A Eur. J. 2018. V. 24. № 20. P. 5319.
- Zhu Z., Guo M., Li X.-L., Tang J. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 350.
- 26. Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 3561.
- 27. Petrosyants S.P., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 12644.
- 28. TOPAS. Karlsruhe (Germany): Bruker AXS, 2005.
- 29. Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В. и др. // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 6. С. 330 (Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 6. Р. 352). https://doi.org/10.1134/S1070328417060057

- Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Novotortsev V.M. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 11. P. 660. https://doi.org/10.1134/S1070328418110064
- 31. *Kahn O.* Molecular Magnetism. New York: VCH Publishers, Inc., 1993. P. 380.
- 32. *North J.M., van de Burgt L.J., Dalal N.S. //* Solid State Commun. 2002. V. 123. P. 75.
- 33. Aravena D., Ruiz E. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 9916.
- 34. *Chilton N.F., Collison D., McInnes E.J.L. et al.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. P. 2551.
- 35. *Rinehart J.D., Long J.R.* // Chem. Sci. 2011. V. 2. P. 2078.
- 36. Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Бабешкин К.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 11. С. 644 (Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Babeshkin K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. Р. 592). https://doi.org/10.1134/S1070328419080062

УДК 544.02;546.05;548.3;54.057

НОВЫЙ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР – ПРОДУКТ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА В АВТОКЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

© 2021 г. Г. Л. Денисов¹, П. В. Примаков^{1, 2}, Ю. В. Нелюбина^{1, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru Поступила в редакцию 28.08.2020 г. После доработки 26.10.2020 г. Принята к публикации 29.10.2020 г.

В сольвотермальных условиях в автоклаве, изготовленном методом 3D-печати из полипропилена, синтезирован новый металл-органический координационный полимер {Zn₄(BDC)₃(OAc)₂(DMF)₄} (BDC = терефталат-анион), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный методами элементного и рентгеноструктурного анализов (CIF file CCDC № 2025811). К его получению вместо ожидаемого продукта {Zn₄O(BDC)₃} (MOF-5), по-видимому, привело изменение условий сольвотермального синтеза из-за нарушения целостности полипропиленового автоклава, что является недостатком такого подхода к скринингу металл-органических координационных полимеров, однако в некоторых случаях позволяет получать новые представители данного класса кристаллических материалов.

Ключевые слова: 3D-печать, автоклав, металл-органический координационный полимер, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез, терефталат цинка **DOI:** 10.31857/S0132344X21040010

Металл-органические координационные полимеры (Metal-Organic Frameworks, MOF) [1] – уникальный класс кристаллических материалов, периодическая трехмерная структура которых образована ионами металлов или их кластеров и координированными к ним органическими линкерами [2]. Отличающая их большая площадь внутренней поверхности в сочетании с настраиваемой пористостью [2] лежит в основе их практического применения: в хранении [3] и разделении [4] газов, в качестве протон-проводящих мембран [5], катализаторов или их "контейнеров" в различных химических процессах [6], в адресной доставке лекарств [7] и даже структурной биологии [8]. Среди существуюших синтетических подходов [9] для синтеза новых металл-органических координационных полимеров [9] зачастую используют сольвотермальный метод [10], позволяющий получать монокристаллы хорошего качества с целью установления их кристаллической структуры при помощи РСА. Для этого исходные органические и неорганические компоненты нагревают с высококипящим полярным растворителем до температур, как правило, превышающих температуру кипения выбранного растворителя [11], в коммерчески доступных металлических автоклавах. Такие автоклавы не только имеют высокую стоимость и фиксированные размеры (как правило, достаточно большие), но и требуют тщательной очистки после каждого эксперимента, что заметно понижает эффективность высокопроизводительного (high-throughput) скрининга металл-органических координационных полимеров [12].

В качестве решения данной проблемы недавно было предложено использовать технологию аддитивной 3D-печати [13] автоклавов из полипропилена, обладающего необходимой химической и термической стабильностью [14]. В последнее время 3D-печать, позволяющая создавать монолитные пластиковые изделия послойной экструзией расплавленного полимера на основе их цифровой трехмерной модели [13], приобретает все большую популярность в химической науке для создания недорогого научного оборудования [15-17], сосудов для проведения химических реакций [13, 14, 18, 19] и автоклавов для сольвотермального синтеза металл-органических координационных полимеров [14, 20]. В отличие от традиционных металлических автоклавов они являются недорогими (по цене полипропиленового прутка [5]), так что их одноразовое использование не сопряжено с особыми финансовыми затратами, а их некачествен-



Рис. 1. Автоклав из полипропилена, разрезанный дремелем (а), и схема сольвотермального синтеза I (б) (на рис. 1а выделены трещины, образовавшиеся в автоклаве после его выдерживания при 120°С в течение 48 ч).

ная очистка после эксперимента не может влиять на последующие синтезы. Такие автоклавы могут иметь одинаковые (или, наоборот, различные) размеры, форму и другие характеристики по желанию исследователя и объединяться в одну систему для проведения параллельных синтезов в идентичных условиях по аналогии с многолуночными планшетами [12]. К сожалению, при неоптимальных параметрах 3D-печати или дизайна полипропиленовых автоклавов возможны случаи потери их термической устойчивости [20] даже при температурах ниже температуры размягчения полипропилена (130–160°С в зависимости от производителя полипропиленового прутка [14]).

Цель настоящей работы — получение нового металл-органического координационного полимера на основе терефталата цинка(II), $\{Zn_4(BDC)_3-(OAc)_2(DMF)_4\}$ (I) (BDC = терефталат-анион), в условиях сольвотермального синтеза [12, 21] хорошо известного координационного полимера $\{Zn_4O(BDC)_3\}$ (MOF-5) (II) [1] с $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ в качестве источника иона металла [12, 22, 23] в автоклаве, изготовленном методом 3D-печати из полипропилена (рис. 1). Продукт I был выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного и рентгеноструктурного анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов ("ч. д. а."). Анализ на углерод и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Синтез I проводили в условиях, аналогичных использованным в описанной ранее методике получения координационного полимера II [12].

Синтез комплекса I. Навеску 20.93 мг (0.095 ммоль) Zn(OAc)₂ · 2H₂O и 5.16 мг (0.031 ммоль) H₂BDC растворяли/суспендировали в 1 мл сухого ДМФА с помощью автоматизированной установки, разработанной нами для дозирования жидких реагентов (см. ниже). Затем ее использовали для помещения полученной реакционной смеси в автоклав объемом 2.2 мл, изготовленный на 80% по аддитивной технологии 3D-печати (см. ниже), после чего печать продолжалась до полной герметизации автоклава, которая достигалась по истечении 4 ч. Автоклав с реакционной смесью нагревали до 120°С в сушильном шкафу с программируемой настройкой нагрева-охлаждения и выдерживали при данной температуре в течение 48 ч. После охлаждения до комнатной температуры автоклав вскрывали дремелем с циркулярной насадкой распиливанием параллельно слоям полипропилена на высоте ~8 мм от его верхней границы (рис. 1а). Полученный в автоклаве кристаллический продукт в виде прозрачных призматических монокристаллов, пригодных для их рентгеноструктурного исследования, отделяли от маточного раствора и промывали в 5 мл ДМФА в течение 24 ч. Аналогичная процедура повторялась дважды в 5 мл CHCl₃ с последующим высушиванием на роторном испарителе при комнатной температуре в течение 2 ч. Выход продукта 2.62 мг (23%).

| Найдено, %: | C 41.39; | Н 3.79; | N 4.92. |
|---|----------|---------|---------|
| Для C ₂₀ H ₂₃ N ₂ O ₁ | $_0Zn_2$ | | |
| вычислено, %: | C 41.26; | Н 3.98; | N 4.81. |

Дозирование реагентов и реакционной смеси. Дозирование жидких реагентов и полученной реакционной смеси проводили с помощью разработанной нами автоматизированной установки (рис. 2), оснащенной шприцевыми насосами [8], обеспечивающими высокую точность и широкий диапазон дозируемого объема (от 0.02 до 20 мл). Позиционирование выходов шприцевых насосов осуществлялось подвижной центральной платформой установки, сконструированной по принципу 3D-принтера с "дельта"-геометрией, которая отличается высокой точностью по всем осям (до

0.5 мм) и возможностью быстрой замены и модификации платформы, например для установки дополнительного оборудования. при меньшей стоимости аналогичных комплектующих для других 3D-принтеров [9]. Для управления шаговыми моторами использовали микроконтроллер Arduino Mega 2560 [10] с надстройкой RAMPS версии 1.4 [11] со свободно распространяемой программной прошивкой Marlin [12]. Программное обеспечение для создания алгоритма позиционирования платформы и дозирования жидких реагентов и смесей, написанное на языке программирования С++ с применением библиотеки графического интерфейса ImGui [13], позволяет пользователю использовать заранее рассчитанные концентрации реагентов в табличном виде или вводить диапазон концентраций для автоматического расчета. Результирующий файл с машиночитаемыми командами на GCODE [14] обрабатывали прошивкой микроконтроллера Arduino.

Изготовление автоклавов. В качестве материала для изготовления автоклавов методами 3D-печати (рис. 1) использован синлиотактический полипропилен FL-33 инженерный (желтый) с температурой размягчения 160°С [14], приобретенный v top3Dshop [24] в виде стандартной бобины для 3D-печати с намотанным полипропиленовым прутком диаметром 1.75 мм (страна производства – Китай, иная информация о характеристиках материала отсутствует). Данный материал обладает необходимой термической и химической (к различным растворителям и реагентам) стойкостью [14] в условиях сольвотермального синтеза металл-органических координационных полимеров (120°С, ДМФА). Для параметрического моделирования автоклава применяли свободное ПО OpenSCAD [25], а перевод полученной трехмерной модели в формате STL [26] в машинный формат GCODE [27] для последующей 3D-печати осуществляли с помощью программы Simplify3D [28]. Печать проводили на коммерческом 3D-принтере Magnum Creative 2 UNI [29] при температуре сопла 248°С и скорости печати не более 750 мм/мин. В качестве подложки использовали полипропиленовую доску толщиной 5 мм.

РСА монокристалла I, извлеченного из автоклава сразу же после его охлаждения и вскрытия, проведен при 120 К на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [15] и уточнена в полноматричном МНК по F_{hkl}^2 с помощью программы Olex2 [16] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Основные кристаллографические



Рис. 2. Установка для автоматизированного дозирования жидких реагентов и реакционных смесей.

данные и параметры уточнения I представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных данных для I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2025811; http:// www.ccdc.cam.ac.uk/). Топологический анализ металл-органического каркаса в структуре I выполнен с использованием программы ToposPro [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сольвотермальный синтез металл-органического координационного полимера $\{Zn_4O(BDC)_3\}$ (MOF-5) (II) предполагалось проводить по ранее описанной методике [12], использованной для высокопроизводительного синтеза данного полимера и включающей растворение Zn(OAc)₂ · 2H₂O и Н₂BDC в ДМФА (рис. 1) с последующим выдерживанием реакционной смеси при 120°С в течение 48 ч в металлических автоклавах [12]. изготовленных в виде 24-луночного планшета. Для расширения возможностей, которые открывает предложенный подход к скринингу металл-органических координационных полимеров, мы выбрали для синтеза II автоклав, изготовленный методом 3D-печати из полипропилена (рис. 1), дозирование реагентов проводили при помощи разработанной нами ав-

| Параметры | Значения |
|--|--------------|
| M | 582.304 |
| Сингония | Моноклинная |
| Пр. гр. | $P2_{1}/c$ |
| Ζ | 4 |
| <i>a</i> , Å | 15.158(3) |
| <i>b</i> , Å | 9.342(2) |
| <i>c</i> , Å | 18.644(4) |
| β, град | 111.042(3) |
| <i>V</i> , Å ³ | 2463.9(9) |
| ρ(выч.), г/см ³ | 1.569 |
| μ, см ⁻¹ | 2.002 |
| <i>F</i> (000) | 1911 |
| 20 _{тах} , град | 52 |
| Число измеренных отражений | 30894 |
| Число независимых отражений | 4565 |
| Число отражений с $I \ge 2\sigma(I)$ | 3240 |
| Количество уточняемых параметров | 315 |
| $R_1 (I \ge 2\sigma(I))$ | 0.0560 |
| <i>wR</i> ₂ (по всем данным) | 0.1520 |
| GOOF | 1.0634 |
| Остаточная электронная плотность (min/max), $e \text{\AA}^{-3}$ | -1.260/0.206 |

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры І

томатизированной установки (рис. 2). Для 3Dпечати автоклава использовали параметры печати (концентрические внешние слои и внутреннее заполнение типа "змейка") и геометрию автоклава (цилиндрической формы со сферической внешней полостью и толщиной всех стенок 4 мм), оптимизированные под условия сольвотермального синтеза металл-органических координационных полимеров в ДМФА при 120°C [14]. На 80% готовности полипропиленового автоклава 3D-печать останавливали для помещения в него реакционной смеси с помощью автоматизированной установки для дозирования (рис. 2), после чего продолжали печать до полной герметизации автоклава [14].

Попытка проведения сольвотермального синтеза II при выбранных условиях (рис. 1) в полипропиленовом автоклаве привела к появлению прозрачных кристаллов призматической формы, которые по данным элементного анализа и РСА (табл. 1) оказались ранее неизвестным металл-органическим координационным полимером на основе терефталата цинка(II) — $\{Zn_4(BDC)_3(OAc)_2-(DMF)_4\}$ (I) (рис. 3, 4). Роль узлов выполняют три симметрически-независимых иона цинка(II) с различным координационным окружением, образованным анионами терефталевой и уксусной

кислот и молекулами ДМФА. Координационные полиэдры двух из них (Zn(1) и Zn(3)), занимающих в кристалле частные положения (центры инверсии), имеют форму искаженного октаэдра, тогда как для третьего иона цинка(II), который находится в общем положении, наблюдается псевдотетраэдрическое окружение (табл. 2). Для количественного описания соответствующих полиэдров мы использовали так называемые "меры симметрии" [30], характеризующие отклонение их формы от идеального октаэдра (S(OC-6)) и тетраэдра (S(T-4)). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником. В полученном нами металл-органическом координационном полимере I значения S(OC-6) и S(T-4), оцененные на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [30], для ионов цинка(II) в (псевдо)октаэдрическом и (псевдо)тетраэдрическом составляют 0.043, 0.207 и 1.198 соответственно. При этом ион Zn(1) связан с шестью терефталат-анионами (Zn-O 2.051(4)-2.193(3) Å), которые в случае иона Zn(3) заменяют два ацетат-аниона (Zn-O 2.064(5) Å) и четыре молекулы ДМФА (Zn-O 2.095(3) 2.151(4) Å). Третий ион цинка(II) окружен только тремя анионами терефталевой кислоты (Zn-O 1.944(4)-2.015(3) Å) и одним – уксусной



Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки I, иллюстрирующий координационное окружение ионов цинка. Атомы водорода не показаны, остальные атомы приведены в виде эллипсоидов тепловых колебаний (p = 30%).

кислоты (Zn–O 1.974(4) Å). Описанные координационные связи с терефталат- и ацетат-анионами, выполняющие роль органических линкеров, приводят к образованию металл-органического каркаса с треугольными порами (рис. 4) с доступным для растворителя объемом 925.95 Å³ (по оценке полученных рентгеноструктурных данных в программе OLEX2 [31]).

Согласно топологическому анализу кристаллической структуры I, выполненному с помощью программы ToposPro [21], основу металл-органического каркаса составляют тримеры $\{Zn_3O_2(OOC)_6\}$, координирующиеся четырьмя анионами терефталевой кислоты. Последние, в свою очередь, связаны только с двумя тримерами $\{Zn_3O_2(OOC)_6\}$, т.е. являются двухсвязными, с образованием слоев, параллельных кристаллографическому направлению (100). Соответствующие слои объединяются друг с другом посредством "мостиковых" мономеров {ZnO₆} через общие ацетат-анионы, которые также выполняют роль двухсвязного лиганда, связанного с одним тримером {Zn₃O₂(OOC)₆} и одним мономером {ZnO₆}. В рамках стандартного подхода по представлению металл-органического каркаса в виде трехмерной сетки [21], рассматривающего каждый тример {Zn₃O₂(OOC)₆} как единый узел, кристаллическая упаковка I описывается известной трехмерной гексагональной примитивной сеткой *hex*-типа (8/3/h4) (рис. 5) с символом узла (3⁶.4¹⁸.5³.6) [22].

| Параметр* | Zn(1) | Zn(2) | Zn(3) |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| M–O _{BDC} , Å | 2.051(4)-2.193(4) | 1.943(4)-2.015(4) | |
| M–O _{OAc} , Å | | 1.974(4) | 2.051(4)-2.193(4) |
| M–O _{DMF} , Å | | | 2.095(4)-2.151(4) |
| S(OC-6) | 0.043 | | 0.207 |
| S(T-4) | | 1.198 | |

Таблица 2. Основные геометрические параметры в структуре I

* O_{BDC}, O_{OAc}, O_{DMF} – атомы кислорода терефталат-анионов, ацетат-анионов и молекул ДМФА соответственно, S(OC-6) и S(T-4) – отклонения формы полиэдра иона металла от идеального октаэдра (OC-6) и идеального тетраэдра (T-4) соответственно.



Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки в I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (p = 50%). Атомы водорода не показаны, ионы цинка, атомы кислорода, азота и углерода.

Причина образования I вместо ожилаемого II – изменение условий сольвотермального синтеза (120°С, 1 мл ДМФА), вызванное нарушением целостности полипропиленового автоклава в ходе его длительного выдерживания при 120°С (рис. 1a), что ранее мы наблюдали в аналогичном синтезе последнего [20] при использовании $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве источника иона металла. Тогда как в последнем случае это приводило к смеси двух известных продуктов реакции {Zn₄O(BDC)₃} (MOF-5) [1] и {Zn₄O(BDC)₃} · (ZnO)_{0.125} (SUMOF-2) [32], здесь же был получен совершенно новый металлорганический координационный полимер I. К сожалению, в отсутствие информации о моменте, когда произошло нарушение целостности автоклава, наши попытки получить его еще раз варьированием толщины стенок и объема автоклава, концентрации реагентов и времени выдерживания реакционной смеси при 120°С не увенчались успехом.

Таким образом, в условиях сольвотермального синтеза $\{Zn_4O(BDC)_3\}$ (MOF-5) (II) (рис. 1) в автоклаве, изготовленном по аддитивной технологии

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

3D-печати из полипропилена, мы синтезировали ранее неизвестный металл-органический координационный полимер $\{Zn_4(BDC)_3(OAc)_2(DMF)_4\}$ (I). Состав и строение данного продукта, полученного вместо II из-за нарушения целостности автоклава при длительном нагревании, подтверждены данными элементного анализа и PCA. Согласно результатам последнего, кристаллическая упаковка I описывается известной трехмерной гексагональной примитивной сеткой *hex*-типа (8/3/h4).

Хотя использование полипропиленовых автоклавов позволяет проводить сольвотермальный синтез в практически бесконечном числе идентичных автоклавов, характеристики которых (например, рабочий объем, форма и внутренняя структура полости) можно менять по желанию исследователя, их возможная термическая неустойчивость даже при температурах ниже температуры размягчения полипропилена (130–160°С в зависимости от производителя [14]) является недостатком такого подхода к скринингу металл-органических координационных полимеров. Однако даже этот недостаток, при необходимости решаемый [20] подбором



Рис. 5. Трехмерная сетка с топологией hex-типа в кристаллической структуре І.

соответствующих характеристик автоклавов (например, толщины стенок), позволяет получать новые представители данного класса кристаллических материалов, создавая еще более широкие возможности для поиска металл-органических координационных полимеров для различных практических применений. Кроме того, это открывает потенциал контролируемого разрыва автоклава путем создания в нем тонких мембран с помощью 3D-печати для мгновенного изменения состава реакционной смеси в автоклаве вплоть до возможной пост-синтетической модификации образующегося продукта в ходе одного сольвотермального синтеза.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Состав и строение полученного продукта изучены с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-08032). Создание автоматизированной установки для дозирования реагентом поддержано также Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-33-90260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Yaghi O., Li H.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
- Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al. // Nature. 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
- 3. *Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y. et al.* // Nature Chem. 2012. V. 4. № 2. P. 83.
- 4. *Herm Z.R., Wiers B.M., Mason J.A. et al.* // Science. 2013. V. 340. № 6135. P. 960.
- 5. *Yoon M., Suh K., Natarajan S., Kim K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 10. P. 2688.
- Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
- Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 307. P. 342.
- 8. *Inokuma Y., Yoshioka S., Ariyoshi J. et al.* // Nature. 2013. V. 495. № 7442. P. 461.

том 47

2021

Nº 4

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

- 9. *Stock N., Biswas S.* // Chem. Rev. 2011. V. 112. № 2. P. 933.
- 10. *Zhao Y., Li K., Li J.* // Z. Nature. B. 2010. V. 65. № 8. P. 976.
- Chen X.-M., Tong M.-L. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 4. № 2. P. 162.
- 12. Biemmi E., Christian S., Stock N., Bein T. // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 117. № 1. P. 111.
- 13. Гордеев Е., Дегтярева Е., Анаников В. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 6. Р. 1637.
- 14. *Kitson P.J., Marshall R.J., Long D. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 47. P. 12723.
- 15. Zhang C., Wijnen B., Pearce J.M. // J. Lab. Autom. 2016. V. 21. № 4. P. 517.
- Baden T., Chagas A.M., Gage G. et al. // PLoS Biology. 2015. V. 13. № 3. P. e1002086.
- 17. *Berman B.* // Business Horizons. 2012. V. 55. № 2. P. 155.
- 18. *Kitson P.J., Glatzel S., Chen W. et al.* // Nature Protocols. 2016. V. 11. № 5. P. 920.
- 19. *Symes M.D., Kitson P.J., Yan J. et al.* // Nature Chem. 2012. V. 4. № 5. P. 349.
- Денисов Г.Л., Примаков П.В., Корлюков А.А. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 12. С. 713 (Denisov G.L., Primakov P.V., Korlyukov A.A. et al. //

Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 836). https://doi.org/10.1134/S1070328419120030

- 21. *Hajiashrafi S., Motakef Kazemi N. //* Heliyon. 2019. V. 5. № 9. P. e02152.
- 22. Biserčić M.S., Marjanović B., Vasiljević B.N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 278. P. 23.
- 23. *Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M.* // Tetrahedron. 2008. V. 64. № 36. P. 8553.
- 24. Top3DShop. https://top3dshop.ru/.
- OpenSCAD. The Programmers Solid 3D CAD Modeller. https://www.openscad.org/documentation.html2009.
- 26. *Koc B., Ma Y., Lee Y.-S.* // Rapid Prototyping J. 2000. V. 6. № 3. P. 186.
- 27. CNC Control Setup for Milling and Turning: Mastering CNC Control Systems / Ed. Smid P. Industrial Press Inc., 2010.
- Simplify3D Software. https://www.simplify3d.com/ software/documentation/.
- 29. 3D принтеры Magnum. https://magnum3d.ru/.
- 30. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
- 31. Bourhis L.J., Dolomanov O.V., Gildea R.J. et al. // Acta Crysrtallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 59.
- 32. *Yao Q., Su J., Cheung O. et al.* // J. Mat. Chem. 2012. V. 22. № 20. P. 10345.

УДК 541.49:546.47/.49

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ [Cd₂L₂(O₂CR)₄]

© 2021 г. Н. В. Гоголева¹, М. А. Шмелев^{1,} *, М. А. Кискин¹, А. Г. Стариков², А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко^{1, 3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: shmelevma@yandex.ru Поступила в редакцию 15.06.2020 г. После доработки 21.09.2020 г. Принята к публикации 01.10.2020 г.

Рассмотрены биядерные комплексы кадмия, в которых атомы металла связаны двумя хелатно-мостиковыми карбоксилатными анионами – $[Cd_2L_2(\mu_2-(Piv)_2(\kappa^O, \kappa^{O'}-(Piv)_2] (L = 2,4-лутидин, фенантридин, 2,2'$ бипиридин, Piv = пивалатный анион) и комплексы со структурой "китайского фонарика", в которых $атомы кадмия связаны четырьмя мостиковыми карбоксилатными анионами – <math>[Cd_2L_2(\mu_2-(Piv)_4] (L = 2,3$ циклододеценопиридин (Cdpy)) и $[Cd_2(L)_2(\mu_2-(PfAc))_4] (L = 1,10-фенантролин, PfAc = пентафтор$ $фенилацетатный анион). Для каждого из указанных биядерных комплексов состава <math>[Cd_2L_2(Piv)_4] c$ монодентатными и хелатирующими N-донорными лигандами проведены расчеты двухмостиковых и четырехмостиковых изомеров методом теории функционала плотности с применением четырех различных приближений. На основании данных расчетов сопоставлена устойчивость изомеров и сделаны выводы о факторах, приводящих к формированию комплексов того или иного строения.

Ключевые слова: кадмий, пивалиновая кислота, пентафторфенилуксусная кислота, рентгеноструктурный анализ, N-донорные лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X21040034

Строение карбоксилатов кадмия и двухвалентных 3*d*-металлов имеет много общего. Одинаковые монодентатные и хелатирующие производные пиридина часто формируют в случае 3*d*-металлов комплексы аналогичного строения. Так, α-замещенные пиридины образуют биядерные комплексы состава $[M_2L_2(\mu_2 - O_2CR)_4]$ (M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), $L = \alpha$ замещенный пиридин, $O_2CR =$ анион монокарбоновой кислоты) со структурой "китайского фонарика" с четырьмя мостиковыми карбоксилатными анионами [1-7]. Хелатирующие производные пиридина (2,2'-бипиридин (Віру)), 1,10-фенантролин (Phen) и др.) способствуют стабилизации биядерных комплексов аналогичного состава $[M_2L_2(O_2CR)_4]$ [8, 9], в которых атомы металлов связаны только двумя мостиковыми карбоксилатными анионами $[M_2L_2(\mu_2-(O_2CR)_2(\kappa^O,\kappa^O-(O_2CR)_2)]$. Следует отметить, что кадмий и 3*d*-металлы, помимо биядерных соединений, способны образовывать с производными пиридина моноядерные комплексы [10–12] и соединения другого строения, не рассматриваемые в данной работе. В отличие от 3*d*-металлов, ионы кадмия способны формировать с хелатирующими лигандами комплексы обоих (двух- [13-17] и тетрамостиковые соединения [10, 18, 19]) структурных типов.

Такая структурная вариативность в случае комплексов кадмия, по-видимому, может свидетельствовать о легкости изомеризации двухмостиковой структуры [M₂L₂(µ₂-(O₂CR)₂(к^O, к^{O'}-(O₂CR)₂] в тетрамостиковую [M₂L₂(µ₂-(O₂CR)₄] и наоборот. Способность к образованию нескольких типов структур с идентичным лигандным составом может оказаться полезной, например при разработке методов направленного синтеза каркасных координационных полимеров, в которых изомеризация биядерного фрагмента могла бы приводить к структурным фазовым переходам. Поскольку один из двух возможных изомеров всегда будет термодинамически устойчивее, в случае достаточно лабильных комплексов кадмия и двухвалентных 3d-металлов для выделения метастабильного изомера должны быть найдены подходящие условия, что сложно осуществимо на примере одного состава, но в случае карбоксилатов кадмия выполнимо при варьировании лигандов.

Цель настоящей работы – получение информации о строении изомеров биядерных пивалатных комплексов кадмия с Віру, 2,3-циклододеценопиридином (Cdpy), 2,4-лутидином (Lut) и пентафторфенилацетатного комплекса с Phen посредством проведения расчетов методом теории функционала плотности (DFT). Для комплексов со структурой "китайского фонарика" ([M₂L₂(µ₂-(O₂CR)₄]) рассчитана структура гипотетического биядерного изомера такого же состава, но с двумя мостиковыми карбоксилатными анионами ([M₂L₂(µ₂-(O₂CR)₂- $(\kappa^{O}, \kappa^{O'} - (O_2 C R)_2])$, а для комплексов с двумя мостиковыми карбоксилатными анионами – структура гипотетического изомера типа "китайского фонарика". С использованием результатов квантово-химического исследования сопоставлена устойчивость изомеров, соответствующих каждому из составов, и сделаны выводы о факторах. приводящих к формированию того или иного строения комплексов. Основную группу рассмотренных карбоксилатов представляют пивалаты, которые позволяют не только получить большинство требуемых типов биядерных структур, но и являются удобными стартовыми объектами для изучения химии карбоксилатных комплексов кадмия. Полученные результаты можно непосредственно сравнивать с накопленными данными по многочисленным аналогичным комплексам 3*d*-металлов [20-22]. Был рассмотрен единственный пентафторфенилацетатный комплекс, поскольку с пивалатными анионами нам не удалось выделить соединение со структурой типа "китайского фонарика" при использовании хелатирующих лигандов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом нового комплекса, выполняли на воздухе с использованием этанола (96%), ацетонитрила (99.9%), Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (99%, Acros organics), KOH ("ч. д. а."), HPfAc (99%, Sigma-Aldrich), 1,10-фенантролин моногидрат (Phen · H₂O, 99%, Alfa Aesar). КРfAc получали *in situ* реакцией стехиометрических количеств КОН и HPfAc в EtOH и MeCN. ИК-спектр соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (HIIBO) в интервале частот 4000–400 см⁻¹. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез [Cd₂(Phen)₂(μ_2 -(PfAc))₄]. К раствору Cd(NO₃)₂·4H₂O (0.100 г, 0.325 ммоля) в 15 мл EtOH приливали раствор KPfAc (0.175 г, 0.649 ммоля) в 10 мл EtOH и 10 мл MeCN. Реакционную смесь перемешивали при нагревании ($T = 70^{\circ}$ C) в течение 20 мин. Образовавшийся белый осадок KNO₃ отфильтровывали, к фильтрату прибавляли Phen

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

(0.059 г, 0.325 ммоля) и перемешивали при 70°C в течение 25 мин, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при медленном испарении растворителя в течение 5 сут. Выпавшие бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом (5°C) и сушили на воздухе. Выход 0.166 г (68.9% в расчете на Cd(NO₃)₂·4H₂O).

| Найдено, %: | C 45.4; | H 1.7; | N 3.6. |
|---|--------------|--------|--------|
| Для C ₅₆ H ₂₄ N ₄ O ₈ | $F_{20}Cd_2$ | | |
| вычислено, %: | C 45.3; | H 1.6; | N 3.8. |

ИК-спектр (НПВО; v, см⁻¹): 3675 сл, 2971 сл, 1635 с, 1590 ср, 1571 ср, 1519 ср, 1497 с, 1427 ср, 1415 ср, 1378 с, 1346 ср, 1313 ср, 1265 сл, 1223 сл, 1210 сл, 1201 ср, 1096 сл, 1089 сл, 1046 ср, 1008 с, 974 с, 917 с, 862 ср, 849 с, 782 сл, 775 ср, 730 с, 722 ср, 702 сл, 636 ср, 613 сл, 581 сл, 556 ср, 552 сл, 480 ср.

РСА монокристалла соединения [Cd₂(Phen)₂- $(\mu_2 - (PfAc))_4$] выполнен на дифрактометре Bruker Арех II, оборудованном CCD-детектором (MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) [23]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [24]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [25] с использованием OLEX 2 [26]. Геометрия полиэдров металлов определена с использованием программы SHAPE 2.1 [27, 28]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$ при T = 296(2) K: $C_{56}H_{24}N_4O_8F_{20}Cd_2, M_w = 1485.59$ г/моль, ромбические бесцветные кристаллы, $0.37 \times 0.24 \times 0.17$ мм, пр. гр. C2/c, a = 28.219(9), b = 9.712(3), c = 21.727(8) Å, $\beta = 112.37(2)^{\circ}, V = 5507(3) \text{ Å}^3, Z = 4, \rho(выч.) =$ = 1.792 Γ cm⁻³, μ = 0.900 mm⁻¹, 1.73° $\leq \theta \leq 25.00^{\circ}$, сегмент сферы $-0 \le h \le 21, 0 \le k \le 23, -26 \le l \le 14,$ 26994 измеренных рефлексов, 5386 независимых рефлексов, 4581 отражений с $I > 2.0\sigma(I), R_{int} =$ = 0.1299, GOOF = 1.027, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0483$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1107, R_1$ (все данные) = 0.0573, wR_2 (все данные) = 0.1212, $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}$, $e \text{ Å}^{-3}$ = = -1.750/1.398.

Координаты атомов и другие параметры соединения $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2005752; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http:// www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Методика расчетов. Все расчеты проведены с помощью программы Гауссиан 16 [29]. В качестве

начальных геометрий использованы данные РСА координационных соединений. Обсуждаемые в статье структуры комплексов вычислены посредством полной оптимизации без наложения симметрийных ограничений с использованием метода DFT. Высокая стереохимическая нежесткость исследуемых комплексов приводит к необходимости выбора приближения, способного корректно воспроизводить экспериментально наблюдаемые геометрические характеристики. С этой целью расчеты проведены с использованием функционала B3LYP [29], хорошо зарекомендовавшего себя при изучении аналогичных биядерных карбоксилатных комплексов металлов [20, 21, 30], и расширенного базиса Def2-TZVP, обеспечивающего разумный компромисс между уровнем приближения и временем проведения расчетов, а также позволяющего использовать эффективный остовный потенциал на атомах кадмия. Для моделирования эффектов упаковки использовали различные схемы учета дисперсионных взаимодействий: дальнодействующие поправки включались посредством функционала CAM-B3LYP [31], также применяли эмпирические поправки Гримме D3BJ [32], в том числе и в комбинации с CAM-B3LYP. Графические изображения молекулярных структур получали при помощи программы ChemCraft [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что в реакциях пивалатов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) с а-замещенными пиридинами образуются биядерные комплексы со структурой "китайского фонарика" $[M_{2}L_{2}(\mu_{2}-(Piv))_{4}]$ (Piv = анион пивалиновой кислоты, $L = \alpha$ -замещенный пиридин) [1-4, 22, 34-39], аналогичные комплексы формирует медь(II), для которой характеры подобные димерные комплексы и с большинством других монодентатных лигандов [38, 40-47]. Было показано, что взаимодействие пивалатов кадмия с 2,4-лутидином или фенантридином приводит к образованию биядерных комплексов того же состава $[Cd_2(L)_2(Piv)_4]$ (L = 2,4-Lut, Phen) [10], но другого строения (рис. 1a, 1б). Атомы кадмия в этих соединениях связаны только двумя хелатно-мостиковыми карбоксилатными анионами, два других аниона хелатно связаны с каждым атомом кадмия. Использование более объемного лиганда Cdpy в аналогичной реакции привело к образованию комплекса $[Cd_2(Cdpy)_2(\mu_2-(Piv))_4],$ в котором все четыре карбоксилатных аниона мостиковые (рис. 1в) [10]. Очевидно, что формированию такой структуры способствовало увеличение объема заместителя, находящегося в α-положении пиридина, что демонстрирует роль стерических факторов в сборке металло-карбоксилатного остова с тем или иным типом координации анионов. Однако непосредственное сравнение геометрии координационных полиэдров металлоцентров и

стерических эффектов, создаваемых N-донорными лигандами в комплексах $[Cd_2(2,4-Lut)_2(Piv)_4],$ [Cd₂(Phen)₂(Piv)₄] и [Cd₂(Cdpy)₂(µ₂-(Piv))₄], недостаточно корректно, поскольку они имеют разное строение. Ранее мы сообшали о синтезе и исследовании строения биядерных пивалатных комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с Сдру [38]; в комплексе никеля были обнаружены наибольшие искажения геометрии молекул со структурой "китайского фонарика", проявляющиеся в значительном отклонении от линейного расположения донорных атомов N пиридиновых лигандов и Ni (угол NNiNi 151.67°). Для других ионов металлов угол NMM варьировался в диапазоне 161.15°-168.35°. Также о стерических напряжениях, создаваемых α-заместителями координированных пиридиновых фрагментов, свидетельствует отклонение пиридинового фрагмента от симметричной координации (различие между углами, которые образуют атом металла, координированный к нему атом азота и ближайший атом углерода пиридинового цикла).

Биядерные пивалатные комплексы кадмия с Віру и Рhen имеют ожидаемую двухмостиковую структуру [21, 48]. Отличие строения этих координационных соединений от комплексов с 2,4лутидином и фенантридином заключается в том, что они содержат хелатно-связанную молекулу N-донорного основания в качестве апикального лиганда [Cd₂(Bipy)₂(μ_2 -(Piv)₂(κ^{O} , $\kappa^{O'}$ -(Piv)₂] (рис. 2а), вследствие чего координационное число кадмия увеличивается с 6 до 7.

При использовании HPfAc и Phen получен новый комплекс состава $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$, в котором атомы кадмия связаны четырьмя мостиковыми анионами PfAc (Cd...Cd 3.506(1) Å, Cd–O 2.219(3)–2.369(3) Å) (рис. 26). Атомы кадмия достраивают свое окружение до октаэдрического координацией двух атомов N молекулы Phen (Cd–N 2.394(3), 2.403(3) Å).

Из литературы известны немногочисленные сообщения о получении биядерных комплексов кадмия с молекулами Віру и анионами монокарбоновых кислот [18, 49], характеризующихся тетрамостиковой структурой. И только одно из известных соединений является молекулярным комплексом с анионами монокарбоновой кислоты [18], два других представляют собой катионы, образованные нейтральными цвиттер-ионными карбоксилатными лигандами (фосфорсодержащими аналогами бетаина), а роль хелатирующего лиганда играет нитрат-анион [49]. Таким образом, для каждой из возможных структур биядерных комплексов кадмия с монодентатным или хелатирующим лигандом имеются реальные структурно охарактеризованные соединения, которые можно рассматривать в качестве опорных точек в анализе.



Рис. 1. Строение комплексов $[Cd_2(2,4-Lut)_2(Piv)_4]$ (a), $[Cd_2(Phen)_2(Piv)_4]$ (б) и $[Cd_2(Cdpy)_2(\mu_2-(Piv))_4]$ (в). Атомы водорода не показаны.

Способность кадмия с хелатирующими и монодентатными производными пиридина формировать комплексы как со структурой "китайского фонарика", так и содержащие биядерный двухмостиковый фрагмент может указывать на то, что энергетические характеристики таких структур достаточно близки и относительно небольшое изменение в строении лигандов или условий кристаллизации может приводить к образованию различных изомеров.

Первоначально были предприняты попытки локализовать структуры, отвечающие трем возможным изомерам комплекса с Віру. Расчеты в приближении B3LYP без учета дисперсионных взаимодействий позволили найти изомеры с биядерным двухмостиковым и тетрамостиковым фрагментами (рис. 3). Оптимизация геометрии, наблюдаемой в кристалле структуры с двумя хелатно-мостиковыми фрагментами, привела к двухмостиковому изомеру. Включение в расчетную схему дальнодействующих дисперсионных взаимодействий (САМ-B3LYP) позволило найти третий изомер, который оказался ниже по энергии структуры с двухмостиковым фрагментом на 0.4 ккал/моль. Последующие вычисления, включающие дисперсионную поправку Гримме D3BJ и ее комбинацию с САМ-ВЗLYP, подтвердили возможность существования трех изомеров. Вычисленная разность энергий между изомерами с двумя мостиковыми фрагментами не превышает 0.8 ккал/моль (рис. 3), что позволяет ожидать безбарьерный переход между ними, например при упаковке молекул в кристалле. Согласно расчетам, наиболее выгодным изомером является "китайский фонарик", полная энергия отвечающей ему структуры на 4-6 ккал/моль превышает данную характеристику для экспериментально наблюдаемого хелатно-мостикового изомера. Можно предположить, что значительное влияние на формирование соответствующего изомера оказывает среда, в которой протекает реакция.

Теоретическое изучение комплекса с Lut с использованием функционалов B3LYP и CAM-B3LYP показало отсутствие стационарных точек, соответствующих хелатно-мостиковой структуре, полученной в результате PCA (рис. 4), оптимизация



Рис. 2. Строение комплексов $[Cd_2(Bipy)_2(\mu_2-(Piv)_2(\kappa^O,\kappa^{O'}-(Piv)_2] (a)$ и $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$ (б). Атомы водорода и фтора (б) не показаны.

геометрии которой приводит к двухмостиковому изомеру. Включение в расчетную схему дисперсионных поправок Гримме (D3BJ) позволяет получить экспериментально наблюдаемую структуру. Как и в рассмотренном выше комплексе с Віру, наиболее выгодным конформером изолированной молекулы комплекса является структура типа "китайского фонарика", стабилизированная в зависимости от использованного приближения на 2.4–3.9 ккал/моль. Столь незначительная разность энергий может приводить к формированию в кристаллическом состоянии любого изомера.

Расчеты аналогичного по составу комплекса с Сdpy показали, что стационарные точки, отвечающие хелатно-мостиковым структурам, стабилизируются только при включении дисперсионных поправок Гримме, использование других приближений приводит к двухмостиковым структурам (рис. 5). В полном согласии с данными PCA, основному состоянию этого координационного соединения отвечает структура типа "китайский фонарик", которая на 2–6 ккал/моль предпочтительнее изомеров с двумя мостиковыми лигандами.

В заключение был проанализирован комплекс $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$. Из данных PCA следует, что он имеет структуру "китайского фонарика", в котором атомы О карбоксильных групп характеризуются различными длинами связей с ионами металлов, а молекулы Phen расположены перпендикулярно друг относительно друга. Оптимизация геометрии в различных приближениях сопровождается уменьшением угла между плоскостями Phen и повороту пентафторфенильной группы, но сохраняет тетрамостиковое строение димера. Квантово-химическое изучение изомеров, в которых только два лиганда образуют мостики между ионами ме-

таллов, показало существование зависимости их строения от использованного приближения (рис. 6). Расчеты B3LYP и CAM-B3LYP ожидаемо привели к двухмостиковым структурам, а оптимизация в приближении B3LYP/Def2TZVP + GD3 conpoвождалась трансформацией исходной (двухмостиковой) геометрии в структуру типа "китайского фонарика". Одновременное включение двух схем учета дисперсионных взаимодействий (CAM-B3LYP/ Def2TZVP + GD3) приводит к структуре, в которой один из мостиковых карбоксилатных лигандов хелатно-мостиковый (рис. 6). С использованием данного приближения найден достаточно редкий трехмостиковый изомер, незначительная дестабилизация которого относительно структуры с четырьмя мостиковыми группами (1.2 ккал/моль) позволяет предположить возможность его присутствия в реакционной смеси. Существование подобных структур было ранее обнаружено в соединениях никеля [50]. Второй очень интересный пример — катионный комплекс $[Zn_2(Piv)_3(Bipy)_2]^+$, выделенный в составе ионного соединения $[Zn_2(Bipy)_2(Piv)_3][EuZn(Bipy)(NO_3)_3(Piv)_3]$ [51]. Таким образом, независимо от использованного приближения, конформер пентафторфенилацетатного комплекса с Phen типа "китайский фонарик" значительно выгоднее (5.8–11.5 ккал/моль) двухмостиковых структур, что находится в согласии с экспериментом. Одна из вероятных причин существенного различия энергий изомеров этого соединения по сравнению с рассмотренными выше комплексами пивалатов с Lut и Cdpy - затрудненное вращение плоских ароматических заместителей по сравнению с аналогичным движением трет-бутильных групп. Можно предположить, что системы на основе ароматических лигандов (незамещенные,



 $\Delta E = 5.5$ ккал/моль

Рис. 3. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплекса $[Cd_2(Bipy)_2(\mu_2-(Piv)_2(\kappa^O,\kappa^{O'}-(Piv)_2],$ вычисленные с использованием различных приближений. Здесь и на рис. 4–6 атомы водорода не показаны. За ноль принята энергия изомеров, приведенных в левом ряду.





Рис. 4. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплекса [Cd₂(2,4-Lut)₂(Piv)₄], вычисленные с использованием различных приближений.



 $\Delta E = 2.7$ ккал/моль

Рис. 5. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплексов [Cd₂(Cdpy)₂(µ₂-(Piv))₄], вычисленные с использованием различных приближений.

с донорными заместителями, с акцепторными заместителями, конденсированные) будут демонстрировать значительное разнообразие строения, во-первых, из-за большей разницы в энергии конформеров (внутримолекулярные взаимодействия), во-вторых, из-за большей вероятности реализации межмолекулярных взаимодействий.



Рис. 6. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплекса [Cd₂(Phen)₂(µ₂-(PfAc))₄], вычисленные с использованием различных приближений. Атомы фтора опущены для ясности.

Результаты проведенного квантово-химического (DFT) исследования биядерных карбоксилатов кадмия с монодентатными и хелатирующими Nдонорными лигандами хорошо согласуются с экспериментальными данными, свидетельствующими о существовании различных изомеров, и подтверждают способность современных методов квантовой химии корректно предсказывать строение и возможность синтеза рассматриваемых типов карбоксилатных координационных систем. Сравнительно небольшое число рассмотренных в настоящей работе комплексов кадмия позволило провести их изучение с применением четырех различных приближений. Анализ результатов, полученных с помощью различных расчетных схем, показал, что наилучшее согласие вычисленных геометрий биядерных карбоксилатных комплексов кадмия с найденными в результате рентгеноструктурных исследований дает комбинация CAM-B3LYP/Def2TZVP с эмпирическими поправками Гримме GD3BJ. Данное приближение может быть рекомендовано для теоретического изучения аналогичных координационных соединений этого металла.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА ([Cd₂(Phen)₂(µ₂-(PfAc))₄]), ИК-спектроскопия и элементный анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Комплексы получены и исследованы в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Николаевский С.А. и др. // Коорд. химия. 2015. Т. 41. № 3. С. 163 (Goldberg A.E., Kiskin M.A., Nikolaevskii S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 182). https://doi.org/10.1134/S1070328415030021
- Eremenko I.L., Nefedov S.E., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3764.
- 3. Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. № 9. С. 1650 (Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2007. Р. 1650).
- Сидоров А.А., Фомина И.Г., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. С. 460 (Sidorov A.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2004. Р. 460).
- Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Козюхин С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 987 (Gol'dberg A.E.,

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

Kiskin M.A., Kozyukhin S.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2011. P. 987).

- 6. Талисманова М.О., Сидоров А.А., Новоторцев В.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. С. 2149 (*Talismanova M.O., Sidorov A.A., Novotortsev V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2011. Р. 2149).
- Кискин М.А., Фомина И.Г., Сидоров А.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. С. 116 (Fomina I.G., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2004. Р. 116).
- 8. Nikiforov A.A., Blinou D.O., Dubrov E.N. et al. // Acta Crystallogr. E. 2019. V. 75. P. 1768.
- Feng Li // Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct. 2019. V. 234. P. 1227.
- 10. Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1198 (Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. № 5. Р. 1198).
- 11. Saxena P., Thirupathi N. // Polyhedron. 2015. V. 98. P. 238.
- 12. Yang Y.Q., Chen Z.M., Li W. et al. // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2011. V. 226. P. 112.
- Li W., Li C.H., Yang Y.Q. et al. // Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.). 2010. V. 26. P. 166.
- Nie J.J., Pan T.-T., Su J.-R. et al. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m760.
- Hu M., Yang X.G., Zhang Q. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 478.
- *Zha M.Q., Li X., Bing Y. //* J. Coord. Chem. 2011. V. 64. P. 473.
- 17. Yang Y.Q., Li C.H., Li W. et al. // Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.). 2009. V. 52. P. 1120.
- Yang Y.Q., Li C.-H., Li W. et al. // Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.). 2010. V. 26. P. 1890.
- 19. Li J.X., Du Z.X. // J. Cluster Sci. 2020. V. 31. P. 507.
- 20. Николаевский С.А., Ямбулатов Д.С., Старикова А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 4. С. 241 (Nikolaevskii S.A., Yambulatov D.S., Starikova A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 4. Р. 260). https://doi.org/10.1134/S1070328420040053
- 21. Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 152. P. 61.
- 22. Николаевский С.А., Кискин М.А., Старикова А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 12. С. 2812 (Nikolaevskii S.A., Kiskin М.А., Starikova А.А. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. № 12. P. 2812).
- 23. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- 24. *Sheldrick G.M.* SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- 25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
- 26. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 27. Alvarez S., Llunell M. // Dalton Trans. 2000. V. 19. P. 3288.
- 28. Casanova D., Llunell M., Alemany P. et al. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.

- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision A. 03. Wallingford: Gaussian, 2016.
- Николаевский С.А., Ямбулатов Д.С., Старикова А.А. и др. // Коорд. химия. 2019. Т. 46. № 4. С. 241 (Nikolaevskii S. A., Kiskin M. A., Starikov A. G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. Р. 273). https://doi.org/10.1134/S1070328419040067
- Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51.
- Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
- Chemcraft. Version 1.7. 2013. http://www.chemcraftprog.com.
- Hirashima N., Husebye S., Kato M. et al. // Acta Chem. Scand. 1990. V. 44. P. 984.
- 35. Kumar U., Thomas J., Agrawal M., Thirupathi N. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. P. 122.
- Morooka M., Ohba S., Nakashima M. et al. // Acta Crystallogr. C. 1992. V. 48. P. 1888.
- Overgaard J., Timco G.A., Larsen F.K. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m.497.
- Гоголева Н.В., Александров Г.Г., Павлов А.А. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 3 (Gogoleva N.V., Aleksandrov G.G., Pavlov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 91). https://doi.org/10.1134/S1070328418020057
- Kirillova N.I., Struchkov Yu.T., Porai-Koshits M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 40. P. 115.

- 40. *Yadava K., Gallo G., Bette S. et al.* // IUCrJ. 2020. V. 7. P. 83.
- Iqbal M., Karim A., Saqib Ali et al. // Polyhedron. 2020.
 V. 178. P. 114310.
- 42. Sanchez-Sala M., Pons J., Alvarez-Larena A. et al. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 545.
- 43. *Guerrero M., Ayllon J.A., Calvet T. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 107.
- 44. Muhammad N., Ikram M., Perveen F. et al. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1196. P. 771.
- 45. Adonin S.A., Petrov M.A., Abramov P.A. et al. // Polyhedron. 2019. V. 171. P. 312.
- 46. *Adonin S.A., Novikov A.S., Sokolov M.N. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 105. P. 221.
- 47. Soldevila-Sanmartin J., Sanchez-Sala M., Calvet T. et al. // J. Mol. Struct. 2018. V. 1171. P. 808.
- Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Евстифеев И.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 181 (Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Evstifeev I.S. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2016. V. 65. P. 181).
- 49. Li S.-L., Mak T.C.W. // Dalton Trans. 1995. P. 1519.
- 50. Сидоров А.А., Фомина И.Г., Малков А.Е. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 11. С. 1915 (Sidorov A.A., Fomina I.G., Malkov A.E. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2000. Р. 1915).
- Егоров Е.Н., Михалев Е.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. С. 2141 (Egorov E.N., Mikhalev E.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2013. P. 2141).

УДК 546.47/.49

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ С МОСТИКОВЫМ 3-АМИНОХИНОЛИНОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА¹

© 2021 г. В. В. Ковалев^{1,} *, Ю. В. Кокунов¹, М. А. Шмелев¹, Ю. К. Воронина¹, М. А. Кискин¹, Л. Д. Попов², И. Л. Еременко^{1, 3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ²Южный федеральный университет, Ростов-на Дону, Россия ³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия *e-mail: kovavlad@igic.ras.ru Поступила в редакцию 10.07.2020 г. После доработки 29.09.2020 г.

Принята к публикации 02.10.2020 г.

При взаимодействии $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ с 3-аминохинолином (3-Aq), в зависимости от соотношения pearentoв и состава среды, получены молекулярный и полимерный комплексы $[Cd(NO_3)_2(H_2O)(3-Aq)] \cdot 2MeCN$ (I) и $\{[Cd(NO_3)_2(3-Aq)_2] \cdot MeCN\}_n$ (II) соответственно. Соединения I, II изучены методами элементного анализа, PCA (CIF files CCDC Nº 2015059 (I), 2015060 (II)), PФA и люминесценции. В обоих случаях окружение атома кадмия представляет собой пентагональную бипирамиду. Молекулы 3-Aq в димере I являются мостиковыми лигандами, в полимере наряду с указанной функцией имеет место монодентатный характер связывания с Cd(II). Наличие H-связей между атомами H NH₂-группы и атомом N сольватной молекулы MeCN и атомом O NO₃-группы приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной сетки, которая дополнительно усилена межмолекулярными стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами 3-Aq соседних молекул. Оба соединения люминесцируют в красной области спектра. По сравнению со свободным 3-Aq смещение полос эмиссии димера I и полимера II в этой области составляет 93 и 38 нм соответственно.

Ключевые слова: нитрат кадмия, 3-аминохинолин, димер, полимер, структура, люминесценция **DOI:** 10.31857/S0132344X21040046

В последние годы синтез новых координационных полимерных соединений вызывает повышенный интерес. Основные цели в этой области - получение соединений с полезными физическими свойствами и построение корреляций структурасвойства. Топология комплексов во многом зависит от координационного поведения ионов металлов, природы противоионов, электронных и геометрических параметров лигандов, поэтому особый интерес представляет ион кадмия, координационные числа (КЧ) которого изменяются от 4 до 8. При выборе органического лиганда основное внимание уделяется N- и N,O-донорным гетероциклическим соединениям, в частности производным пиридина, что обусловлено устойчивостью образующихся соединений и высокой вероятностью реализации лиганд-центрированной люминесценции.

Хинолин и его производные часто используются для получения соединений, обладающих люминесцентными свойствами [1-3]. З-Аминохинолин (3-Аq) способен связываться ионами металла обеими N-донорными функциональными группами (атомами N гетероцикла и аминогруппы). Два объединенных ароматических цикла могут участвовать в образовании *π*-*π*-стэкинг-взаимодействий. Богатая π-система хинолина создает условия для реализации люминесцентных свойств координационных соединений с его участием. Слабые нековалентные взаимодействия (п-пстэкинг и водородные связи) существенно влияют на образование структуры, растворимость, термическое поведение, электронные и оптические свойства соединения. Наличие NH₂-группы и π-системы в комплексах с 3-Аq создает условия для образования межмолекулярных взаимодействий в кристаллах. придавая им и нелинейно-оптические свойства.

Комплексы кадмия(II) вызывают повышенный интерес из-за его способности одновременно об-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X21040046 для авторизованных пользователей.

разовывать связи с различными донорами, проявляющими разнообразные способы координации. Данные о соединениях кадмия с 3-Ад ограничены работой, в которой описаны синтез и строение комплекса [CdI₂(3-Aq)₂] с тетраэдрической коорлинацией иона калмия с монолентатно связанными молекулами 3-Аq [4]. Аналогичное строение имеет комплекс $[ZnCl_2(3-Aq)_2] \cdot H_2O$ [5]. В обоих случаях координация 3-Ад осуществляется через гетероциклический атом азота. Значительно больше информации о соединениях 3-аминопиридина (3-Атру) с ионами кадмия, в которых 3-Атру проявляет как монодентатную, так и бидентатно-мостиковую функции, координируясь к иону Cd²⁺ обоими атомами азота. Характер присоединения 3-Атру зависит от состава соединения, координационной сферы иона металла и соотношения 3-Ampy : Сd в реакционной смеси.

В некоторых координационных полимерах соотношение связывающий лиганд : металл сопровождается изменением его размерности [6]. Ранее мы на примере координационных полимерных соединений нитрата кадмия с 2-амино-5-бромпиридином (**Abp**) [7] показали, что изменение соотношения Abp : Сd приводит к росту размерности продукта реакции от биядерного комплекса к 1D-координационному полимеру.

С целью расширения информации о получении и строении соединений кадмия с 3-Аq и определения факторов, влияющих на характер его координации, мы синтезировали димерный и полимерный соединения нитрата кадмия с 3-Аq с разным соотношением металл : лиганд, определили их состав, структуру и изучили спектры люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ("х. ч.") и 3-аминохинолин (97%; Aldrich), ацетонитрил и метиловый спирт без дополнительной очистки (Химмед).

Синтез [Cd(NO₃)₂(H₂O)(3-Aq)] \cdot 2MeCN (I). Навески Cd(NO₃)₂ \cdot 4H₂O (0.68 г, 2.22 ммоль) и 3-Aq (0.32 г, 2.22 ммоль) раздельно растворяли в 10 и 8 мл MeCN соответственно. Растворы смешивали, нагревали до 30–35°C и после охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали. Полученный фильтрат выдерживали 2 ч в условиях медленной кристаллизации продукта реакции, затем образовавшиеся призматические кристаллы отделяли декантацией жидкой фазы и высушивали на воздухе. По данным элементного анализа, кристаллы отвечали составу I.

| Найдено, %: | N 15.25; | C 30.07; | H 3.07. |
|---|----------|----------|---------|
| Для C ₁₁ H ₁₃ N ₅ O ₇ | Cd | | |
| вычислено, %: | N 15.92; | C 30.02; | H 2.95. |

Синтез {[Cd(NO₃)₂(3-Aq)₂] · MeCN}_n (II). Реакцию нитрата кадмия с двукратным избытком 3-Aq и выделение продукта реакции проводили аналогичным для I образом, но в качестве растворителя использовали смесь ацетонитрила с метанолом в объемном соотношении 3 : 1. После окончания реакции раствор фильтровали и выдерживали фильтрат в течение 3 сут в условиях медленного удаления растворителя. Выделенные кристаллы, по данным элементного анализа, отвечали составу комплекса II.

| Найдено, %: | N 17.28; | C 42.35; | H 3.90. |
|---|----------|----------|---------|
| Для C ₂₀ H ₁₉ N ₇ O ₆ | Cd | | |
| вычислено, %: | N 17.28; | C 42.32; | Н 3.37. |

РСА монокристалла соединений I и II выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором (Мо K_{α} , $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) [8]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [9]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2014/2018 [10]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I и II приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 2015059 (I), 2015060 (II); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА мелкокристаллических образцов I и II выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K_{α} , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение).

Спектры возбуждения и эмиссии твердых образцов регистрировали при комнатной температуре в видимом диапазоне спектра с использованием спектрометра Perkin-Elmer LS-55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами MeCN в триклинной пространственной группе $P\overline{1}$, центр инверсии лежит между двумя атомами кадмия, связанными в би-

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ

| Таблица | 1. Кристал | лографически | ие параметры и д | детали уточнени | ия структур I и II |
|---------|------------|--------------|------------------|-----------------|--------------------|
|---------|------------|--------------|------------------|-----------------|--------------------|

| | Значение | | |
|--|--------------------------------|--|--|
| Параметр | Ι | II | |
| Брутто-формула | $C_{22}H_{26}N_{10}O_{14}Cd_2$ | C ₂₀ H ₁₉ N ₇ O ₆ Cd | |
| М | 879.33 | 565.82 | |
| <i>Т,</i> К | 150 | 0(2) | |
| Сингония | Трикл | инная | |
| Пр. гр. | | <u>P1</u> | |
| Размер кристалла, мм | $0.24 \times 0.20 \times 0.18$ | $0.40 \times 0.34 \times 0.28$ | |
| Цвет | Бесцветные | Бесцветные | |
| a, Å | 8.3365(2) | 6.5810(12) | |
| b, Å | 10.4583(3) | 9.2749(18) | |
| <i>c</i> , Å | 10.4888(3) | 17.932(6) | |
| α, град | 111.0900(10) | 80.779(11) | |
| β, град | 94.8920(10) | 89.001(9) | |
| ү, град | 112.9110(10) | 87.983(10) | |
| $V, Å^3$ | 758.41(4) | 1079.6(4) | |
| Ζ | 1 | 2 | |
| ρ(выч.), г/см ³ | 1.925 | 1.741 | |
| μ, мм ⁻¹ | 1.487 | 1.066 | |
| <i>F</i> (000) | 436 | 568 | |
| Область сбора данных по θ, град | 2.34-28.99 | 2.66-30.56 | |
| Интервалы индексов отражений | $-11 \le h \le 11,$ | $-8 \le h \le 9,$ | |
| | $-14 \le k \le 14,$ | $-13 \le k \le 11,$ | |
| | $-14 \le l \le 14$ | $-25 \le l \le 25$ | |
| $T_{\rm min}/T_{\rm max}$ | 0.410/0.494 | 0.608/0.746 | |
| Число измерено отражений | 9191 | 12664 | |
| Число независимых отражений | 4062 | 6536 | |
| Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 3158 | 6101 | |
| <i>R</i> _{int} | 0.0214 | 0.0217 | |
| Количество переменных уточнения | 234 | 324 | |
| GOOF | 0.996 | 1.080 | |
| R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$ | $R_1 = 0.0220$ | $R_1 = 0.0317$ | |
| | $wR_2 = 0.0490$ | $wR_2 = 0.0728$ | |
| <i>R</i> -факторы по всем отражениям | $R_1 = 0.0245$ | $R_1 = 0.0355$ | |
| | $wR_2 = 0.0499$ | $wR_2 = 0.0744$ | |
| $\Delta \rho_{\min} / \Delta \rho_{\max}, e / Å^3$ | -0.531/0.475 | -1.179/1.099 | |

ядерную молекулу двумя мостиковыми молекулами 3-Aq (рис. 1а). Каждый атом кадмия достраивает свое окружение (CdN_2O_5) до пентагональной бипи-

рамиды координацией двух хелатных анионов NO₃⁻ и молекулы воды (табл. 2). Экваториальные позиции заняты атомами O NO₃-групп и пиридиного атома N молекулы 3-Aq. Между атомами H NH₂группы и атомом N сольватной молекул MeCN и атомом О NO₃-группы соседней молекулы комплекса образованы H-связи (табл. 2). Координированная молекула образует две H-связи с атомами O NO₃-групп соседних молекул комплекса. Такое H-связывание приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной сетки, которая дополнительно усилена межмолекулярными стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами 3-Аq соседних молекул (расстояние между центроида-

| I | | II | |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|
| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
| Cd(1)-O(4) | 2.2771(14) | Cd(1)–O(1) | 2.466(2) |
| Cd(1)-O(21) | 2.3969(13) | Cd(1)–O(2) | 2.510(2) |
| Cd(1)-O(22) | 2.5439(14) | Cd(1)–O(4) | 2.3552(17) |
| Cd(1)-O(31) | 2.3765(14) | Cd(1)–O(5) | 2.5026(18) |
| Cd(1)-O(32) | 2.4525(14) | Cd(1) - N(1) | 2.3426(17) |
| Cd(1)-N(1) | 2.3240(15) | $Cd(1) - N(2)^{a}$ | 2.3818(19) |
| $Cd(1)-N(4)^{a}$ | 2.3877(16) | Cd(1)–N(4) | 2.419(2) |
| Угол | ω, град | Угол | ω, град |
| O(4)Cd(1)N(1) | 108.73(5) | N(1)Cd(1)O(4) | 140.91(6) |
| O(4)Cd(1)O(31) | 89.10(5) | $N(1)Cd(1)N(2)^{a}$ | 92.80(6) |
| N(1)Cd(1)O(31) | 127.63(5) | $O(4)Cd(1)N(2)^{a}$ | 89.27(6) |
| $O(4)Cd(1)N(4)^{a}$ | 160.95(6) | N(1)Cd(1)N(4) | 89.71(7) |
| $N(1)Cd(1)N(4)^{a}$ | 88.52(5) | O(4)Cd(1)N(4) | 84.81(6) |
| $O(31)Cd(1)N(4)^{a}$ | 86.43(5) | $N(2)Cd(1)N(4)^{a}$ | 173.21(6) |
| O(4)Cd(1)O(21) | 82.83(5) | N(1)Cd(1)O(1) | 95.95(6) |
| N(1)Cd(1)O(21) | 99.23(5) | O(4)Cd(1)O(1) | 122.05(6) |
| O(31)Cd(1)O(21) | 132.32(5) | $N(2)Cd(1)O(1)^{a}$ | 100.32(7) |
| N(4)Cd(1)O(21) ^a | 86.52(5) | N(4)Cd(1)O(1) | 85.68(7) |
| O(4)Cd(1)O(32) | 80.53(5) | N(1)Cd(1)O(5) | 88.06(6) |
| N(1)Cd(1)O(32) | 80.85(5) | N(2)Cd(1)O(5) ^a | 86.56(6) |
| $N(4)Cd(1)O(32)^{a}$ | 111.04(5) | N(4)Cd(1)O(5) | 87.23(7) |
| O(21)Cd(1)O(32) | 162.41(5) | O(1)Cd(1)O(5) | 171.83(6) |
| O(4)Cd(1)O(22) | 81.61(5) | N(1)Cd(1)O(2) | 147.00(6) |
| N(1)Cd(1)O(22) | 149.16(5) | O(4)Cd(1)O(2) | 71.88(6) |
| O(31)Cd(1)O(22) | 80.18(5) | N(2)Cd(1)O(2) ^a | 90.90(7) |
| N(4)Cd(1)O(22) ^a | 79.38(5) | N(4)Cd(1)O(2) | 90.42(7) |
| O(32)Cd(1)O(22) | 129.96(4) | O(5)Cd(1)O(2) | 124.91(6) |
| | <i>d</i> (HA), <i>d</i> (E | DA),∠DHA | |
| O(4)-HO(21) ^b | 2.18, 2.901, 176.7 | N(2)-HN(3) ^b | 2.30, 3.172, 173.5 |
| O(4)-HO(33) ^c | 2.00, 2.785, 167.6 | N(2)-HN(1S) | 2.19, 3.001, 171.8 |
| N(4)-HO(23) ^d | 2.10, 2.948, 159.6 | N(4)-HO(2) ^c | 2.42, 3.236, 158.0 |
| N(4)-HN(13) | 2.29, 3.093, 166.9 | | |

Таблица 2. Основные длины связей (Å), углы (град) и параметры водородных связей в І и ІІ*

* Коды симметрии: ^a 1 – x, 1 – y, 1 – z; ^b 1 – x, –y, –z, ^c 1 – x, –y, 1 – z, ^d 1 + x, 1 + y, 1 + z (I); ^a 1 + x, y, z; ^b 1 – x, 1 + y, z; ^c 1 – x, y, z (II).

ми пиридинового и бензольного колец составляет 3.686 Å, кратчайшее расстояние – C(4)...C(10) (2 – x, 1 – y, 1 – z) 3.346 Å (рис. 16).

Соединение II кристаллизуется в виде сольвата с одной молекулой MeCN в триклинной пространственной группе $P\overline{1}$. Центр инверсии располагается между атомами Cd двух полимерных цепочек. Элементарным звеном координационного полимера является моноядерный фрагмент, состоящий из двух хелатных анионов NO₃⁻, моно-



Рис. 1. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) комплекса I. Атомы H при атомах углерода 3-Аq не показаны, пунктиром обозначены межмолекулярные H-связи.

дентатной молекулы 3-Aq, координированной атомом NH_2 -группы и двух атомов N двух мостиковых молекул 3-Aq (рис. 2а, табл. 2). Геометрия окружения атома Cd (CdN₃O₄) соответствует пентагональной бипирамиде с атомами O и атомом N

пиридинового цикла в экваториальных позициях. Атомы Н NH₂-группы мостиковой молекулы Aq участвуют в образовании Н-связей с атомами N сольватной молекулы MeCN и некоординированного пиридинового цикла соседней цепочки



Рис. 2. Фрагменты полимерной цепи (а) и кристаллической упаковки (б) комплекса II. Атомы Н при атомах углерода 3-Аq не показаны, пунктиром обозначены межмолекулярные Н-связи.

(табл. 2); также наблюдается внутримолекулярная H-связь между атомом H NH₂-группы монодентатно координированной молекулы 3-Aq и атомом O NO₃-группы. Дополнительно цепочки связаны между собой межмолекулярными стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами 3-Aq (расстояния между центроидами ароматических колец составляют 3.587-3.778 Å, кратчайшее расстояние — N(3)...C(9) (x, -1 + y, z) 3.366 Å.

Фазовая чистота образцов I и II подтверждена методом РФА (рис. Sl).

На рис. 3 представлены спектры эмиссии и возбуждения лиганда 3-Аq и комплексов I и II. Спектры эмиссии образцов содержат интенсивные широкие несимметричные линии: 417 нм



Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{3M} = 417$ (*1*), 510 (*3*), 455 нм (*6*)) и эмиссии ($\lambda_{B036} = 280$ (*2*), 280 (*4*), 365 (*5*), 275 (*7*), 390 нм (*8*)) для твердых образцов 3-Aq (a), I (6) и II (в) соответственно, при комнатной температуре.

 $(\lambda_{B036} = 280 \text{ нм})$ для 3-Аq, 510 нм $(\lambda_{B036} = 280 \text{ и } 365 \text{ нм})$ для I и 455 нм $(\lambda_{B036} = 275 \text{ и } 390 \text{ нм})$ для II. Отмечено смещение полос эмиссии в красную область для I и II на 93 и 38 нм соответственно, по сравнению со свободным 3-Аq. Подобное красное смещение наблюдалось в спектрах эмиссии соединений d^0 -металлов с 8-аминохинолином [11–13]. Указанная эмиссия связана с π - π -внутрилигандными переходами. Смещение полосы люминесценции в красную область в спектре димера I больше, чем полимера II. Хотя в обоих случаях КЧ иона Cd равно 7, окружение у них различается: в димере I координационные места у иона Cd занимают аминогруппы 3-Aq, в полимере II — одна NH₂группа 3-Aq и один атом O молекулы воды.

Таким образом, при взаимодействии нитрата кадмия с 3-аминохинолином при различных соотношениях реагирующих компонентов и вариации составов растворителей были получены два новых координационных соединения нитрата кадмия, в которых 3-Аq выполняет мостиковую функцию. Полученные соединения представляют собой биядерный комплекс (L : Cd = 1 : 1) и 1D-полимер (L : Cd = 2 : 1). В обоих случаях координационное число атомов кадмия равно семи, геометрия полиэдров соответствует пентагональной бипирамиде. Нитрат-анионы координированы к атомам кадмия по хелатному типу. Оба соединения люминесцируют в красной области спектра.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Соединения получены и исследованы в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. РСА монокристаллов, РФА, люминесценция и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Gao S., Fan R.Q., Wang M. et al.* // RSA Advances. 2015. V. 5. № 54. P. 43705.
- Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Bolouri Z. et al. // Cryst. Growth. Des. 2015. V. 15. № 3. P. 1351.
- Pairu M.K., Dinda J., Lu T.-H. // Polyhedron. 2007. V. 26. P. 4131.
- 4. *Azam M., Al-Resayes S.I., Pallepogu R. et al.* // J. Saudi Chem. Soc. 2016. V. 20. P. 120.
- 5. Azam M., Al-Resayes S.I., Pallepogu R. // Helv. Chim. Acta. 2016. V. 99. P. 20.
- Nather C., Jess I., Germann L.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 1245.
- Ковалев В.В., Кокунов Ю.В., Воронина Ю.В. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 6. С. 376 (Kovalev V.V., Kokunov Yu.V., Voronina Yu.K. et al. // Russ. J. Coord.

Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 420). https://doi.org/10.1134/S1070328420060032

- SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
- 10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- 11. *Niu C., Wan X., Zheng X. et al.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. P. 1997.
- 12. *Bai Y., Gao H., Dang D.-B. et al.* // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2009. V. 39. P. 518.
- 13. Xu H., Xue C., Huang R.-Y. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2015. V. 45. P. 1565.

УДК 541.49+546.66+546.34+535.37

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЙ β-ДИКЕТОНАТ ЛИТИЯ В СИНТЕЗЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГОМО-И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2021 г. Ю. С. Кудякова¹, П. А. Слепухин¹, И. Н. Ганебных¹, Я. В. Бургарт¹, В. И. Салоутин¹, Д. Н. Бажин^{1, *}

¹Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: dnbazhin@gmail.com Поступила в редакцию 12.09.2020 г. После доработки 27.10.2020 г. Принята к публикации 29.10.2020 г.

Взаимодействие функционализированного CF₃-β-дикетоната лития (LiL) с солями трехвалентных редкоземельных металлов в среде метанола приводит к гомобиядерным и гетероби(три)ядерным комплексам в зависимости от природы переходного металла и аниона (хлориды, нитраты, ацетаты). В случае лантана(III) и церия(III) выделены гомолептические комплексы состава [(LnL₃)₂] (CIF files CCDC № 2031097 (Ia), 2031102 (Ib)). В реакции LiL с нитратом празеодима(III) получена новая триметаллическая структура [(LiPrL₃)(LiL)(NO₃)(H₂O)₂] (CIF file CCDC № 2031103 (II)), а замена на его хлорид дает [(PrL₃)(LiL)(H₂O)] (CIF file CCDC № 2031103 (II)), а замена на его хлорид дает [(PrL₃)(LiL)(H₂O)] (CIF file CCDC № 2031104 (IIIa)). Независимо от природы аниона соли в ряду от неодима(III) до иттербия(III), а также иттрия(III) наблюдается формирование Ln-Li β-дикетонатов состава [(LnL₃)(LiL)(solv)] (solv = H₂O, MeOH), структура которых охарактеризована методом PCA (CIF files CCDC 2031099 (IIIb), 2031100 (IIIc), 2031098 (IVa), 2031096 (IVc), 2031094 (IVf), 2031101 (IVg), 2031095 (IVh)). С помощью ЯМР ¹⁹F спектроскопии исследовано равновесие дикетонатных изомерных форм в растворе дейтерированного диметилсульфоксида, а методом масс-спектрометрии установлен качественный состав полиядерных комплексов.

Ключевые слова: β-дикетонаты, лантаниды, спектроскопия ЯМР ¹⁹F, масс-спектрометрия **DOI:** 10.31857/S0132344X21040058

 β -Дикетоны являются уникальной платформой для создания металлорганических структур [1–4]. Образование координационных соединений на их основе с большинством элементов Периодической системы открывает путь в создании новых перспективных материалов, обладающих разнообразным спектром физико-химических свойств, таких как люминесцентные [5–11], магнитные [12–16], каталитические [17]. Синтез как моно-, так и полиядерных гомо(гетеро-)металлических β -дикетонатов является принципиальным этапом для дальнейшего получении оксидных материалов с заданным стехиометрическим соотношением элементов [18–24].

Ранее мы разработали подход к функционализированному трифторсодержащему дикетонату лития (LiL), на основе которого были синтезированы гетеробиметаллические биядерные комплексы [(LnL3)(LiL)(MeOH)], [(LnL3)(LiL)(H2O)] (Ln = Eu, Tb, Dy) [25], [LiLnL4(H2O)](CH3CN) (Ln = Eu, Tb) [26], M[TbL4] (M = Na, K, Cs) [27], (CuL2)(Pb(Hfa)2) [28], в том числе обладающие перспективными (механо)люминесцентными, магнитными свойствами. Наличие метоксигрупп в α -положении к дикарбонильному фрагменту расширяет координационные возможности дикетонат-аниона в получении биметаллических комплексов, что продемонстрированно с помощью типов координации (A и B). Структура используемого β -дикетонат-аниона L (схема 1а) и реализуемые им координационные возможности (схема 1б).



Под действием сильных кислот Льюиса дикетонат лития LiL образует фурановое производное [29] — удобный строительный блок для получения различных гетероциклических систем, включая биоактивные [30—34]. В настоящей работе мы исследовали возможности функционализированного β-дикетоната лития LiL в получении гомо(гетеро-)металлических комплексов в зависимости от природы иона редкоземельного металла и неорганического аниона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерческих реактивов (LaCl₃ · 6H₂O, La(NO₃)₃ · 6H₂O, CeCl₃ · 6H₂O, PrCl₃ · 6H₂O, Pr(NO₃)₃ · 6H₂O, NdCl₃ · 6H₂O, SmCl₃ · 6H₂O, Gd(NO₃)₃ · 6H₂O, HoCl₃ · 6H₂O, Ho(OAc)₃ · 6H₂O, ErCl₃ · 6H₂O, YbCl₃ · 6H₂O (для всех чистота не ниже 99.9%), метанол (99%, Alfa Aesar). Трифторметилсодержащий β-дикетонат лития LiL синтезирован согласно [30]. Дикетонаты [(LnL₃)(LiL)-(MeOH)] (IV*b*, IV*d*, IV*e*) полученны согласно [25].

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum Опе в интервале 400–4000 см⁻¹ с использованием приставки диффузного отражения для твердых веществ. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE 2400 Series II. Спектры ЯМР¹⁹F (376 МГц) регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц) с C₆F₆ в качестве внутреннего стандарта ($\delta_F = -162.9$ м.д. относительно CFCl₃).

Масс-спектры комплексов записывали для их растворов в метаноле в режиме регистрации положительных ионов в диапазоне масс 50-2800 Да на квадрупольно-времяпролетном масс-спектрометре высокого разрешения MaXis Impact HD (Bruker Daltonics) с установленным стандартным источником электрораспылительной ионизации при шприцевом вводе на скорости потока 180 мкл/ч в модифицированном методе Tune pos standard. Калибровка шкалы масс – внешняя по стандартной смеси G1969-85000 (Agilent Technologies). Сбор и обработка данных проведена в программном пакете (Bruker) версии 1.7 и Compass Data-Analysis версии 4.2 (Bruker). Значение рассчитанной массы иона приводится на основании точных масс наиболее распространенных изотопов атомов, входящих в состав иона, тогда как ожидаемая масса получена на основании симуляционного масс-спектра, исходя из приборного разрешения с помощью программного обеспечения масс-спектрометра.

Синтез комплексов (I–IV) (общая методика). К β-дикетонату лития LiL (2 ммоль) в 15 мл метанола добавляли соль лантанида (0.5 ммоль). Полученную суспензию нагревали до кипения и выдерживали до образования прозрачного раствора, после чего охлаждали до комнатной температуры, пропускали через слой Celite® 545. Медленное упаривание растворителя приводило к образованию кристаллов комплекса IV. В случае соединений I–III кристаллы получали перекристаллизацией из этанола.

| Найдено, %: | C 34.91; | Н 3.55. |
|---|-----------|---------|
| Для C ₄₈ H ₆₀ O ₂₄ F ₁₈ L | $a_2(Ia)$ | |
| вычислено, %: | C 35.14; | Н 3.69. |

Выход 220 мг (53%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3000, 2951, 2843 v(C– H), 1682, 1632 v(C=O), 1451, 1437 v_{as}(CH₃), 1246– 1139 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 88.1. ESI-MS: найдено 1647.1456 для C₄₈H₆₀O₂₄F₁₈LiLa₂ ([La₂LiL₆]⁺), рассчитано 1647.1469, ожидаемое 1647.1470.

| Найдено, %: | C 34.78; | Н 3.45. |
|---|-----------|---------|
| Для C ₄₈ H ₆₀ F ₁₈ O ₂₄ C | $e_2(Ib)$ | |
| вычислено, %: | C 35.09; | H 3.68. |

Выход 178 мг (43%). Желтые кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3001, 2949, 2844 v(C–H), 1680, 1633 v(C=O), 1453, 1436 v_{as}(CH₃), 1238–1142 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 89.5. ESI-MS: найдено 1649.1454 для C₄₈H₆₀O₂₄F₁₈LiCe₂ ([Ce₂LiL₆]⁺), рассчитано 1649.1450, ожидаемое 1659.1451.

| Найдено, %: | C 33.91; | Н 3.65; | N 1.05. |
|--|---------------------|---------|---------|
| Для C ₃₂ H ₄₄ NO ₂₁ | $F_{12}Li_2Pr$ (II) | | |
| вычислено, %: | C 33.09; | H 3.82; | N 1.21. |

Выход 464 мг (80%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3585–3493 v(O–H), 2994–2845 v(C–H), 1639 v(C=O), 1488–1428 v_{as} (CH₃), 1249–1140 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 87.7, 91.9 (в соотношении 1 : 1.3). ESI-MS: найдено 1063.1507 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Pr ([PrLi₂L₄]⁺), рассчитано 1063.1516, ожидаемое 1063.1517.

| Найдено, %: | C 35.62; | Н 3.77. |
|---|-----------|---------|
| Для C ₃₂ H ₄₂ F ₁₂ LiO ₁₇ | Pr (IIIa) | |
| вычислено, %: | C 35.77; | Н 3.94. |

Выход 356 мг (66%). Голубые кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3580–3496 v(O–H), 2993–2844 v(C–H), 1636 v(C=O), 1486–1424 v_{as} (CH₃), 1244–1139 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 88.0, 90.5, 91.6 (в соотношении 1 : 0.4 : 5.8). ESI-MS: найдено 1063.1502 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Pr$ ([PrLiL₄]⁺), рассчитано 1063.1516, ожидаемое 1063.1517.

| Найдено, %: | C 35.44; | Н 3.75. |
|----------------------------------|--------------------|---------|
| Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}Li$ | Nd (III <i>b</i>) | |
| вычислено, %: | C 35.66; | Н 3.93. |

Выход 210 мг (39%). Голубые кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3585–3494 v(O–H), 2989–2846 v(C–H), 1636 v(C=O), 1481–1422 v_{as} (CH₃), 1242–1140 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 87.8, 89.9, 90.5 (в соотношении 1 : 0.25 : 3). ESI-MS: найдено 1064.1503 для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}Li_2Nd$ ([NdLi₂L₄]⁺), рассчитано 1064.1517, ожидаемое 1064.1519.

| Найдено, %: | C 37.32; | H 3.98. |
|---|----------|---------|
| Для C ₃₂ H ₄₂ F ₁₂ LiO ₁₇ | Y (IIIc) | |
| вычислено, %: | C 37.59; | H 4.14. |

Выход 256 мг (50%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3587–3496 v(O–H), 2993–2848 v(C–H), 1637 v(C=O), 1483–1419 v_{as} (CH₃), 1240–1137 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 87.8, 87.9 (в соотношении 1:0.23). ESI-MS: найдено 1011.1498 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Y ([YLi₂L₄]⁺), рассчитано 1011.1498, ожидаемое 1011.1499.

| Найдено, %: | C 35.84; | H 3.87. |
|--|----------|---------|
| Для C ₃₂ H ₄₂ O ₁₇ F ₁₂ Li | Sm (IVa) | |
| вычислено, %: | C 36.10; | H 4.04. |

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3539–3489 v(O–H), 3002–2840 v(C–H), 1632 v(C=O), 1463–1436 v_{as} (CH₃), 1189–1143 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 87.7, 88.1 (в соотношении 1 : 2.9). ESI-MS: найдено 1074.1636 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Sm ([SmLi₂L₄]⁺), рассчитано 1074.1637, ожидаемое 1074.1639.

| Найдено, %: | C 35.64; | Н 3.83. |
|--|------------------|---------|
| Для C ₃₃ H ₄₄ O ₁₇ F ₁₂ LiEu | u (IV <i>b</i>) | |
| вычислено, %: | C 36.05; | H 4.03. |

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3694, 3395 v(O–H), 2949, 2841 v(C–H), 1634 v(C=O), 1519, 1473, 1435 v_{as} (CH₃), 1187, 1139 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F (δ , м.д., (CD₃)₂SO): 84.2, 84.9, 87.8 (в соотношении 7 : 1 : 3). ESI-MS: найдено 1075.1646 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Eu

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

([EuLi₂L₄]⁺), рассчитано 1075.1652, ожидаемое 1076.1656.

| Найдено, %: | C 35.81; | H 3.88. |
|---|-----------|---------|
| Для C ₃₂ H ₄₂ O ₁₇ F ₁₂ L | iGd (IVc) | |
| вычислено, %: | C 35.87; | H 4.01. |

Выход 312 мг (57%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3695 v(O–H), 2997–2841 v(C–H), 1635 v(C=O), 1475–1436 v_{as} (CH₃), 1188–1136 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 75.9–86.3, 87.7 (в соотношении 1.3 : 1). ESI-MS: найдено 1080.1694 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Gd$ ([GdLi₂L₄]⁺), рассчитано 1080.1680, ожидаемое 1080.1690.

| Найдено, %: | C 35.82; | H 4.01. |
|---|-----------|---------|
| Для C ₃₃ H ₄₄ O ₁₇ F ₁₂ L | iTb (IVd) | |
| вычислено, %: | C 36.63; | Н 3.79. |

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3695, 3387 v(O–H), 2950, 2841 v(C–H), 1635 v(C=O), 1519, 1476 s, 1437 v_{as} (CH₃), 1188, 1141 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 87.8, 111.5, 117.7 (в соотношении 3 : 1 : 9). ESI-MS: найдено 1081.1685 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Tb$ ([TbLi₂L₄]⁺), рассчитано 1081.1693, ожидаемое 1081.1694.

| Найдено, %: | C 35.70; | H 4.00. |
|---|-----------|---------|
| Дпя C ₃₃ H ₄₄ O ₁₇ F ₁₂ L | iDy (IVe) | |
| вычислено, %: | C 35.49; | H 3.84. |

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3695, 3383 v(O–H), 2949, 2841 v(C–H), 1635 v(C=O), 1518, 1476 s, 1435 v_{as} (CH₃), 1186, 1139 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 87.7, 106.1, 120.2 (в соотношении 2 : 1 : 6). ESI-MS: найдено 1086.1736 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Dy$ ([DyLi₂L₄]⁺), рассчитано 1086.1731, ожидаемое 1086.1741.

| Найдено, %: | C 35.44; | Н 3.79. |
|-------------------------------------|-----------|---------|
| Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}L_{2}$ | iHo (IVf) | |
| Вычислено, %: | C 35.63; | Н 3.99. |

Выход 410 мг (74%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3695 v(O–H), 2996– 2841 v(C–H), 1634 v(C=O), 1477–1436 v_{as}(CH₃), 1185–1137 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ, м.д.): 87.7, 96.2, 102.1 (в соотношении 1 : 0.5 : 2.1). ESI-MS: найдено 1087.1735 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Ho [HoLi₂L₄]⁺, рассчитано 1087.1743, ожидаемое 1087.1744.

| Найдено, %: | C 35.39; | H 3.81. |
|--------------------------------------|-----------|---------|
| Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}L_{12}$ | iEr (IVg) | |
| вычислено, %: | C 35.55; | H 3.98. |

Выход 423 мг (76%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3692 v(O–H), 2995– 2840 v(C–H), 1635 v(C=O), 1474–1435 v_{as}(CH₃), 1183–1138 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 71.5, 72.6, 87.7 (в соотношении 1 : 0.3 : 0.4). ESI-MS: найдено 1088.1704 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Er ([ErLi₂L₄]⁺), рассчитано 1088.1742, ожидаемое 1088.1745.

| Найдено, %: | C 35.41; | Н 3.78. |
|--|-----------|---------|
| Для C ₃₂ H ₄₂ O ₁₇ F ₁₂ Li | iYb (IVh) | |
| вычислено, %: | C 35.57; | Н 3.96. |

Выход 413 мг (74%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; v, см⁻¹): 3636 v(O–H), 2997– 2841 v(C–H), 1639 v(C=O), 1479–1437 v_{as}(CH₃), 1202–1133 v(C–F). Спектр ЯМР ¹⁹F ((CD₃)₂SO; δ , м.д.): 78.6, 81.1, 87.8 (в соотношении 1 : 0.3 : 0.5). ESI-MS: найдено 1096.1824 для C₃₂H₄₀O₁₆F₁₂Li₂Yb ([YbLi₂L₄]⁺), рассчитано 1096.1828, ожидаемое 1096.1835.

РСА. Кристаллографические данные для монокристаллов комплексов I–IV получены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с CCD-детектором Xcalibur 3 по стандартной процедуре (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при T = 295(2) K). Введена эмпирическая поправка на поглощение. Структура определена прямым статистическим методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели "наездника" Все расчеты проведены в программной оболочке Olex [35] с использованием программного пакета SHELX [36]. Форма координационных полиэдров [LnOx] рассчитана с помощью программы SHAPE [37, 38]. Кристаллографические данные и параметры и детали уточнения структур для I–IV приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2031097 (I*a*), 2031102 (I*b*), 2031103 (II); 2031104 (III*a*), 2031099 (III*b*), 2031100 (III*c*), 2031098 (IV*a*), 2031096 (IV*c*), 2031094 (IV*f*), 2031101 (IV*g*), 2031095 (IV*h*); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/ data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании редкоземельных металлов в реакции с CF_3 - β -дикетонатом лития LiL были получены разнообразные гетерометаллические структуры в зависимости от природы иона металла, а в некоторых случаях и от природы аниона (табл. 2). Для хлоридов и нитратов лантана(III) и церия(III) в реакциях с LiL результатом взаимодействия являются гомолептические комплексы состава [(LnL₃)₂] (*Ia*, *Ib*, схема 2). В реакциях LiL с солями празеодима(III) выделены два типа дикетонатов: [(LiPrL₃)(LiL)(NO₃)(H₂O)₂] (II) и [(PrL₃)(LiL)-(H₂O)] (III*a*) в зависимости от природы используемого аниона (схема 2).



Установлено, что взаимодействие солей трехвалентных металлов (хлоридов, нитратов или ацетатов) в ряду от неодима(III) до иттербия(III) приводит к структурам [(PrL₃)(LiL)(solv)] (III*b*, IV*a*, IV*c*, IV*f*–IV*h*) (Ln = Nd, Sm, Hd, Ho, Er, Yb) (схема 2), аналогичных описанным ранее биметаллическим дикетонатам Ln-Li (IV*b*, IV*d*, IV*e*) (Ln = Tb(III), Eu(III), Dy(III)) [24]. При этом с

| сталлографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I–IV | 211010110 |
|--|-----------|
| сновные крис | |
| a 1. O | |
| Таблиц | |

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47

| Tanawern | | | Знач | ение | | |
|--|------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| d'amanı, | Ia | Ib | II | IIIa | q_{III} | $\Pi I c$ |
| Брутто-формула | $\rm C_{48}H_{60}O_{24}F_{18}La_2$ | $C_{48}H_{60}O_{24}F_{18}Ce_2$ | $C_{32}H_{44}NO_{21}F_{12}Li_2Pr$ | $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiPr$ | $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiNd$ | $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiY$ |
| M | 1640.78 | 1643.20 | 1161.47 | 1074.51 | 1077.84 | 1022.51 |
| Температура, К | | _ | 295 | (2) | - | |
| Сингония | | | Монок | линная | | |
| Пр. гр. | P2 | 1/c | C2/c | $P2_{1}/c$ | $P2_{1}/c$ | $P2_1/c$ |
| Параметры ячейки: | | | | | | |
| $a, m \AA$ | 13.3363(6) | 13.3713(4) | 39.816(2) | 17.0662(6) | 17.0444(8) | 17.1022(13) |
| $b, m \AA$ | 21.0621(11) | 21.1070(8) | 12.6508(6) | 12.0958(5) | 12.0918(7) | 11.9268(7) |
| $c, \mathrm{\AA}$ | 24.0099(11) | 24.0242(10) | 24.3826(13) | 22.5016(10) | 22.4600(12) | 22.110(2) |
| β, град | 101.507(4) | 101.643(4) | 125.243(5) | 94.515(3) | 94.352(5) | 94.052(8) |
| $V, Å^3$ | 6608.6(5) | 6640.8(4) | 10030.4(11) | 4630.6(3) | 4615.6(4) | 4498.5(6) |
| Z | 4 | 4 | 8 | 4 | 4 | 4 |
| ρ(bbiч.), г cm ⁻³ | 1.649 | 1.644 | 1.5381 | 1.5412 | 1.551 | 1.510 |
| μ, мм ⁻¹ | 1.398 | 1.476 | 1.086 | 1.163 | 1.236 | 1.411 |
| Размер кристалла, мм | $0.43 \times 0.31 \times 0.26$ | $0.45 \times 0.37 \times 0.29$ | $0.35 \times 0.30 \times 0.25$ | $0.48 \times 0.39 \times 0.26$ | $0.42 \times 0.33 \times 0.25$ | $0.43 \times 0.36 \times 0.29$ |
| $	heta_{ m min}-	heta_{ m max}$, град | 3.42 - 30.92 | 3.42 - 30.89 | 3.52-26.37 | 3.49 - 30.87 | 3.49 - 30.93 | 3.53-27.10 |
| F(000) | 3264 | 3272 | 4675.3662 | 2161.5076 | 2164 | 2080 |
| $R_{ m int}$ | 0.0530 | 0.0631 | 0.0792 | 0.0486 | 0.0447 | 0.0627 |
| Интервалы индексов отра- | $-17 \le h \le 17$ | $-18 \le h \le 19$ | $-49 \le h \le 49$ | $-22 \le h \le 23$ | $-23 \le h \le 20$ | $-21 \le h \le 21$ |
| жений | $-24 \le k \le 29$ | $-30 \le k \le 29$ | $-15 \le k \le 15$ | $-17 \le k \le 15$ | $-17 \le k \le 16$ | $-9 \le k \le 15$ |
| | $-32 \le l \le 34$ | $-33 \le l \le 31$ | $-30 \le l \le 30$ | $-31 \le l \le 18$ | $-30 \le l \le 31$ | $-28 \le l \le 28$ |
| Измерено отражений | 44263 | 44623 | 30223 | 32354 | 32059 | 27912 |
| Независимых отражений | 17871 | 17 557 | 10230 | 12 560 | 12417 | 9802 |
| Число отражений | 10014 | 9717 | 6882 | 7481 | 7945 | 5614 |
| $c I > 2\sigma(I)$ | | | | | | |
| GOOF | 1.012 | 1.002 | 1.019292 | 1.085404 | 1.027 | 1.008 |
| <i>R</i> -факторы | $R_1 = 0.0603$ | $R_1 = 0.0594$ | $R_1 = 0.0510$ | $R_1 = 0.0666$ | $R_1 = 0.00578$ | $R_1 = 0.0558$ |
| πο $F^2 > 2 \sigma(F^2)$ | $wR_2 = 0.1429$ | $wR_2 = 0.1360$ | | | $wR_2 = 0.1579$ | $wR_2 = 0.1112$ |
| <i>R</i> -факторы по всем | $R_1 = 0.1194$ | $R_1 = 0.1185$ | $R_1 = 0.0834$ | $R_1 = 0.1132$ | $R_1 = 0.0987$ | $R_1 = 0.1216$ |
| отражениям | $wR_2 = 0.1925$ | $wR_2 = 0.1917$ | $wR_2 = 0.1368$ | $wR_2 = 0.2471$ | $wR_2 = 0.2089$ | $wR_2 = 0.1439$ |
| Остаточная электронная | 1.305/-1.734 | 1.531/-1.854 | 0.964225/-1.172986 | 1.459 / -1.925 | 1.069/-1.790 | 0.738/-0.508 |
| плотность (max/min), $e/Å^3$ | | | | | | |

№ 4

2021

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЙ β-ДИКЕТОНАТ

249

|)кончание |
|-----------|
| \cup |
| Ϊ. |
| блица |

| Параметр | | | Значение | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| drawndnir | IVa | IVc | IVf | $IV_{\mathcal{B}}$ | ЧЛI |
| Брутто-формула | $C_{33}H_{44}F_{12}O_{17}LiSm$ | $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiGd$ | $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiHo$ | $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiEr$ | $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiYb$ |
| М | 1097.97 | 1104.87 | 1112.55 | 1114.88 | 1120.66 |
| Температура, К | | | 295(2) | | |
| Сингония | | | Моноклинная | | |
| Пр. гр. | | | Pn | | |
| Параметры ячейки: | | | | | |
| $a, m \AA$ | 12.3045(4) | 12.2645(5) | 12.3093(4) | 12.3233(7) | 12.2414(5) |
| $b, m \AA$ | 12.2281(3) | 12.2046(6) | 12.1904(3) | 12.2192(6) | 12.1590(4) |
| $c, m \AA$ | 15.9129(5) | 15.8864(7) | 15.8189(4) | 15.8767(9) | 15.8128(4) |
| 3 , град | 94.840(3) | 94.702(4) | 94.475(3) | 94.374(5) | 94.475(3) |
| $V, Å^3$ | 2385.72(12) | 2369.93(18) | 2366.47(12) | 2383.8(2) | 2346.45(13) |
| Ζ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ρ(выч.), г см ⁻³ | 1.528 | 1.548 | 1.561 | 1.553 | 1.586 |
| μ, мм ⁻¹ | 1.340 | 1.509 | 1.782 | 1.869 | 2.104 |
| Размер кристалла, мм | $0.44 \times 0.38 \times 0.27$ | $0.35 \times 0.30 \times 0.25$ | $0.44 \times 0.38 \times 0.31$ | $0.44 \times 0.39 \times 0.31$ | $0.41 \times 0.36 \times 0.32$ |
| $\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град | 3.571 - 30.803 | 2.11 - 30.90 | 2.58 - 29.44 | 2.58 - 29.44 | 3.599 - 30.903 |
| F(000) | 1102 | 1106 | 1112 | 1114 | 1118 |
| $R_{ m int}$ | 0.0418 | 0.0254 | 0.0387 | 0.0456 | 0.0403 |
| Интервалы индексов | $-17 \le h \le 16$ | $-17 \le h \le 14$ | $-16 \le h \le 15$ | $-17 \le h \le 16$ | $-17 \le h \le 17$ |
| отражений | $-17 \le k \le 17$ | $-8 \le k \le 17$ | $-16 \le k \le 16$ | $-17 \le k \le 9$ | $-16 \le k \le 17$ |
| | $-22 \le l \le 20$ | $-18 \le l \le 21$ | $-21 \le l \le 21$ | $-21 \le l \le 21$ | $-13 \le l \le 22$ |
| Измерено отражений | 31117 | 12931 | 28710 | 15810 | 19345 |
| Независимых отражений | 11804 | 8011 | 10471 | 9220 | 7970 |
| Число отражений с 1 > Эст D | 9522 | 6991 | 9621 | 7020 | 6329 |
| | 1 075 | 1 00 4 | 1 010 | 1 020 | 1 0.42 |
| GUOF | 020.1 | 1.004 | 1.010 | 000.1 | 0.40 |
| <i>R</i> -факторы | $R_1 = 0.0475$ | $R_1 = 0.0385$ | $R_1 = 0.0336$ | $R_1 = 0.0539$ | $R_1 = 0.0467$ |
| no $F^2 > 2\sigma(F^2)$ | $wR_2 = 0.1254$ | $wR_2 = 0.0960$ | $wR_2 = 0.0882$ | $wR_2 = 0.1372$ | $wR_2 = 0.1242$ |
| <i>R</i> -факторы по всем | $R_1 = 0.0661$ | $R_{1} = 0.0479$ | $R_1 = 0.0385$ | $R_1 = 0.0780$ | $R_1 = 0.0651$ |
| отражениям | $wR_2 = 0.1585$ | $wR_2 = 0.0960$ | $wR_2 = 0.0951$ | $wR_2 = 0.1742$ | $wR_2 = 0.1572$ |
| Остаточная электронная | 1.193/-1.546 | 0.816/-0.722 | 1.509/-0.935 | 1.646/-2.414 | 1.315/-1.558 |
| плотность (max/min), $e/Å^3$ | | | | | |

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

Таблица 2. Основные геометрические характеристики серии гетерометаллических Ln-Li дикетонатов

| Состав комплекса | | Расстоя | ание, Å | | Геометия II nO 1* | Питепатира |
|---|--|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|
| | Ln-O | $Ln-\mu_2-O$ | Ln…Ln | Ln…Li* | | |
| [(LaL ₃) ₂] (I <i>a</i>) | 2.421–2.800 | 2.561-2.759 | 3.807 10.039 | | JSPC-10 | |
| [(CeL ₃) ₂] (1 <i>b</i>) | 2.417–2.804 | 2.547-2.725 | 3.785 10.104 | | JSPC-10 | |
| $[(LiPrL_3)(LiL)(NO_3)(H_2O)_2]$ (II) | 2.438–2.468 | 2.497–2.709 | 10.219 | 3.570 3.639 | JSPC-10 | |
| $[(PrL_3)(LiL)(H_2O)]$ (IIIa) | 2.399–2.559 | 2.419–2.457 | 9.610 | 3.564 | TDD-8 | |
| [(NdL ₃)(LiL)(H ₂ O)] (IIIb) | 2.392-2.554 | 2.404 - 2.448 | 9.618 | 3.536 | TDD-8 | |
| [(YL ₃)(LiL)(H ₂ O)] (III <i>c</i>) | 2.302-2.480 | 2.305-2.376 | 9.630 | 3.469 | TDD-8 | |
| [(SmL ₃)(LiL)(MeOH)] (IVa) | 2.351-2.556 | 2.384–2.443 | 10.557 | 3.505 | TDD-8 | |
| [(EuL ₃)(LiL)(MeOH)] | 2.334–2.533 | 2.362-2.426 | 10.527 | 3.498 | TDD-8 | 25 |
| [(EuL ₃)(LiL)(H ₂ O)] | 2.346–2.523 | 2.361–2.412 | 9.613 | 3.508 | TDD-8 | 25 |
| $[LiEuL_4(H_2O)](CH_3CN)$ | 2.352-2.389 | 2.420–2.461 | 9.560 | 3.568 | BTPR-8 | 26 |
| [(GdL ₃)(LiL)(MeOH)] (IVc) | 2.322-2.529 | 2.361–2.411 | 10.564 | 3.479 | TDD-8 | |
| [(TbL ₃)(LiL)(MeOH)] | 2.306–2.505 | 2.350 - 2.404 | 10.552 | 3.471 | TDD-8 | 25 |
| [(TbL ₃)(LiL)(H ₂ O)] | 2.320-2.503 | 2.330–2.389 | 9.923 | 3.494 | TDD-8 | 25 |
| $[LiTbL_4(H_2O)](CH_3CN)$ | 2.344 - 2.368 | 2.398 - 2.448 | 9.545 | 3.535 | BTPR-8 | 26 |
| [(DyL ₃)(LiL)(MeOH)] | 2.298 - 2.504 | 2.340 - 2.395 | 10.615 | 3.452 | TDD-8 | 25 |
| [(DyL ₃)(LiL)(H ₂ O)] | 2.311–2.496 | 2.321–2.383 | 9.633 | 3.482 | TDD-8 | 25 |
| [(HoL ₃)(LiL)(MeOH)] (IVf) | 2.289–2.489 | 2.322-2.381 | 10.597 | 3.455 | TDD-8 | |
| [(ErL ₃)(LiL)(MeOH)] (IVg) | 2.298–2.501 | 2.300–2.355 | 10.643 | 3.457 | TDD-8 | |
| [(YbL ₃)(LiL)(MeOH)] (IVh) | 2.270–2.476 | 2.260-2.350 | 10.591 | 3.439 | TDD-8 | |
| * Согласно расчетным данным, пол нальная призма; SAPR-8 – квадрати | іученным в программє ная антипризма). | SHAPE (JSPC-10 – k | слинокорона; TDD-8 - | - тригональный додеі | каэдр; ВТРR-8 – дважди | ы наращенная триго- |

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021



Рис. 1. Молекулярное строение комплексов Ia (Ln = La) и Ib (Ln = Ce) (атомы водорода не показаны) (a); организация биметаллического остова с участием двух дикетонат-анионов с мостиковыми атомами кислорода (б); два дикетоната, не участвующих в дополнительной координации (в).

подавляющим большинством используемых лантанидов образуются гетероядерные комплексы IVa-IVh с молекулой MeOH в качестве солиганда, и только в комплексе IIIb иона Nd(III), имеющего соизмеримый ионный радиус с ионом Pr(III), в состав входит молекула воды. Из ряда редкоземельных металлов (**P3M**) хлорид иттрия(III) дает комплекс [(YL₃)(LiL)(H₂O)] (III*c*) аналогично основному ряду лантанидов от празеодима до иттербия.

Во всех синтезированных комплексах с ионами РЗМ наблюдается образование Ln(III) *трис*дикетонатного фрагмента. Дальнейшее насыщение координационных возможностей иона металла зависит от его радиуса.

В случае комплексов Ia и Ib (лантана(III) и церия(III)), имеющих самые большие ионные радиусы среди трехвалентных ионов РЗМ, два *трис*дикетонатных фрагмента образуют нейтральную биядерную структуру Ia, Ib без включения дополнительных солигандов (рис. 1а). По данным РСА, атомы кислорода метоксизаместителя и карбонильной группы, смежной с ацетальным фрагментом лиганда (тип координации В, схема 1б), выступают в качестве мостиковых гетероатомов между двумя ионами Ln(III) (рис. 1б). В каждом трис-дикетонатном фрагменте одна из молекул лиганда образует шестичленный металлоцикл посредством моды А (рис. 1в). В отличие от биядерных комплексов [Ln(Dpm)₃]₂, полученных на основе дипивалоилметана с семикоординированными ионами лантанидов [21, 39, 40], в соединениях Ia, Ib координационное окружение ионов 4f-металла включает десять атомов кислорода лигандов. Два полиэдра [LnO₁₀] имеют общую грань из четырех мостиковых атомов кислорода дикетонатов и наиболее близко описываются геометрией клинокороны (табл. 2, рис. 2а). Внутримолекулярное расстояние Ln...Ln составляет 3.8066(4) и 3.7853(4) Å для комплексов Іа и Іb соответственно. Для сравнения аналогичный параметр La...La



Рис. 2. Геометрии координационных полиэдров LnO_x (x = 8, 10) и LiO_5 у гомолептических комплексов состава Ia, Ib (a), триметаллического дикетоната II (b), биядерных соединений IIIa–IIIc, IVa–IVh (b).



Рис. 3. Молекулярная упаковка комплексов Ia, Ib вдоль оси c (атомы водорода не показаны).

для комплекса $[La(Dpm)_3]_2$ равен 4.1028(5) Å [34]. Таким образом, вовлечение дополнительных координационных атомов кислорода метоксигрупп лиганда приводит к уменьшению расстояния между атомами лантанидов. Диапазон длин связей Ln...О в *трис*-дикетонатном фрагменте составляет 2.4214...2.8001 Å, что сопоставимо со значениями, регистрируемыми для связей ланта-

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021



Рис. 4. Молекулярная структура комплекса II (атомы водорода не показаны) (а); организация биядерного Pr-Li фрагмента с участием лигандов из *трис*-дикетонатного фрагмента (б); организация биядерного Pr-Li фрагмента с участием лиганда из *трис*-дикетонатного фрагмента и LiL (в).

нида с мостиковыми атомами кислорода и находящимися в интервале 2.5607...2.7293 Å. В кристаллической упаковке соединений Ia, Ib биметаллические остовы молекул ориентируются вдоль оси a (рис. 3).

Комплекс II имеет более сложное строение по данным PCA. Триметаллическая структура соединения II, содержащая десятикоординированный ион празеодима(III) и два атома лития, образована за счет координации четырех дикетонат-анионов (рис. 4а). Один из лигандов *трис*-дикетонатного фрагмента участвует в хелатировании атома лития исходной молекулы LiL (рис. 4б). Насыщение координационного окружения иона празеодима(III) в II достигается за счет нитрат-аниона, трех дикетонат-анионов (тип координации А, рис. 4в), одной метоксигруппы и мостикового атома кислорода дикарбонильного фрагмента LiL (тип координации В, рис. 4б). Необычная структура комплекса II включает второй ион лития, координация которого также происходит за счет четырех атомов кислорода двух дикетонатных молекул (метоксигрупп и кислорода дикетонатного фрагмента, тип координации В) (рис. 4в). Расстояние между атомом празеодима(III) и атомом лития LiL составляет 3.5704(137) Å (рис. 4б), большее значение (3.6388(173) Å) достигается для второй пары Pr(III)-Li(I) (рис. 4в). Два иона лития в комплексе II дополнительно координируются молекулами воды. Геометрия координационного полиэдра во-



Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса II вдоль оси с (атомы водорода не показаны).

круг иона празеодима(III) схожа с найденной для комплексов Ia, Ib и соответствует клинокороне (табл. 2, рис. 2б). В кристаллической упаковке соединения II триметаллические остовы молекул ориентируются вдоль оси c (рис. 5).

По данным РСА, биядерные гетерометаллические комплексы [(LnL₃)(LiL)(solv)] (III*a*-III*c*, IVa-IVh) — нейтральные β -дикетонаты и кристаллизуются в пространственных группах P2₁/с и *Рп* моноклинной системы соответственно (табл. 1: рис. 6). В случае соединений на основе празеодима(III), неодима(III) и иттрия(III) наиболее подходящим растворителем для кристаллизации оказался этанол. В ряду от Sm(III) до Yb(III) успешный рост кристаллов IVa-IVh наблюдался при использовании метанола. В комплексах III*a*-III*c*. IVa-IVh атом Ln(III) восьмикоординирован за счет кислородов трех дикетонат-анионов (тип координации А), а также за счет метоксигруппы и мостикового атома кислорода дикетоната лития (тип координации В) (аналогично рис. 4б). Атом лития достраивает свое координационное окружение до [LiO₅] за счет атомов кислорода двух дикетонатов (тип координации А и В), а также молекулы растворителя. Для соединений Ша-Шс в качестве солиганда при атоме лития выступает молекула воды, в случае соединений IVa-IVh метанол.

Комплексы IIIa—IIIc и IVa—IVh имеют схожую геометрию полиэдра [LnO₈], соответствующую тригональному додекаэдру (табл. 2, рис. 2в). Однако эти два типа комплексов отличаются между собой расположением дикетонат-анионов, формирующих координационное окружение [LnO₈].

В случае продуктов III*a*-III*c* атомы кислорода (O(5), O(10), O(15)) дикарбонильного фрагмента, смежные с трифторметильным заместителем лигандов, располагаются в вершинах двух соседних ребер [LnO₈] (рис. 7а). В отличие от этого у соединений IVa-IVh схожие атомы кислорода (O(4), O(8), O(13)) занимают одну из граней полиэдра, а три молекулы лиганда из Ln(III) mpuc-дикетонатного фрагмента находятся в иис-положении по отношению друг к другу (рис. 7б). Имея различные по природе заместители в дикарбонильном фрагменте лиганда, их расположение вокруг иона лантанида влияет на кристаллическое поле металла и приводит к изменениям физико-химических свойств комплексов. В подтверждение этого значения времени жизни послесвечения для [(LnL₃)(LiL)(MeOH)] превосходило соответствующие комплексы [(LnL₃)(LiL)(H₂O)] (Eu(III), Tb(III), Dy(III) [25].

Соединения IIIa–IIIc и IVa–IVh имеют различную кристаллическую упаковку (рис. 8). Молекула воды в комплексах IIIa–IIIc участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей, что приводит к сближению [LiO₅]-полиэдров молекул и формированию зигзагообразных цепочек вдоль оси b (рис. 8). В комплексах IIIa–IIIc наблюдается меньшее межмолекулярное расстояние Ln...Ln по сравнению с IVa–IVh (табл. 2).

Ранее было показано, что исследование лантанидных дикетонатов методом спектроскопии ЯМР ¹⁹F дает важную информацию о составе и структуре комплексов в растворе [23, 41–43]. Ранее для Ln(III) *тетракис*-дикетонатов натрия предполагалось равновесие, в котором участвуют три типа металлосодержащих дикетонатов согласно схеме 3 (уравнение 1) [23, 41, 42]. Другой возможностью является сосуществование в растворе двух изомерных форм тетракис-дикетоната [43].

$$Na[Ln(дикетонат)_4] \xrightarrow{\text{Дейтерорастворитель}} Na(дикетонат) + Ln(дикетонат)_3$$
(1)

$$[(LnL_3)(LiL)] \xrightarrow{\text{ДМСО-d_6}} Li[LnL_4]$$

$$ULa ULb V/b V/d b$$
(2)

Схема 3.

IIIa, IIIb, IVb, IVd-h

Установлено, что для гомолептических биядерных дикетонатов Ia, Ib, содержащих только ионы лантанидов, наблюдаются уширенные синглетные сигналы CF₃-группы в диапазоне $\delta_{\rm F} =$



Рис. 6. Молекулярная структура комплексов IIIa-IIIc (а) и IVa–IVh (б) (атомы водорода не показаны).

= 88 - 89 м.д., которые можно отнести к Ln(III) связанным *трис*-дикетонатным фрагментам. При этом химические сдвиги атомов фтора для этих соединений смещены в слабое поле относительно значения исходного LiL, равного $\delta_{\rm F} = 87.7$ м.д. согласно [30].

Во всех спектрах ЯМР ¹⁹F соединений II-IV присутствует литий дикетонатный фрагмент (LiL) при $\delta_{\rm F} \approx 87.7$ м.д., который в отличие от спектра соли LiL имеет уширенный вид, что свидетельствует о сохранении координации молекулы дикетоната лития с лантанидным фрагментом в растворе. Различие комплексов II-IV заключается в наборе сигналов, соответствующих CF₃-группам дикетонатных остатков, координированных с Ln(III). Примечательно, что спектры ЯМР ¹⁹ F дикетонатов би- и триметаллических дикетонатов Pr(III) II, IIIa различаются набором сигналов атомов фтора и значениями химических сдвигов. В случае соединения II регистрируется фрагмент $[\Pr L_3]$ при $\delta_F \approx 91.9$ м.д., тогда как для Ша наблюдается два сигнала при $\delta_F = 90.5$ и 91.6 м.д., которые можно отнести к трис- и тетракис-формам $[PrL_3]$ и $[PrL_4]$ соответственно, присутствующих в растворе. Аналогично комплексу II в спектрах соединений IIIc, IVa, IVc наблюдается один сигнал соответствующий CF₃-групп, *трис*-формам $[LnL_3]$. Тогда как дикетонаты $[(LnL_3)(LiL)(solv)]$ (IIIa, IIIb, IVb, IVd-IVh) содержат *трис*-форму [LnL₃] и *тетракис*-форму [LnL₄]. Атомы фтора СF₃-групп дикетонатов IIIa-IIIc, IVa-IVc, связанных с ионами от Pr(III) до Gd(III), включая иттрий(III), резонируют в более сильном поле при $\delta_{\rm F} \approx 84-91$ м.д. по сравнению с сигналами группы комплексов Tb(III)-Ho(III) (IVd-IVg), которые регистрируются в более слабом поле и находятся в диапазоне значений $\delta_F \approx 96-120$ м.д. Отметим, что атомы фтора комплекса IVc, отвечающие CF₃-группе лиганда, координирующегося с ионом гадолиния(III), дают уширенный сигнал в несколько м.д. На основании полученных данных можно сделать вывод о равновесии двух



Рис. 7. Расположение лигандов в *трис*-дикетонатном фрагменте комплексов III (а) и IV (б).

форм большинства литий-лантанидных комплексов III, IV (схема 3, уравнение 2).

Масс-спектры всех комплексов имеют сложный характер и представлены несколькими ионными кортежами в виде катионов, где помимо обычных протонированных, аммониевых, натриевых и калиевых форм важное место занимает β -дикетонат лития (C₈H₁₀F₃LiO₄). Последний присутствует в масс-спектрах всех соединений собственными кортежами катионов в области низких масс [nM + Kat]⁺ (n = 1-4), из которых наиболее интенсивен ион лития +241.0846 Да, а также наблюдается во всем масс-спектре в виде разницы масс между различными пиками в 234.069 Да. В масс-спектрах можно выделить два типа кортежей наблюдаемых ионов: [LnL₄]⁺ и

 $[LnL_3]_2^+$, которые дополнительно сопровождаются ионами, соответствующими потере либо присоединению лиганда и необходимым изменением количества протонов. Например, $[LnL_3]^+$ и $[(LnL_3)_2 + L]^+$ и $[(LaL_3)_2 - L]^+$. Можно также отметить ионы, полученные как результат потери молекул метанола. Наличие частиц NO₃ или молекул воды и метанола в составе комплексов II— IV на общий вид масс-спектров, которые записывают для растворов в метаноле, не влияет.

Для соединений I сигналы ионов второго типа $[LnL_3]_2^+$ слабые или отсутствуют. Масс-спектры соединений II—IV качественно похожи, при этом ионы второго типа могут быть как интенсивными, так и умеренно выраженными. Для празеодима получены два типа комплексов: соединения II

и III*a*. Масс-спектр соединения III*a* (с меньшим стехиометрическим количеством лития), содержит существенно больше интенсивных пиков, но включает в себя все интенсивные пики массспектра соединения II.

Следует также заметить, что в силу недостаточной разрешающей способности использованного масс-спектрометра (до 40000) для ряда соединений не достигается полное разрешение пиков в требуемой области. Это происходит вследствие того, что ряд полиизотопных элементов, например гадолиний или иттербий, имеют широкое распределение по массам изотопов, а также из-за большого количества лития в образце. В результате масс-спектрометр фиксирует не индивидуальные моноизотопные ионы, а сигнал-суперпозицию наложений нескольких разноизотопных ионов, отличающихся по массе от моноизотопных на 0.1-1.0 мДа в зависимости от атома металла. Поэтому экспериментально полученные значения масс ионов (рис. 9а) сравнивали не со значением масс моноизотопных ионов, а с расчетными значениями, полученными в результате симуляционных расчетов при заданном приборном разрешении (рис. 9б).

В данной работе показано, что результатом взаимодействия функционализированного CF_3 β-дикетоната лития с солями трехвалентных редкоземельных металлов в среде метанола являются гомо- и гетероядерные лантанидные β-дикетонаты в зависимости от радиуса иона металла. Для лантана и церия выделены гомолептические комплексы [LnL₃] (I*a*, I*b*), содержащие два иона переходного металла. В случае празеодима выделены два типа комплексов II и IIIa, что определяется



Рис. 8. Кристаллическая упаковка комплексов III (а) и IV (б) вдоль оси *с* (атомы водорода не показаны).

природой аниона соли. В комплексах Ia, Ib и II ионы лантанидов десятикоординированны, тогда как для бигетероядерных $[(LnL_3)(LiL)(solv)]$ (IIIa–IIIc, IVa–IVh) — восьмикоординированы. На основании рентгеноструктурных данных установлено, что наличие ацетальной группы в структуре лиганда определяет координацию лиганда с ионами лития и редкоземельных металлов и способствует формированию дискретных структур би(три)металлических комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ и физико-химические исследования комплексов проводили с использо-



Рис. 9. Вид экспериментального масс-спектра IV*h* (разрешение $R \approx 17000$) (а), симуляция масс-спектра соединения IV*h* с расчетной (при разрешении $R \approx 17000$) и ожидаемой ($R \approx 100000$) массой молекулярного иона (б).

ванием оборудования Центра коллективного пользования "Спектроскопия и анализ органических соединений" на базе Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00242).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Brock A.J., Clegg J.K., Li F., Lindoy L.F. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 375. P. 106.
- Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 1099.
- Condorelli G.G., Malandrino G., Fragala I.L. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 1931.
- 4. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
- Kudyakova Y.S., Bazhin D.N., Burgart Y.V., Saloutin V.I. // Mendeleev Comm. 2016. V. 26. P. 54.
- Пугачев Д.Е., Кострюкова Т.С., Ивановская Н.Г. Лямин А.И. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. С. 779 (Pugachyov D.E., Kostryukova T.S., Ivanovskaya N.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. P. 965).
- 7. *Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A., Taydakov I.V. et al.* // J. Lumin. 2018. V. 203. P. 546.
- Метлин М.Т., Амброзевич С.С., Красносельский А.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. Т. 65. С. 1784

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 47 № 4 2021

(*Metlin M.T., Ambrozevich S.A., Krasnosel'sky S.S. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1784).

 Тайдаков И.В., Аветисов Р.И., Дацкевич Н.П. // Коорд. химия. 2019. Т. 45. С. 763 (*Taydakov I.V., Avetisov R.I., Datskevich N.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. P. 883).

https://doi.org/10.1134/S0132344X1910077

- Bukvetskii B.V., Mirochnik A., Zhikhareva P.A. // Luminescence. 2017. V. 27. P. 773.
- 11. Bukvetskii B.V., Shishov A., Mirochnik A.G. // Luminescence. 2016. V. 31. P. 1329.
- Фокин С.В., Овчаренко В.И., Романенко Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. Т. 60 С. 798 (Fokin S.V., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 816).
- Стариков А.Г., Цатурян А.А., Старикова А.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 1182 (Starikov A.G., Tsaturyan A.A., Starikova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 1182).
- Артюхова Н.А., Романенко Г.В., Летягин Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 68. С. 732 (Artiukhova N.A., Romanenko G.V., Letyagin G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 732).
- Кузнецова О.В., Фурсова Е.Н., Летяеин Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. С. 1202 (Kuznetsova O.V., Fursova E.Yu., Letyagin G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 1202).
- Кузнецова О.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 451 (Kuznetsova O.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 521). https://doi.org/10.31857/S0132344X20070038

- 17. Zhang T., Pan J., Duan J. et al. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 5778.
- Urkasym kyzy S., Krisyuk V.V., Turgambaeva A.E. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1635.
- 19. *Peddagopu N., Rossi P., Bonaccorso C. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 1002.
- Turgambaeva A.E., Krisyuk V.V., Baidina I.A. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1530.
- Urkasym kyzy S., Shen H., Mosyagina S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 433.
- 22. Lieberman C.M., Filatov A.S., Wei Z. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 2835.
- 23. *Barry M.C., Wei Z., He T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 8883.
- Wei Z., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 813.
- Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Bogomyakov A.S. et al. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 40.
- 26. Кудякова Ю.С., Слепухин П.А., Валова М.С. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. С. 485 (Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 48). https://doi.org/10.31857/S0132344X20070026
- 27. Kudyakova Y.S., Slepukhin P.A., Valova M.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 523.
- 28. Krisyuk V.V., Urkasym Kyzy S., Rybalova T.V. et al. // J. Coord. Chem. 2018. V. 71. P. 2194.
- Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Saloutin V.I. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 68. P. 497.

- 30. *Bazhin D.N., Chizhov D.L., Röschenthaler G.-V. et al. //* Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 5714.
- 31. Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Röschenthaler G.-V. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 6306.
- Kudyakova Y.S., Onoprienko A.Y., Slepukhin P.A. et al. // Chem. Heterocycl. Comp. 2019. V. 55. P. 517.
- 33. Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Onoprienko A.Y. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. P. 1324.
- Bazhin D.N., Kudyakova Yu.S., Slepukhin P.A. et al. // Mend. Commun. 2018. V. 28. P. 202.
- 35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- 36. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- 37. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
- Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Barcelona, 2013.
- YuiKhan L., Mosyagina S.A., Stabnikov P.A. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 843.
- 40. *Shen H., Berezin A.S., Antonova O.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 676.
- 41. *Lin Y., Zou F., Wan S. et al.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 6696.
- 42. *Di Pietro S., Di Bari L. //* Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 12007.
- 43. Monteiro B., Outis M., Cruz H., Leal J.P. // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 850.