

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. Бажин¹, *

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 функционализованного CF_3 - 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 $[(\text{LnL}_3)_2]$ (CIF files CCDC № 2031097 (Ia), 2031102 (Ib)). В реакции LiL с нитратом празеодима(III) получена новая триметаллическая структура $[(\text{LiPrL}_3)(\text{LiL})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (CIF file CCDC № 2031103 (II)), а замена на его хлорид дает $[(\text{PrL}_3)(\text{LiL})(\text{H}_2\text{O})]$ (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 $[(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{solv})]$ (solv = H_2O , 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 ^{19}F 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 ^{19}F , масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0132344X21040058

β -Дикетоны являются уникальной платформой для создания металлоорганических 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 получения оксидных материалов с заданным стехиометрическим соотношением элементов [18–24].

Ранее мы разработали подход к функционализованному трифторсодержащему дикетонату лития (LiL), на основе которого были синтезированы гетеробиметаллические биядерные комплексы $[(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{MeOH})]$, $[(\text{LnL}_3)(\text{LiL})(\text{H}_2\text{O})]$ (Ln = Eu, Tb, Dy) [25], $[\text{LiLnL}_4(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{CN})$ (Ln = Eu, Tb) [26], $\text{M}[\text{TbL}_4]$ (M = Na, K, Cs) [27], $(\text{CuL}_2)(\text{Pb}(\text{Hfa})_2)$ [28], в том числе обладающие перспективными (механо)люминесцентными, магнит-

ными свойствами. Наличие метоксигрупп в α -положении к дикарбонильному фрагменту расширяет координационные возможности дикетонат-аниона в получении биметаллических комплексов, что продемонстрировано с помощью типов координации (A и B). Структура используемого β -дикетонат-аниона L (схема 1a) и реализуемые им координационные возможности (схема 1б).

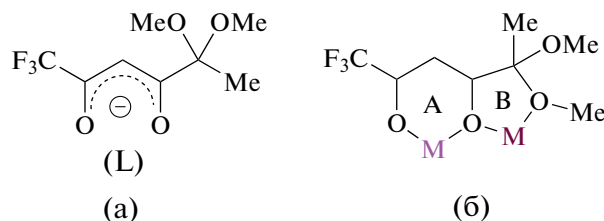


Схема 1.

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 ($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{OAc})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (для всех чистота не ниже 99.9%), метанол (99%, Alfa Aesar). Трифторметилсодержащий β -дикетонат лития LiL синтезирован согласно [30]. Дикетонаты $[(\text{LnL}_3)(\text{LiL})-(\text{MeOH})]$ (IVb, IVd, IVe) получены согласно [25].

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-Фурье спектрометре PerkinElmer Spectrum One в интервале $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с использованием приставки диффузного отражения для твердых веществ. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе PerkinElmer PE 2400 Series II. Спектры ЯМР ^{19}F (376 МГц) регистрировали на спектрометре Bruker DRX-500 (500 МГц) с C_6F_6 в качестве внутреннего стандарта ($\delta_{\text{F}} = -162.9$ м.д. относительно CFCl_3).

Масс-спектры комплексов записывали для их растворов в метаноле в режиме регистрации положительных ионов в диапазоне масс $50\text{--}2800$ 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; H 3.55.

Для $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{O}_{24}\text{F}_{18}\text{La}_2$ (Ia)

вычислено, %: C 35.14; H 3.69.

Выход 220 мг (53%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 3000, 2951, 2843 $\nu(\text{C-H})$, 1682, 1632 $\nu(\text{C=O})$, 1451, 1437 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1246–1139 $\nu(\text{C-F})$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м.д.): 88.1. ESI-MS: найдено 1647.1456 для $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{O}_{24}\text{F}_{18}\text{LiLa}_2$ ($[\text{La}_2\text{LiL}_6]^+$), рассчитано 1647.1469, ожидаемое 1647.1470.

Найдено, %: C 34.78; H 3.45.

Для $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{F}_{18}\text{O}_{24}\text{Ce}_2$ (Ib)

вычислено, %: C 35.09; H 3.68.

Выход 178 мг (43%). Желтые кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 3001, 2949, 2844 $\nu(\text{C-H})$, 1680, 1633 $\nu(\text{C=O})$, 1453, 1436 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1238–1142 $\nu(\text{C-F})$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м.д.): 89.5. ESI-MS: найдено 1649.1454 для $\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{O}_{24}\text{F}_{18}\text{LiCe}_2$ ($[\text{Ce}_2\text{LiL}_6]^+$), рассчитано 1649.1450, ожидаемое 1659.1451.

Найдено, %: C 33.91; H 3.65; N 1.05.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{NO}_{21}\text{F}_{12}\text{Li}_2\text{Pr}$ (II)

вычислено, %: C 33.09; H 3.82; N 1.21.

Выход 464 мг (80%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 3585–3493 $\nu(\text{O-H})$, 2994–2845 $\nu(\text{C-H})$, 1639 $\nu(\text{C=O})$, 1488–1428 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1249–1140 $\nu(\text{C-F})$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м.д.): 87.7, 91.9 (в соотношении 1 : 1.3). ESI-MS: найдено 1063.1507 для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16}\text{F}_{12}\text{Li}_2\text{Pr}$ ($[\text{PrLi}_2\text{L}_4]^+$), рассчитано 1063.1516, ожидаемое 1063.1517.

Найдено, %: C 35.62; H 3.77.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{LiO}_{17}\text{Pr}$ (IIIa)

вычислено, %: C 35.77; H 3.94.

Выход 356 мг (66%). Голубые кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , см^{-1}): 3580–3496 $\nu(\text{O-H})$, 2993–2844 $\nu(\text{C-H})$, 1636 $\nu(\text{C=O})$, 1486–1424 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1244–1139 $\nu(\text{C-F})$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м.д.): 88.0, 90.5, 91.6 (в соотношении 1 : 0.4 : 5.8). ESI-MS: найдено 1063.1502 для

$C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Pr$ ($[PrLi_2L_4]^+$), рассчитано 1063.1516, ожидаемое 1063.1517.

Найдено, %: C 35.44; H 3.75.

Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiNd$ (IIIb)

вычислено, %: C 35.66; H 3.93.

Выход 210 мг (39%). Голубые кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3585–3494 $\nu(O-H)$, 2989–2846 $\nu(C-H)$, 1636 $\nu(C=O)$, 1481–1422 $\nu_{as}(CH_3)$, 1242–1140 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 87.8, 89.9, 90.5 (в соотношении 1 : 0.25 : 3). ESI-MS: найдено 1064.1503 для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}Li_2Nd$ ($[NdLi_2L_4]^+$), 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; ν , cm^{-1}): 3587–3496 $\nu(O-H)$, 2993–2848 $\nu(C-H)$, 1637 $\nu(C=O)$, 1483–1419 $\nu_{as}(CH_3)$, 1240–1137 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 87.8, 87.9 (в соотношении 1 : 0.23). ESI-MS: найдено 1011.1498 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Y$ ($[YLi_2L_4]^+$), рассчитано 1011.1498, ожидаемое 1011.1499.

Найдено, %: C 35.84; H 3.87.

Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiSm$ (IVa)

вычислено, %: C 36.10; H 4.04.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3539–3489 $\nu(O-H)$, 3002–2840 $\nu(C-H)$, 1632 $\nu(C=O)$, 1463–1436 $\nu_{as}(CH_3)$, 1189–1143 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 87.7, 88.1 (в соотношении 1 : 2.9). ESI-MS: найдено 1074.1636 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Sm$ ($[SmLi_2L_4]^+$), рассчитано 1074.1637, ожидаемое 1074.1639.

Найдено, %: C 35.64; H 3.83.

Для $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiEu$ (IVb)

вычислено, %: C 36.05; H 4.03.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3694, 3395 $\nu(O-H)$, 2949, 2841 $\nu(C-H)$, 1634 $\nu(C=O)$, 1519, 1473, 1435 $\nu_{as}(CH_3)$, 1187, 1139 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., $(CD_3)_2SO$): 84.2, 84.9, 87.8 (в соотношении 7 : 1 : 3). ESI-MS: найдено 1075.1646 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Eu$

($[EuLi_2L_4]^+$), рассчитано 1075.1652, ожидаемое 1076.1656.

Найдено, %: C 35.81; H 3.88.

Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiGd$ (IVc)

вычислено, %: C 35.87; H 4.01.

Выход 312 мг (57%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3695 $\nu(O-H)$, 2997–2841 $\nu(C-H)$, 1635 $\nu(C=O)$, 1475–1436 $\nu_{as}(CH_3)$, 1188–1136 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 75.9–86.3, 87.7 (в соотношении 1.3 : 1). ESI-MS: найдено 1080.1694 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Gd$ ($[GdLi_2L_4]^+$), рассчитано 1080.1680, ожидаемое 1080.1690.

Найдено, %: C 35.82; H 4.01.

Для $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiTb$ (IVd)

вычислено, %: C 36.63; H 3.79.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3695, 3387 $\nu(O-H)$, 2950, 2841 $\nu(C-H)$, 1635 $\nu(C=O)$, 1519, 1476 s, 1437 $\nu_{as}(CH_3)$, 1188, 1141 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 87.8, 111.5, 117.7 (в соотношении 3 : 1 : 9). ESI-MS: найдено 1081.1685 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Tb$ ($[TbLi_2L_4]^+$), рассчитано 1081.1693, ожидаемое 1081.1694.

Найдено, %: C 35.70; H 4.00.

Для $C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiDy$ (IVe)

вычислено, %: C 35.49; H 3.84.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3695, 3383 $\nu(O-H)$, 2949, 2841 $\nu(C-H)$, 1635 $\nu(C=O)$, 1518, 1476 s, 1435 $\nu_{as}(CH_3)$, 1186, 1139 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 87.7, 106.1, 120.2 (в соотношении 2 : 1 : 6). ESI-MS: найдено 1086.1736 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Dy$ ($[DyLi_2L_4]^+$), рассчитано 1086.1731, ожидаемое 1086.1741.

Найдено, %: C 35.44; H 3.79.

Для $C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiHo$ (IVf)

Вычислено, %: C 35.63; H 3.99.

Выход 410 мг (74%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3695 $\nu(O-H)$, 2996–2841 $\nu(C-H)$, 1634 $\nu(C=O)$, 1477–1436 $\nu_{as}(CH_3)$, 1185–1137 $\nu(C-F)$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(CD_3)_2SO$; δ , м.д.): 87.7, 96.2, 102.1 (в соотношении 1 : 0.5 : 2.1). ESI-MS: найдено 1087.1735 для $C_{32}H_{40}O_{16}F_{12}Li_2Ho$

$[\text{HoLi}_2\text{L}_4]^+$, рассчитано 1087.1743, ожидаемое 1087.1744.

Найдено, %: C 35.39; H 3.81.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_{17}\text{F}_{12}\text{LiEr}$ (IVg)

вычислено, %: C 35.55; H 3.98.

Выход 423 мг (76%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3692 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 2995–2840 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1635 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1474–1435 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1183–1138 $\nu(\text{C}-\text{F})$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м.д.): 71.5, 72.6, 87.7 (в соотношении 1 : 0.3 : 0.4). ESI-MS: найдено 1088.1704 для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16}\text{F}_{12}\text{Li}_2\text{Er}$ ($[\text{ErLi}_2\text{L}_4]^+$), рассчитано 1088.1742, ожидаемое 1088.1745.

Найдено, %: C 35.41; H 3.78.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_{17}\text{F}_{12}\text{LiYb}$ (IVh)

вычислено, %: C 35.57; H 3.96.

Выход 413 мг (74%). Бесцветные кристаллы.

ИК-спектр (DRA; ν , cm^{-1}): 3636 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 2997–2841 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1639 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1479–1437 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, 1202–1133 $\nu(\text{C}-\text{F})$. Спектр ЯМР ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м.д.): 78.6, 81.1, 87.8 (в соотношении 1 : 0.3 : 0.5). ESI-MS: найдено 1096.1824 для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{16}\text{F}_{12}\text{Li}_2\text{Yb}$ ($[\text{YbLi}_2\text{L}_4]^+$), 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 $T = 295(2)$ К). 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 $[\text{LnOx}]$ 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 (Ia), 2031102 (Ib), 2031103 (II); 2031104 (IIIa), 2031099 (IIIb), 2031100 (IIIc), 2031098 (IVa), 2031096 (IVc), 2031094 (IVf), 2031101 (IVg), 2031095 (IVh)); 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 $[(\text{LnL}_3)_2]$ (Ia, Ib, схема 2). В реакциях LiL с солями празеодима(III) выделены два типа дикетонатов: $[(\text{LiPrL}_3)(\text{LiL})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II) и $[(\text{PrL}_3)(\text{LiL})(\text{H}_2\text{O})]$ (IIIa) в зависимости от природы используемого аниона (схема 2).

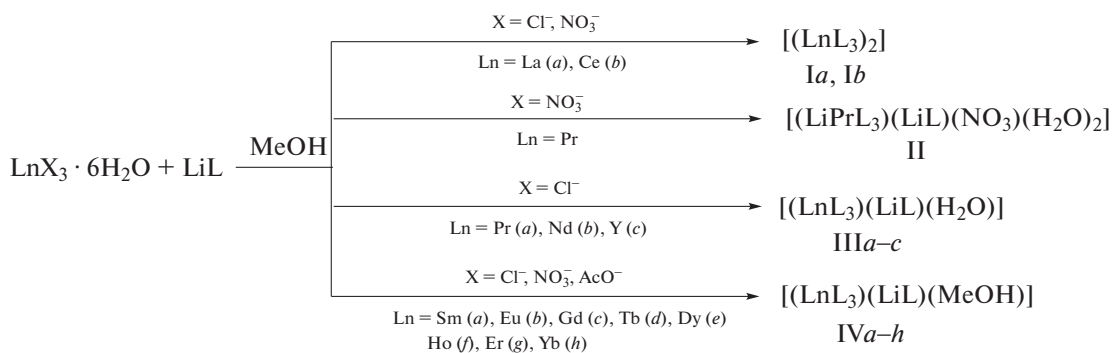


Схема 2.

Установлено, что взаимодействие солей трехвалентных металлов (хлоридов, нитратов или ацетатов) в ряду от неодима(III) до иттербия(III) приводит к структурам $[(\text{PrL}_3)(\text{LiL})(\text{soln})]$ (IIIb,

IVa, IVc, IVf–IVh) ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Nd, Ho, Er, Yb}$) (схема 2), аналогичных описанным ранее биметаллическим дикетонатам Ln–Li (IVb, IVd, IVe) ($\text{Ln} = \text{Tb(III), Eu(III), Dy(III)}$) [24]. При этом с

Таблица 1. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для комплексов I–IV

Параметр	Значение					
	Ia	Ib	II	IIIa	IIIb	IIIc
Брутто-формула	$C_{48}H_{60}O_{24}F_{18}La_2$	$C_{48}H_{60}O_{24}F_{18}Ce_2$	$C_{32}H_{44}NO_{21}F_{12}Li_2Pr$	$C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiPr$	$C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiNd$	$C_{32}H_{42}O_{17}F_{12}LiY$
<i>M</i>	1640.78	1643.20	1161.47	1074.51	1077.84	1022.51
Температура, К	295(2)					
Сингония	Моноклиная					
Пр. гр.	$C2/c$					
Параметры ячейки:	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	13.3363(6)	13.3713(4)	39.816(2)	17.0662(6)	17.0444(8)	17.1022(13)
<i>b</i> , Å	21.0621(11)	21.1070(8)	12.6508(6)	12.0958(5)	12.0918(7)	11.9268(7)
<i>c</i> , Å	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)
<i>V</i> , Å ³	6608.6(5)	6640.8(4)	10030.4(11)	4630.6(3)	4615.6(4)	4498.5(6)
<i>Z</i>	4	4	8	4	4	4
ρ(выч.), г см ⁻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 × 0.31 × 0.26	0.45 × 0.37 × 0.29	0.35 × 0.30 × 0.25	0.48 × 0.39 × 0.26	0.42 × 0.33 × 0.25	0.43 × 0.36 × 0.29
θ _{min} –θ _{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
<i>F</i> (000)	3264	3272	4675.3662	2161.5076	2164	2080
<i>R</i> _{int}	0.0530	0.0631	0.0792	0.0486	0.0447	0.0627
Интервалы индексов отражений	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 –24 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –32 ≤ <i>l</i> ≤ 34	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 19 –30 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –33 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–49 ≤ <i>h</i> ≤ 49 –15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30	–22 ≤ <i>h</i> ≤ 23 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –31 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 20 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 –30 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 –9 ≤ <i>k</i> ≤ 15 –28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Измерено отражений	44263	44623	30223	32354	32059	27912
Независимых отражений	17871	17557	10230	12560	12417	9802
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	10014	9717	6882	7481	7945	5614
GOOF	1.012	1.002	1.019292	1.085404	1.027	1.008
<i>R</i> -факторы	<i>R</i> ₁ = 0.0603	<i>R</i> ₁ = 0.0594	<i>R</i> ₁ = 0.0510	<i>R</i> ₁ = 0.0666	<i>R</i> ₁ = 0.00578	<i>R</i> ₁ = 0.0558
по <i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)	<i>wR</i> ₂ = 0.1429	<i>wR</i> ₂ = 0.1360			<i>wR</i> ₂ = 0.1579	<i>wR</i> ₂ = 0.1112
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> ₁ = 0.1194	<i>R</i> ₁ = 0.1185	<i>R</i> ₁ = 0.0834	<i>R</i> ₁ = 0.1132	<i>R</i> ₁ = 0.0987	<i>R</i> ₁ = 0.1216
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	<i>wR</i> ₂ = 0.1925	<i>wR</i> ₂ = 0.1917	<i>wR</i> ₂ = 0.1368	<i>wR</i> ₂ = 0.2471	<i>wR</i> ₂ = 0.2089	<i>wR</i> ₂ = 0.1439
	1.305/–1.734	1.531/–1.854	0.964225/–1.172986	1.459/–1.925	1.069/–1.790	0.738/–0.508

Таблица 1. Окончание

Параметр	Значение				
	IVa	IVc	IVf	IVg	IVh
Брутто-формула	$C_{33}H_{44}F_{12}O_{17}LiSm$	$C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiGd$	$C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiHo$	$C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiEr$	$C_{33}H_{44}O_{17}F_{12}LiYb$
<i>M</i>	1097.97	1104.87	1112.55 295(2)	1114.88	1120.66
Температура, К			Моноклинная		
Сингония			<i>Pn</i>		
Пр. гр.					
Параметры ячейки:					
<i>a</i> , Å	12.3045(4)	12.2645(5)	12.3093(4)	12.3233(7)	12.2414(5)
<i>b</i> , Å	12.2281(3)	12.2046(6)	12.1904(3)	12.2192(6)	12.1590(4)
<i>c</i> , Å	15.9129(5)	15.8864(7)	15.8189(4)	15.8767(9)	15.8128(4)
β , град	94.840(3)	94.702(4)	94.475(3)	94.374(5)	94.475(3)
<i>V</i> , Å ³	2385.72(12)	2369.93(18)	2366.47(12)	2383.8(2)	2346.45(13)
<i>Z</i>	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	$0.44 \times 0.38 \times 0.27$	$0.35 \times 0.30 \times 0.25$	$0.44 \times 0.38 \times 0.31$	$0.44 \times 0.39 \times 0.31$	$0.41 \times 0.36 \times 0.32$
θ_{\min} – θ_{\max} , град	3.571 – 30.803	2.11 – 30.90	2.58 – 29.44	2.58 – 29.44	3.599 – 30.903
<i>F</i> (000)	1102	1106	1112	1114	1118
<i>R</i> _{int}	0.0418	0.0254	0.0387	0.0456	0.0403
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 20$	$-17 \leq h \leq 14$ $-8 \leq k \leq 17$ $-18 \leq l \leq 21$	$-16 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 9$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 17$ $-13 \leq l \leq 22$
Измерено отражений	31117	12931	28710	15810	19345
Независимых отражений	11804	8011	10471	9220	7970
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	9522	6991	9621	7020	6329
GOOF	1.025	1.004	1.010	1.030	1.043
<i>R</i> -факторы	$R_1 = 0.0475$ $wR_2 = 0.1254$	$R_1 = 0.0385$ $wR_2 = 0.0960$	$R_1 = 0.0336$ $wR_2 = 0.0882$	$R_1 = 0.0539$ $wR_2 = 0.1372$	$R_1 = 0.0467$ $wR_2 = 0.1242$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0661$ $wR_2 = 0.1585$	$R_1 = 0.0479$ $wR_2 = 0.0960$	$R_1 = 0.0385$ $wR_2 = 0.0951$	$R_1 = 0.0780$ $wR_2 = 0.1742$	$R_1 = 0.0651$ $wR_2 = 0.1572$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1.193/–1.546	0.816/–0.722	1.509/–0.935	1.646/–2.414	1.315/–1.558

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

Состав комплекса	Расстояние, Å				Геометрия [LnO _n]*	Литература
	Ln-O	Ln-μ ₂ -O	Ln...Ln	Ln...Li*		
[(LaL ₃) ₂] (Ia)	2.421–2.800	2.561–2.759	3.807 10.039		JSPC-10	
[(CeL ₃) ₂] (Ib)	2.417–2.804	2.547–2.725	3.785 10.104		JSPC-10	
[(LiPrL ₃)(LiL)(NO ₃)(H ₂ O) ₂] (II)	2.438–2.468	2.497–2.709	10.219	3.570 3.639	JSPC-10	
[(PrL ₃)(LiL)(H ₂ O)] (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)] (IIIc)	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 ₂ O)](CH ₃ CN)	2.352–2.389	2.420–2.461	9.560	3.568	VTPR-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 ₂ O)](CH ₃ CN)	2.344–2.368	2.398–2.448	9.545	3.535	VTPR-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, полученным в программе SHAPE (JSPC-10 – клинокорона; TDD-8 – тригональный додекаэдр; VTPR-8 – дважды наращенная тригональная призма; SAPR-8 – квадратная антипризма).

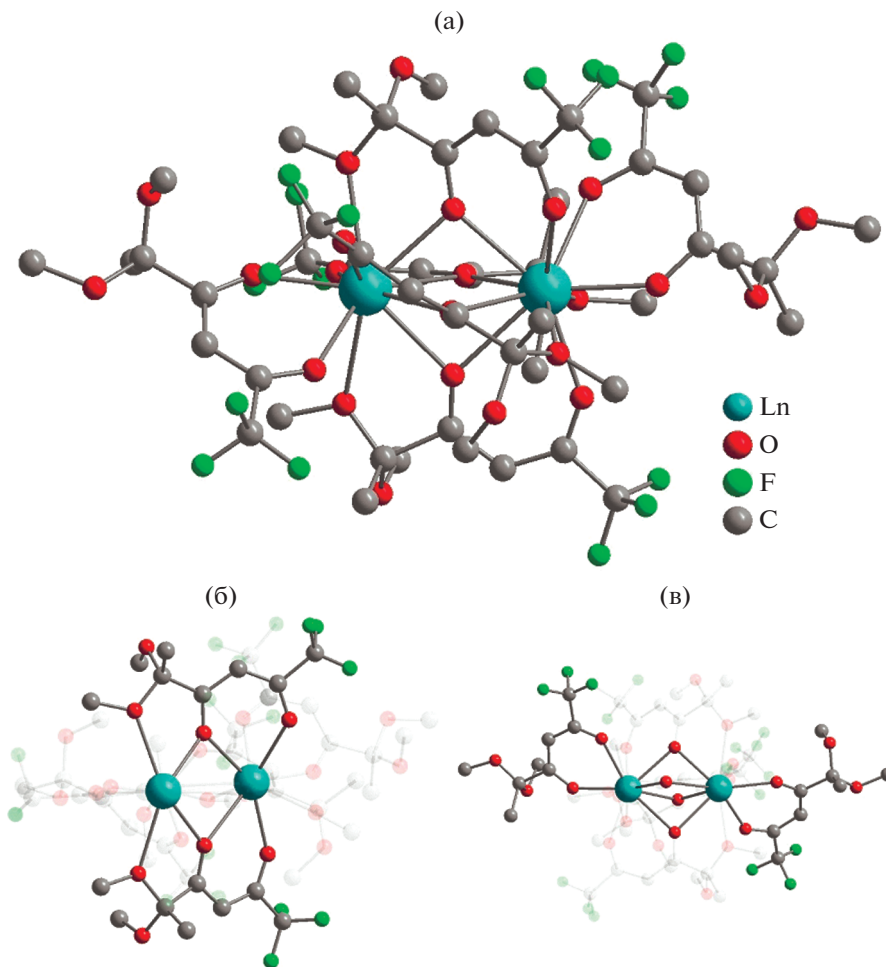


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов *Ia* ($\text{Ln} = \text{La}$) и *Ib* ($\text{Ln} = \text{Ce}$) (атомы водорода не показаны) (а); организация биметаллического остова с участием двух дикетонат-анионов с мостиковыми атомами кислорода (б); два дикетоната, не участвующих в дополнительной координации (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 (**РЗМ**) хлорид иттрия(III) дает комплекс $[(\text{YL}_3)(\text{LiL})(\text{H}_2\text{O})]$ (*IIIc*) 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 допол-

нительных солигандов (рис. 1а). По данным РСА, атомы кислорода метоксизаменителя 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 $[\text{Ln}(\text{Dpm})_3]_2$, 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 $[\text{LnO}_{10}]$ имеют общую грань из четырех мостиковых атомов кислорода дикетонатов и наиболее близко описываются геометрией клинокороны (табл. 2, рис. 2а). Внутримолекулярное расстояние $\text{Ln}\dots\text{Ln}$ составляет 3.8066(4) и 3.7853(4) Å для комплексов *Ia* и *Ib* соответственно. Для сравнения аналогичный параметр $\text{La}\dots\text{La}$

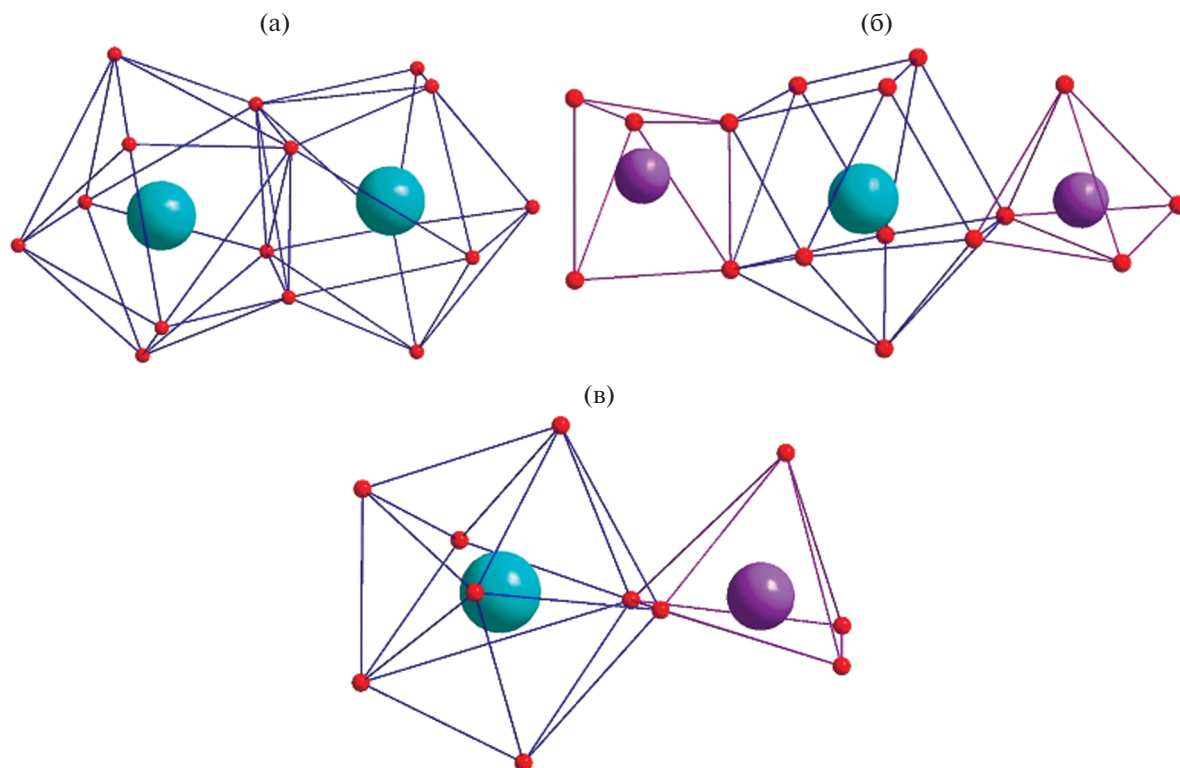


Рис. 2. Геометрии координационных полиэдров LnO_x ($x = 8, 10$) и LiO_5 у гомолептических комплексов состава *Ia*, *Ib* (а), триметаллического дикетоната *II* (б), биядерных соединений *IIIa–IIIc*, *IVa–IVh* (в).

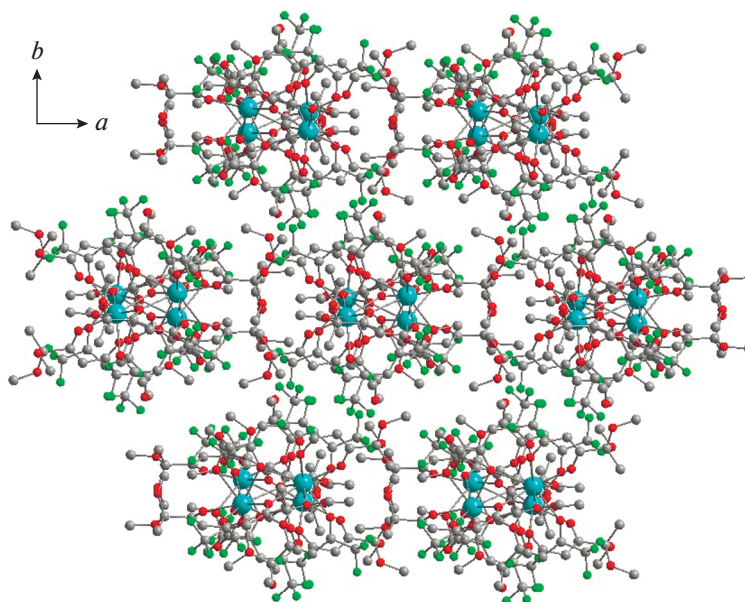


Рис. 3. Молекулярная упаковка комплексов *Ia*, *Ib* вдоль оси *c* (атомы водорода не показаны).

для комплекса $[\text{La}(\text{Dpm})_3]_2$ равен $4.1028(5) \text{ \AA}$ [34]. Таким образом, вовлечение дополнительных координационных атомов кислорода метоксигрупп лиганда приводит к уменьшению расстояния

между атомами лантанидов. Диапазон длин связей $\text{Ln}\dots\text{O}$ в *трис*-дикетонатном фрагменте составляет $2.4214\dots 2.8001 \text{ \AA}$, что сопоставимо со значениями, регистрируемыми для связей ланта-

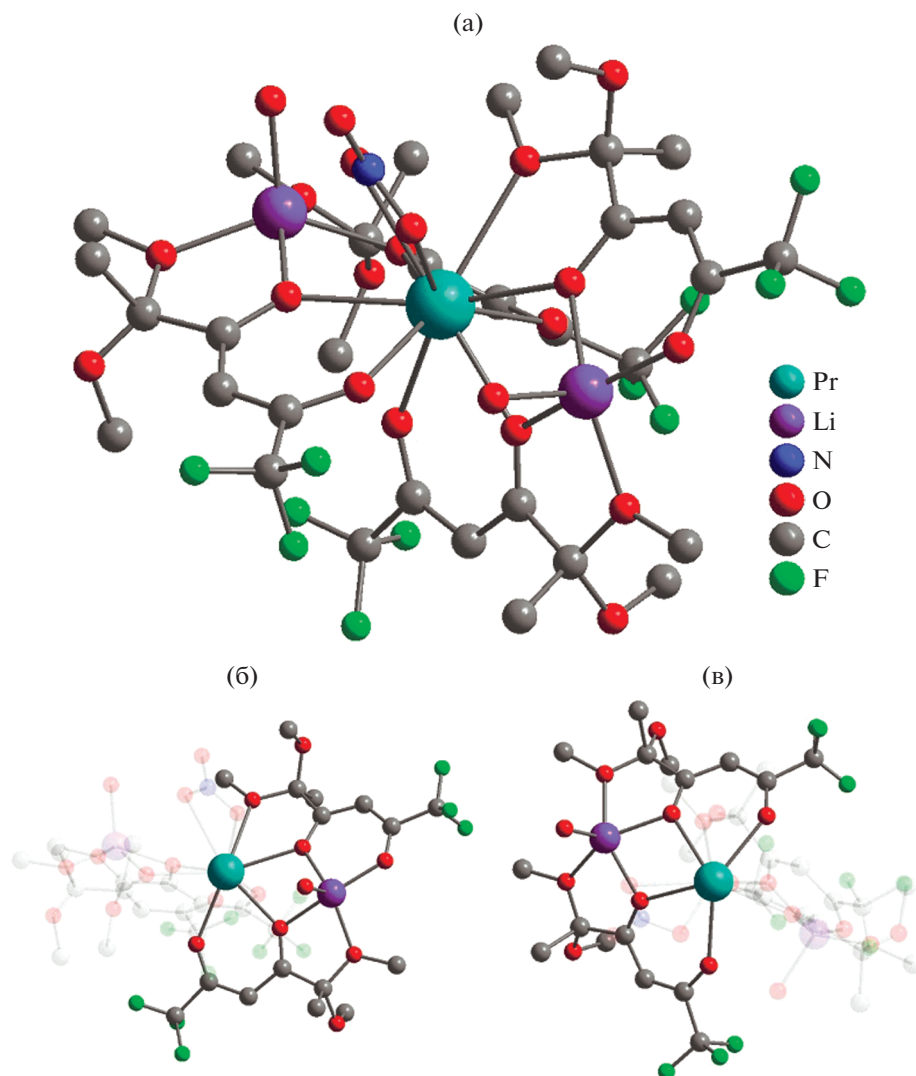


Рис. 4. Молекулярная структура комплекса II (атомы водорода не показаны) (а); организация биядерного Pr-Li фрагмента с участием лигандов из *трис*-дикетонатного фрагмента (б); организация биядерного Pr-Li фрагмента с участием лиганда из *трис*-дикетонатного фрагмента и LiL (в).

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 РСА. 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-

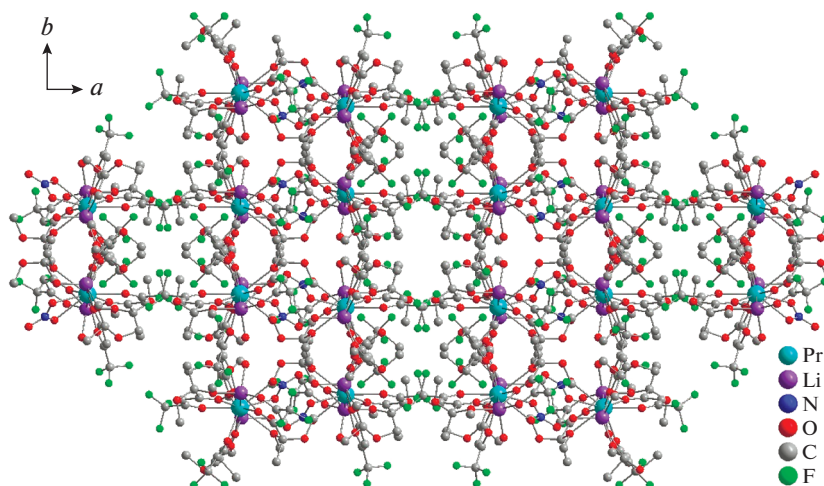


Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса II вдоль оси c (атомы водорода не показаны).

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 $[(LnL_3)(LiL)(solv)]$ (IIIa–IIIc, IVa–IVh) – нейтральные β -дикетонаты и кристаллизуются в пространственных группах $P2_1/c$ и Pn 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 IIIa–IIIc, 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 $[LiO_5]$ за счет атомов кислорода двух дикетонатов (тип координации А и В), а также молекулы растворителя. Для соединений IIIa–IIIc 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 $[LnO_8]$, соответствующую тригональному додекаэдру (табл. 2, рис. 2в). Однако эти два типа комплексов отличаются между собой расположением дикетонат-анионов, формирующих координационное окружение $[LnO_8]$.

В случае продуктов IIIa–IIIc атомы кислорода (O(5), O(10), O(15)) дикарбонильного фрагмента, смежные с трифторметильным заместителем лигандов, располагаются в вершинах двух соседних ребер $[LnO_8]$ (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) *трис*-дикетонатного фрагмента находятся в *цис*-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 $[(LnL_3)(LiL)(MeOH)]$ превосходило соответствующие комплексы $[(LnL_3)(LiL)(H_2O)]$ (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 $[LiO_5]$ -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 ^{19}F дает важную информацию о составе и структуре комплексов в растворе [23, 41–43]. Ранее для Ln(III) *тетра*-дикетонатов натрия предполагалось равновесие, в котором участвуют три типа металлосодержащих дикетонатов со-

гласно схеме 3 (уравнение 1) [23, 41, 42]. Другой возможностью является сосуществование в рас-

творе двух изомерных форм *тетраakis*-дикетоната [43].

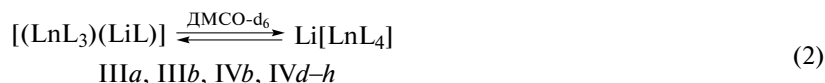
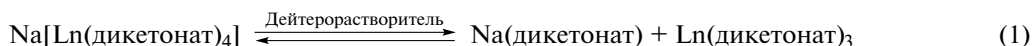


Схема 3.

Установлено, что для гомолептических би-ядерных дикетонатов Ia, Ib, содержащих только ионы лантанидов, наблюдаются уширенные синглетные сигналы CF₃-группы в диапазоне δ_F =

= 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 δ_F = 87.7 м.д. согласно [30].

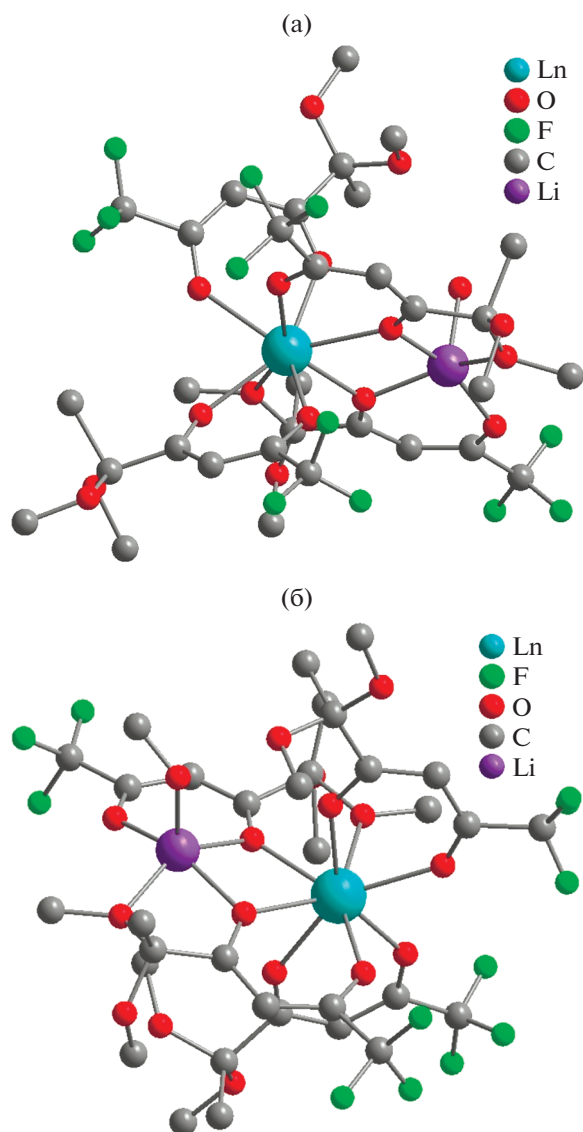


Рис. 6. Молекулярная структура комплексов IIIa–IIIc (а) и IVa–IVh (б) (атомы водорода не показаны).

Во всех спектрах ЯМР ¹⁹F соединений II–IV присутствует литий дикетонатный фрагмент (LiL) при δ_F ≈ 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 ¹⁹F дикетонатов би- и триметаллических дикетонатов Pr(III) II, IIIa различаются набором сигналов атомов фтора и значениями химических сдвигов. В случае соединения II регистрируется фрагмент [PrL₃] при δ_F ≈ 91.9 м.д., тогда как для IIIa наблюдается два сигнала при δ_F = 90.5 и 91.6 м.д., которые можно отнести к *трис*- и *тетраakis*-формам [PrL₃] и [PrL₄] соответственно, присутствующих в растворе. Аналогично комплексу II в спектрах соединений IIIc, IVa, IVc наблюдается один сигнал CF₃-групп, соответствующий *трис*-формам [LnL₃]. Тогда как дикетонаты [(LnL₃)(LiL)(solv)] (IIIa, IIIb, IVb, IVd–IVh) содержат *трис*-форму [LnL₃] и *тетраakis*-форму [LnL₄]. Атомы фтора CF₃-групп дикетонатов IIIa–IIIc, IVa–IVc, связанных с ионами от Pr(III) до Gd(III), включая иттрий(III), резонируют в более сильном поле при δ_F ≈ 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 δ_F ≈ 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

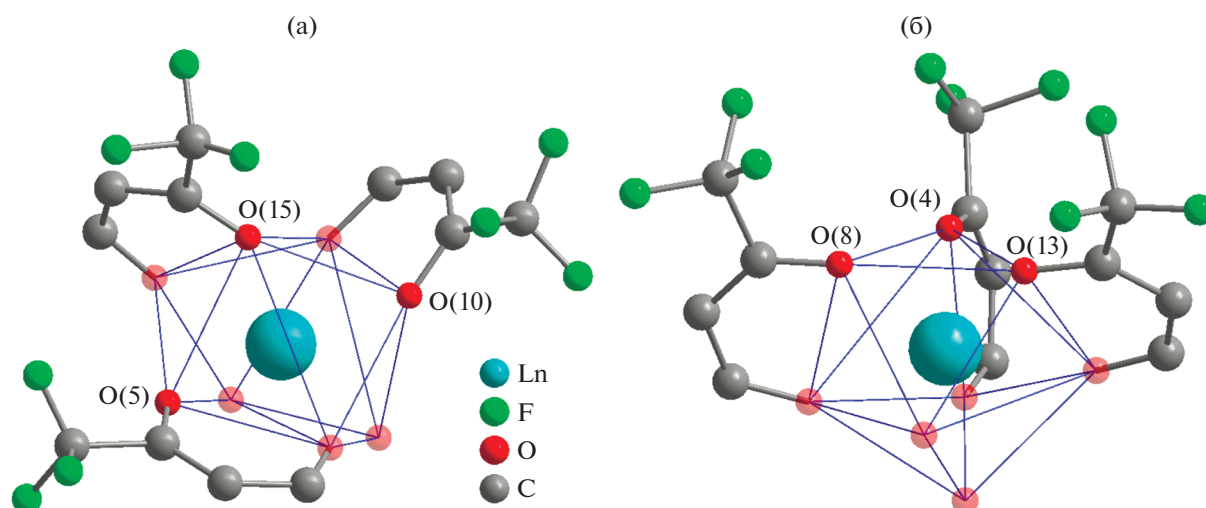


Рис. 7. Расположение лигандов в *tris*-дикетонатном фрагменте комплексов III (а) и IV (б).

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 ($C_8H_{10}F_3LiO_4$). 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: $[LnL_4]^+$ 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 NO_3 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 IIIa. Масс-спектр соединения IIIa (с меньшим стехиометрическим количеством лития), содержит существенно больше интенсивных пиков, но включает в себя все интенсивные пики масс-спектра 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 $[LnL_3]$ (Ia, Ib), содержащие два иона переходного металла. В случае празеодима выделены два типа комплексов II и IIIa, что определяется

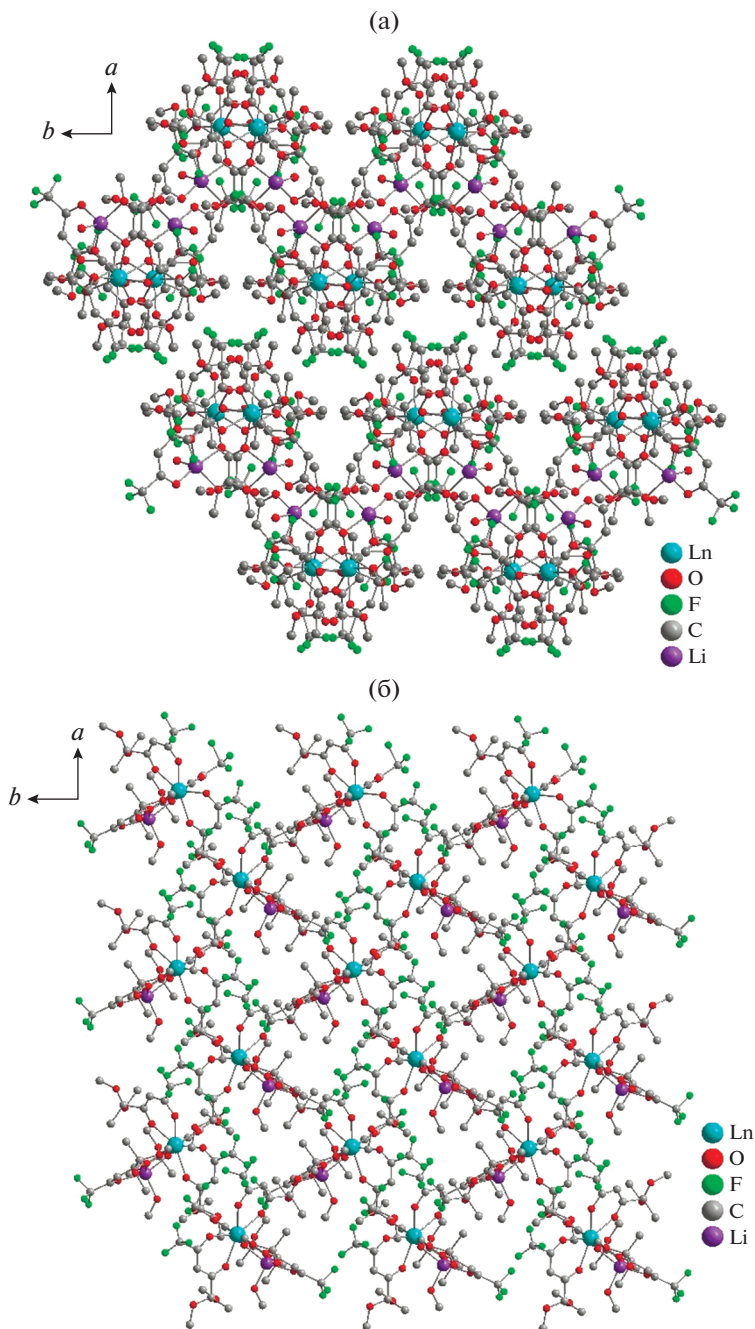


Рис. 8. Кристаллическая упаковка комплексов III (а) и IV (б) вдоль оси c (атомы водорода не показаны).

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 спо-

собствует формированию дискретных структур би(три)металлических комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

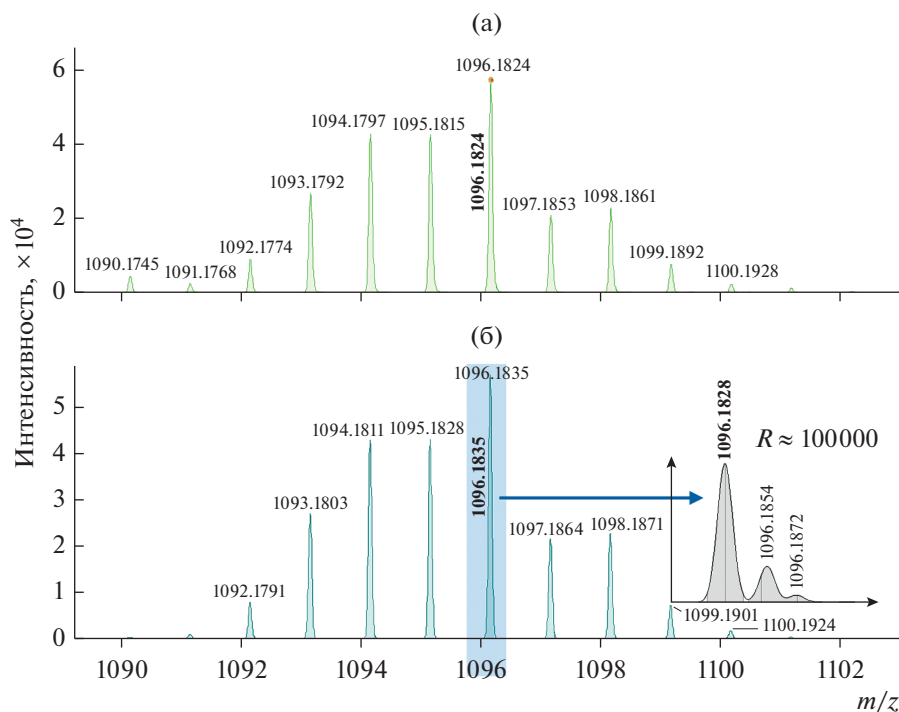


Рис. 9. Вид экспериментального масс-спектра IVh (разрешение $R \approx 17000$) (а), симуляция масс-спектра соединения IVh с расчетной (при разрешении $R \approx 17000$) и ожидаемой ($R \approx 100000$) массой молекулярного иона (б).

ванием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” на базе Института органического синтеза им. И.Я. Пастера 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.
2. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 1099.
3. 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.
5. Kudyakova Y.S., Bazhin D.N., Burgart Y.V., Saloutin V.I. // *Mendeleev Comm.* 2016. V. 26. P. 54.
6. 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., Ambrozovich S.A., Taydakov I.V. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 203. P. 546.
8. Метлин М.Т., Амброзевич С.С., Красносельский А.Г. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. Т. 65. С. 1784 (Metlin M.T., Ambrozovich S.A., Krasnosel'sky S.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1784).
9. 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>
10. Bukvetskii V.V., Mirochnik A., Zhikhareva P.A. // *Luminescence.* 2017. V. 27. P. 773.
11. Bukvetskii V.V., Shishov A., Mirochnik A.G. // *Luminescence.* 2016. V. 31. P. 1329.
12. 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).
13. 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).
14. Артюхова Н.А., Романенко Г.В., Лetyagin 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).
15. Кузнецова О.В., Фурсова Е.Н., Лetyagin 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).
16. 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.
18. 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.
20. Turgambaeva A.E., Krisyuk V.V., Baidina I.A. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 1530.
21. 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.
24. Wei Z., Han H., Filatov A.S., Dikarev E.V. // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 813.
25. 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.
29. 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., Röschenhaler G.-V. et al. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 5714.
31. Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Röschenhaler G.-V. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 6306.
32. Kudyakova Y.S., Onoprienko A.Y., Slepukhin P.A. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 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.
34. 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.
38. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Barcelona, 2013.
39. 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.