

УДК 541.49:546.47/.49

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ $[Cd_2L_2(O_2CR)_4]$

© 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 – $[Cd_2L_2(\mu_2-(Piv)_4)]$ (L = 2,3-циклододеценопиридин (Cдру)) и $[Cd_2(L)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$ (L = 1,10-фенантролин, PfAc = пентафторфенилацетатный анион). Для каждого из указанных биядерных комплексов состава $[Cd_2L_2(Piv)_4]$ с 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 3d-металлов имеет много общего. Одинаковые монодентатные и хелатирующие производные пиридина часто формируют в случае 3d-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 = α-замещенный пиридин, O₂CR = анион монокарбоновой кислоты) со структурой “китайского фонарика” с четырьмя мостиковыми карбоксилатными анионами [1–7]. Хелатирующие производные пиридина (2,2'-бипиридин (Bipy)), 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 3d-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 3d-металлов, ионы кадмия способны формировать с хелатиру-

ющими лигандами комплексы обоих (двух- [13–17] и тетрамоостиковые соединения [10, 18, 19]) структурных типов.

Такая структурная вариативность в случае комплексов кадмия, по-видимому, может свидетельствовать о легкости изомеризации двухмостиковой структуры $[M_2L_2(\mu_2-(O_2CR)_2(\kappa^O, \kappa^{O'}-(O_2CR)_2))]$ в тетрамоостиковую $[M_2L_2(\mu_2-(O_2CR)_4)]$ 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 *Вир*, 2,3-циклодоценопиридином (**Сдп**), 2,4-лутидином (**Лут**) и пентафторфенилацетатного комплекса с *Phen* посредством проведения расчетов методом теории функционала плотности (DFT). Для комплексов со структурой “китайского фонарика” ($[M_2L_2(\mu_2-(O_2CR)_4)]$) рассчитана структура гипотетического биядерного изомера такого же состава, но с двумя мостиковыми карбоксилатными анионами ($[M_2L_2(\mu_2-(O_2CR)_2-(\kappa^O, \kappa^{O'}-(O_2CR)_2)]$), 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%), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%, Acros organics), КОН (“ч. д. а.”), *HPfAc* (99%, Sigma-Aldrich), 1,10-фенантролин моногидрат (*Phen* · H_2O , 99%, Alfa Aesar). *KPfAc* 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 (НПВО) в интервале частот 4000–400 cm^{-1} . Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$. К раствору $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.100 г, 0.325 ммоль) в 15 мл *EtOH* приливали раствор *KPfAc* (0.175 г, 0.649 ммоль) в 10 мл *EtOH* и 10 мл *MeCN*. Реакционную смесь перемешивали при нагревании ($T = 70^\circ C$) в течение 20 мин. Образовавшийся белый осадок KNO_3 отфильтровывали, к фильтрату прибавляли *Phen*

(0.059 г, 0.325 ммоль) и перемешивали при $70^\circ C$ в течение 25 мин, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при медленном испарении растворителя в течение 5 сут. Выпавшие бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом ($5^\circ C$) и сушили на воздухе. Выход 0.166 г (68.9% в расчете на $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$).

Найдено, %: C 45.4; H 1.7; N 3.6.

Для $C_{56}H_{24}N_4O_8F_{20}Cd_2$

вычислено, %: C 45.3; H 1.6; N 3.8.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-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.

PCA монокристалла соединения $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PfAc))_4]$ выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, 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 генерируются 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 $T = 296(2) \text{ K}$: $C_{56}H_{24}N_4O_8F_{20}Cd_2$, $M_w = 1485.59 \text{ г/моль}$, ромбические бесцветные кристаллы, $0.37 \times 0.24 \times 0.17 \text{ мм}$, пр. гр. $C2/c$, $a = 28.219(9)$, $b = 9.712(3)$, $c = 21.727(8) \text{ \AA}$, $\beta = 112.37(2)^\circ$, $V = 5507(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1.792 \text{ г см}^{-3}$, $\mu = 0.900 \text{ мм}^{-1}$, $1.73^\circ \leq \theta \leq 25.00^\circ$, сегмент сферы $-0 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 23$, $-26 \leq l \leq 14$, 26994 измеренных рефлексов, 5386 независимых рефлексов, 4581 отражений с $I > 2.0\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.1299$, $GOOF = 1.027$, $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0483$, $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.1107$, $R_1(\text{все данные}) = 0.0573$, $wR_2(\text{все данные}) = 0.1212$, $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, $e \text{ \AA}^{-3} = -1.750/1.398$.

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 симметричных ограничений с использованием метода DFT. Высокая стереохимическая жесткость 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 остоновый потенциал на атомах кадмия. Для моделирования эффектов упаковки использовали различные схемы учета дисперсионных взаимодействий: дальнедействующие 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 α -замещенными пиридинами образуются биядерные комплексы со структурой “китайского фонарика” $[M_2L_2(\mu_2-(Piv))_4]$ (Piv = анион пивалиновой кислоты, L = α -замещенный пиридин) [1–4, 22, 34–39], аналогичные комплексы формирует медь(II), для которой характерны 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. 1а, 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 $[Cd_2(2,4-Lut)_2(Piv)_4]$, $[Cd_2(Phen)_2(Piv)_4]$ и $[Cd_2(Cdpy)_2(\mu_2-(Piv))_4]$, недостаточно корректно, поскольку они имеют разное строение. Ранее мы сообщали о синтезе и исследовании строения биядерных пивалатных комплексов Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с Cdpy [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 $Viру$ и Phen имеют ожидаемую двухмостиковую структуру [21, 48]. Отличие строения этих координационных соединений от комплексов с 2,4-лутидином и фенантридином заключается в том, что они содержат хелатно-связанную молекулу N-донорного основания в качестве апикального лиганда $[Cd_2(Viру)_2(\mu_2-(Piv))_2(\kappa^O, \kappa^O-(Piv))_2]$ (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. 2б). 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 $Viру$ и анионами монокарбоновых кислот [18, 49], характеризующихся тетрамо-стиковой 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.

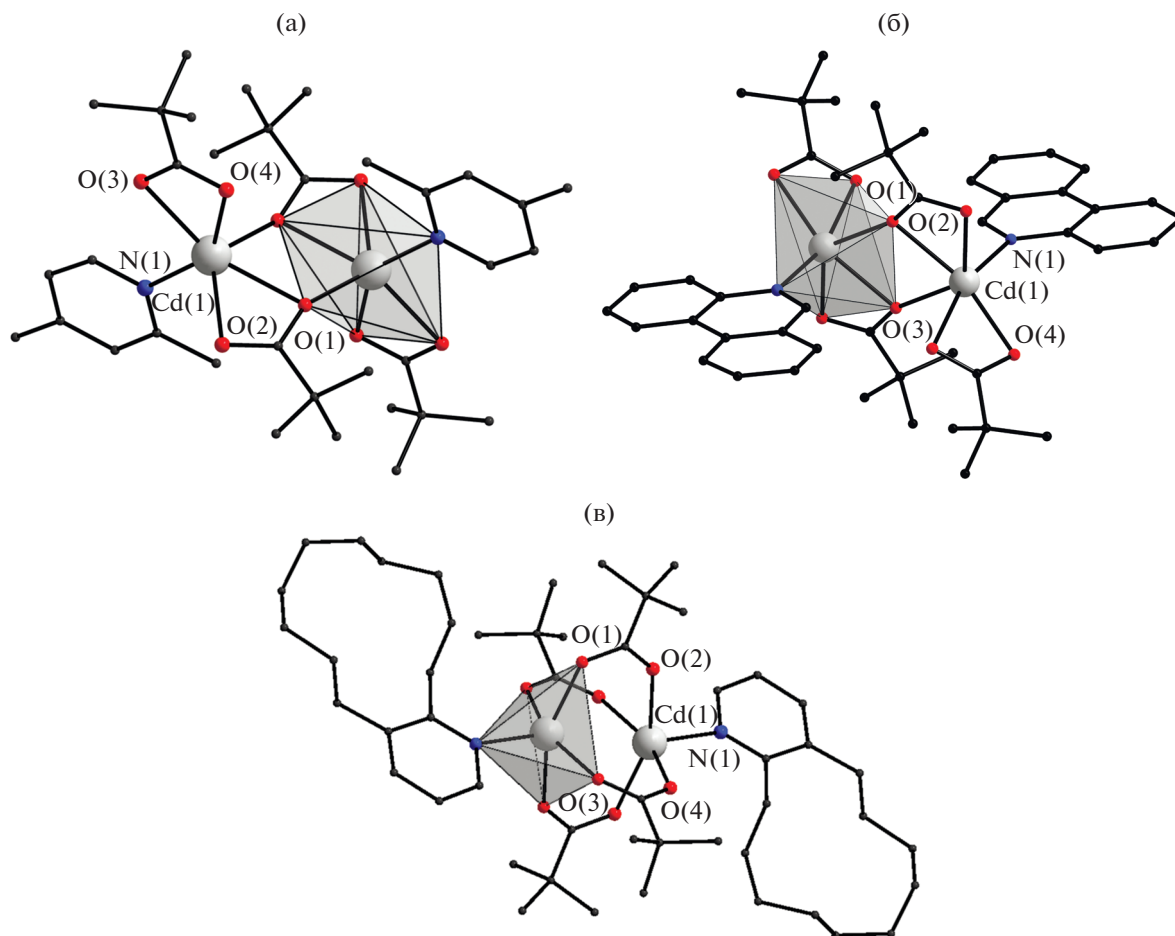


Рис. 1. Строение комплексов $[Cd_2(2,4\text{-Lut})_2(\text{Piv})_4]$ (а), $[Cd_2(\text{Phen})_2(\text{Piv})_4]$ (б) и $[Cd_2(\text{Cdpy})_2(\mu_2\text{-Piv})_4]$ (в). Атомы водорода не показаны.

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 *V3LYP* без учета дисперсионных взаимодействий позволили найти изомеры с биядерным двухмостиковым и тетраместиковым фрагментами (рис. 3). Оптимизация геометрии, наблюдаемой в кристалле структуры с двумя хелатно-мостиковыми фрагментами, привела к двухмостиковому изомеру. Включение в расчетную схему дальнедействующих дисперсионных взаимодействий (*SAM-V3LYP*) позволило найти третий изомер, который оказался ниже по энер-

гии структуры с двухмостиковым фрагментом на 0.4 ккал/моль. Последующие вычисления, включающие дисперсионную поправку Гримме *D3BJ* и ее комбинацию с *SAM-V3LYP*, 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 *V3LYP* и *SAM-V3LYP* показало отсутствие стационарных точек, соответствующих хелатно-мостиковой структуре, полученной в результате *PCA* (рис. 4), оптимизация

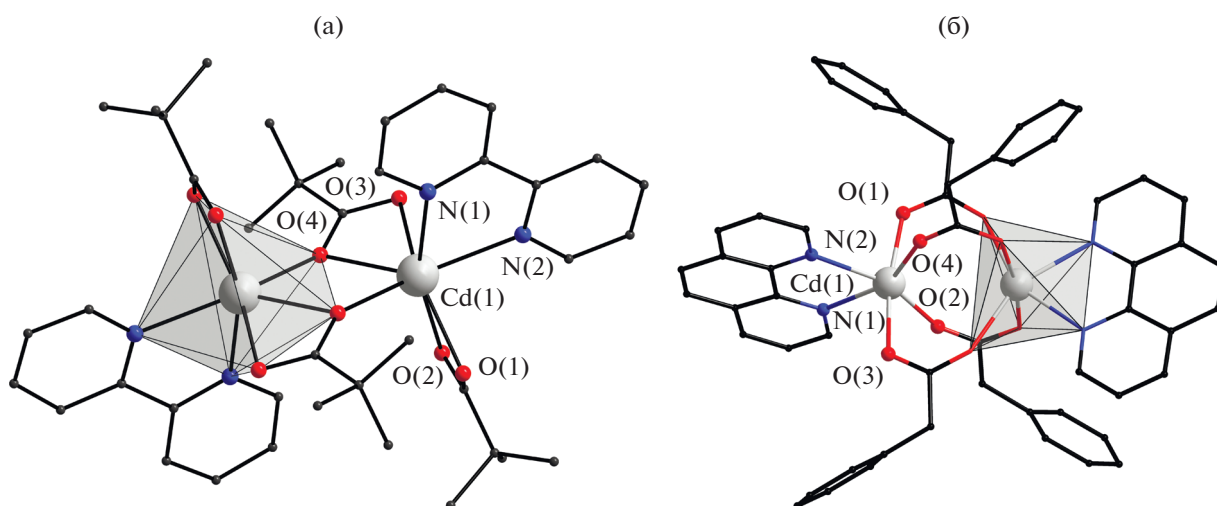


Рис. 2. Строение комплексов $[Cd_2(Bipy)_2(\mu_2-(Piv)_2(\kappa^O, \kappa^O-(Piv)_2)]$ (а) и $[Cd_2(Phen)_2(\mu_2-(PFAc)_4)]$ (б). Атомы водорода и фтора (б) не показаны.

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 Bipy, 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 Cdru 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 O 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 тетрамолекулярное 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 V3LYP и CAM-V3LYP ожидаемо привели к двухмостиковым структурам, а оптимизация в приближении V3LYP/Def2TZVP + GD3 сопровождалась трансформацией исходной (двухмостиковой) геометрии в структуру типа “китайского фонарика”. Одновременное включение двух схем учета дисперсионных взаимодействий (CAM-V3LYP/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 Cdru – затрудненное вращение плоских ароматических заместителей по сравнению с аналогичным движением *тrem*-бутильных групп. Можно предположить, что системы на основе ароматических лигандов (незамещенные,

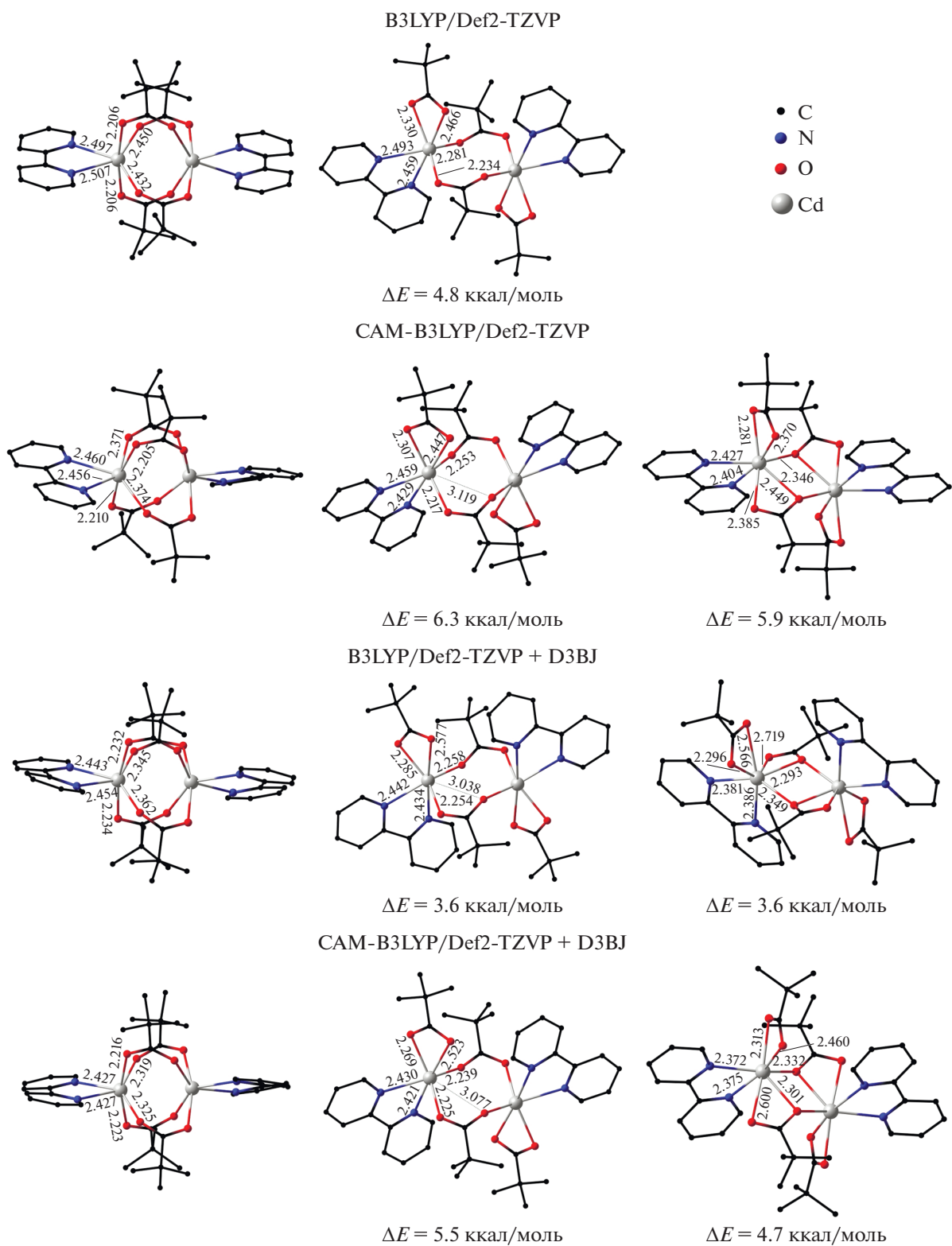


Рис. 3. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплекса $[Cd_2(Bipy)_2(\mu_2-Piv)_2(\kappa^O, \kappa^{O'}-Piv)_2]$, вычисленные с использованием различных приближений. Здесь и на рис. 4–6 атомы водорода не показаны. За ноль принята энергия изомеров, приведенных в левом ряду.

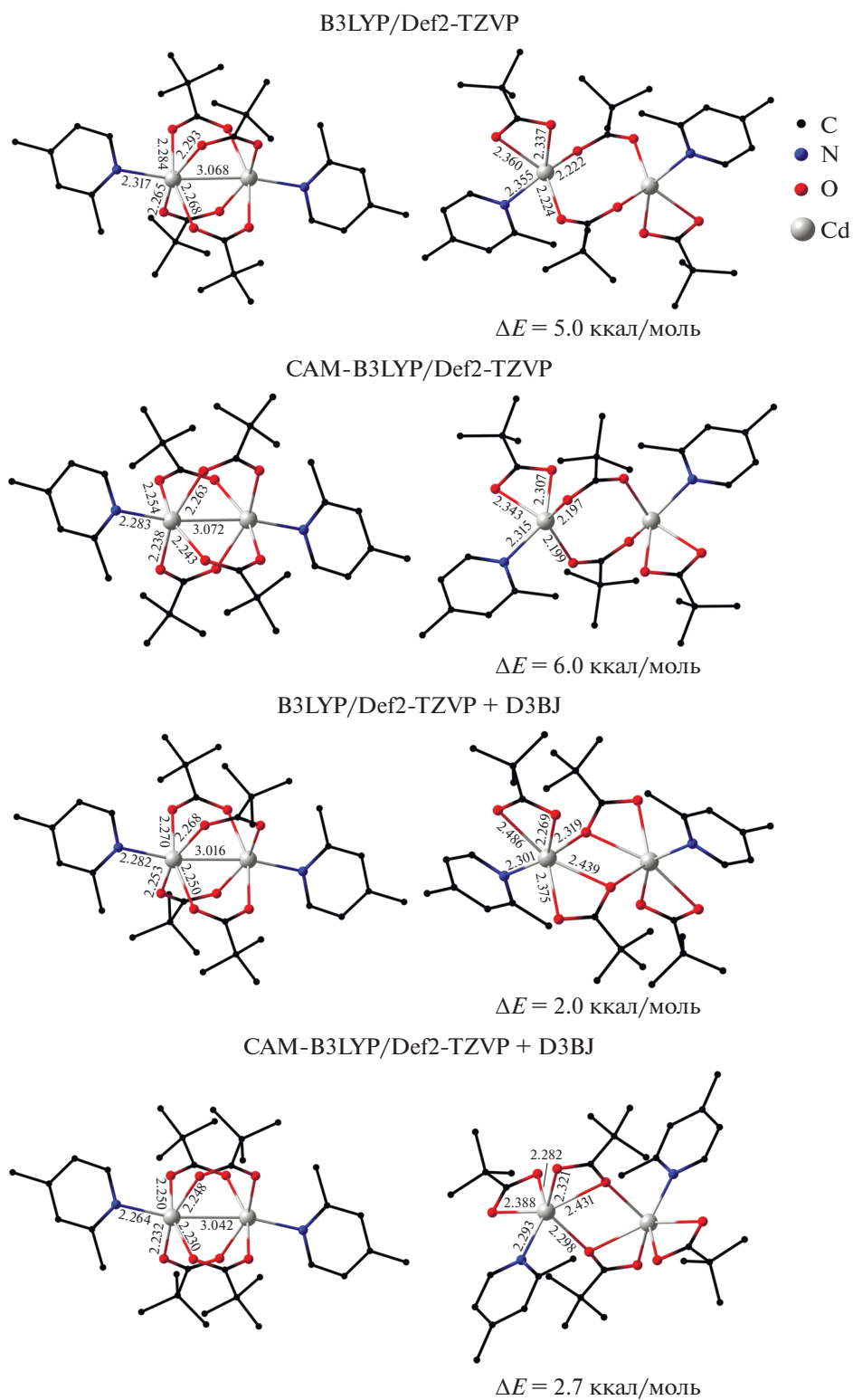


Рис. 4. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплекса $[\text{Cd}_2(2,4\text{-Lut})_2(\text{Piv})_4]$, вычисленные с использованием различных приближений.

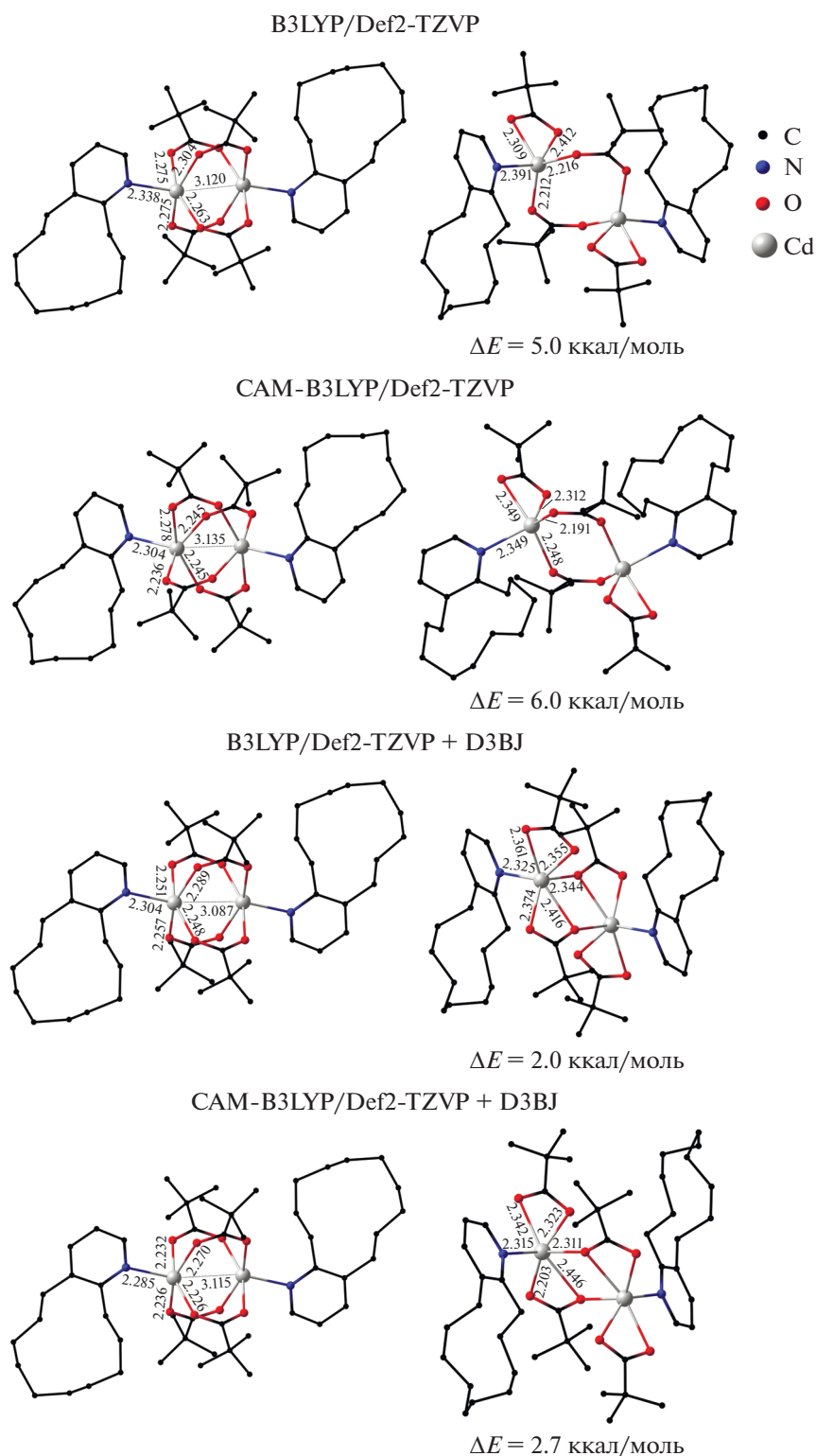


Рис. 5. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплексов $[Cd_2(Cdru)_2(\mu_2-(Piv))_4]$, вычисленные с использованием различных приближений.

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.

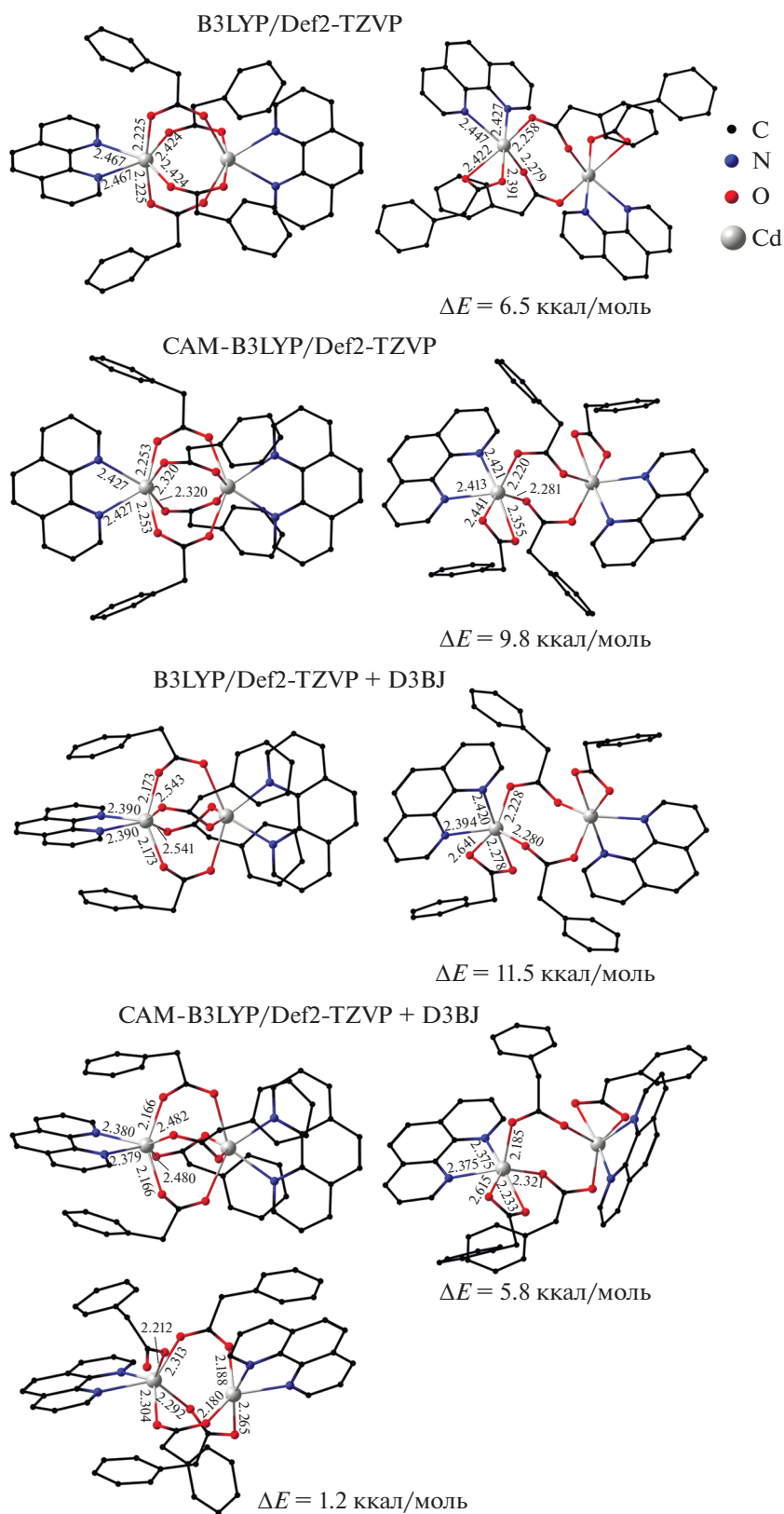


Рис. 6. Геометрические и энергетические характеристики изомеров комплекса $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu_2\text{-(PFAc)})_4]$, вычисленные с использованием различных приближений. Атомы фтора опущены для ясности.

Результаты проведенного квантово-химического (DFT) исследования биядерных карбоксилатов кадмия с монодентатными и хелатирующими N-донорными 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 САМ-V3LYP/Def2TZVP с эмпирическими поправками Гримме GD3VJ. Данное приближение может быть рекомендовано для теоретического изучения аналогичных координационных соединений этого металла.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА ($(\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu_2\text{-}(\text{PfAc}))_4)$), 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

1. 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>
2. 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. P. 1650).
4. 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. P. 460).
5. Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Козюхин С.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 5. С. 987 (Gol'dberg A.E., 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., Novotorsev V.M. et al. // Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.). 2011. P. 2149).
7. 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. P. 116).
8. Nikiforov A.A., Blinou D.O., Dubrov E.N. et al. // Acta Crystallogr. E. 2019. V. 75. P. 1768.
9. 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. P. 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.
13. Li W., Li C.H., Yang Y.Q. et al. // Wujia Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.). 2010. V. 26. P. 166.
14. Nie J.J., Pan T.-T., Su J.-R. et al. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m760.
15. Hu M., Yang X.G., Zhang Q. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 637. P. 478.
16. 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. // Wujia Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.). 2009. V. 52. P. 1120.
18. Yang Y.Q., Li C.-H., Li W. et al. // Wujia 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. P. 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 M.A., Starikova A.A. 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.

29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 16. Revision A. 03. Wallingford: Gaussian, 2016.
30. 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. P. 273).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
31. Yanai T., Tew D., Handy N. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51.
32. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
33. Chemcraft. Version 1.7. 2013. <http://www.chemcraft-prog.com>.
34. 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.
36. Morooka M., Ohba S., Nakashima M. et al. // Acta Crystallogr. C. 1992. V. 48. P. 1888.
37. Overgaard J., Timco G.A., Larsen F.K. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m.497.
38. 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>
39. 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.
41. 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.
48. 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. P. 1915).
51. 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).