

УДК 546.65+547.386

ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ РЗЭ С КУБАНОВЫМ ОСТОВОМ КАК ПРОДУКТ САМОКОНТРОЛИРУЕМОГО ГИДРОЛИЗА

© 2022 г. Д. М. Цымбаренко¹, *, Д. И. Гребенюк¹, М. А. Бурлакова¹, А. С. Шуркина¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: tsymbarenko@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 16.08.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

В условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов лантана и неодима с раствором диэтилентриамина (Deta) на воздухе впервые получены и охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа четырехъядерные гидроксокомплексы $[\text{La}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2](\text{HTfa})(\text{H}_2\text{O})_7(\text{Tfa})_3$ (I) и $[\text{Nd}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2](\text{H}_2\text{O})_n(\text{Tfa})_3$ (II) с диэтилентриамин-N,N'-дикарбамат-анионами (DetadcH^-). Соединения I и II содержат однопипный комплексный катионный фрагмент с кубановым металл-кислородным остовом, стабилизированный за счет четырех хелатных Deta и двух мостиковых лигандов DetadcH^- . Выполнены DFT расчеты геометрии и колебательного спектра комплексного катиона $[\text{La}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2]^{3+}$.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, полиядерные комплексы, карбоксилаты, карбамат, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X22030057

Полиядерные комплексы РЗЭ привлекают внимание исследователей в качестве перспективных соединений для создания люминесцентных и магнитных материалов. Близость нескольких ионов РЗЭ в одной молекуле может обеспечить перенос энергии между ними, что важно для создания новых люминесцентных термометров [1], люминесцентных сенсоров [2], ап-конверсионных [3] и магнетокалорических материалов [4, 5]. Близкие структурные свойства элементов в ряду РЗЭ и различные люминесцентные и магнитные свойства, определяемые числом f -электронов, обеспечивают возможность тонкой настройки функциональных свойств получаемого материала. В последние годы молекулярные кластеры РЗЭ рассматриваются в литературе в качестве вторичных структурных блоков для новых координационных полимеров, в том числе металлорганических каркасов [6].

Дополнительный интерес к системам карбоксилатов РЗЭ с аминами вызван также тем, что они находят применение в качестве прекурсоров в растворе методе получения неорганических тонкопленочных материалов на основе РЗЭ: оксидов и фторидов [7–10]. Важным преимуществом таких систем является легкий гидролиз под действием аминов с образованием аморфного геля, обеспечивающего однородность и сплошность образующейся при его отжиге пленки неорганического

материала. Однако склонность к гелеобразованию в большинстве случаев затрудняет выделение промежуточных комплексов в кристаллическом виде и изучение их структуры методами рентгеновской дифракции.

В кислых водных растворах ионы РЗЭ существуют в виде аквагидратированных ионов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ($n = 8, 9$). При повышении pH происходит их ступенчатый гидролиз, в ходе которого в растворе образуются гидроксокомплексы РЗЭ и в конечном счете соответствующий гидроксид $\text{Ln}(\text{OH})_3$ при значениях pH от 7.5 (La) до 5.7 (Lu) [11]. В то же время присутствие в растворе анионных или нейтральных хелатирующих лигандов может предотвращать предельную конденсацию гидроксокомплексов до $\text{Ln}(\text{OH})_3$ и приводить к образованию молекулярных кластеров РЗЭ.

В литературе описано большое разнообразие полиядерных молекулярных кластеров РЗЭ с различным числом атомов металла [12]. Наиболее изученными среди них являются четырехъядерные кластеры на основе кубанового фрагмента $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4\}$ [13, 14] и плоского фрагмента $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_2\}$ [15, 16], а также шестиядерные октаэдрические кластеры на основе фрагмента $\{\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_8\}$ [17–19]. Основным методом получения молекулярных кластеров РЗЭ является реакция контролируемого гидролиза неорганической соли

РЗЭ в присутствии органического лиганда, стабилизирующего кластер и предотвращающего его дальнейшую конденсацию. Такой способ позволяет получать разнообразные полиядерные архитектуры, включающие комплексы с аминокислотами [20], основаниями Шиффа [21], diketонами [22, 23].

Ранее мы сообщали о двухстадийном синтезе октаэдрических молекулярных кластеров РЗЭ, включающем стадию контролируемого гидролиза в присутствии пивалат-аниона, приводящего к образованию 1D координационных полимеров, содержащих плоское ядро $\{Ln_4(\mu_3-OH)_2\}$ [24] и последующее введение хелатирующего нейтрального лиганда диэтилентриамина, углубляющего гидролиз и стабилизирующего октаэдрическую архитектуру за счет водородных связей с пивалат-анионами [17].

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе, кристаллическом строении и квантово-химическом моделировании новых четырехъядерных молекулярных кластеров трифторацетатов La и Nd с диэтилентриамином и диэтилентриамин-N,N'-дикарбамат-анионом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали: $La_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ("х. ч."), $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ("х. ч."), трифторуксусную кислоту (**HTfa**, P&M Invest, 98%), диэтилентриамин (**Deta**, Sigma-Aldrich, 99%), изопропиловый спирт ("х. ч."). Все синтезы выполняли на воздухе в стеклянных стаканах.

Синтез тригидратов трифторацетатов лантана и неодима $Ln(Tfa)_3(H_2O)_3$ ($Ln = La, Nd$) проводили по известной методике из $Ln_2(CO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [10]. Чистоту продуктов подтверждали методами РФА и ТГА. Выход ~95%.

Синтез полиядерных гидроксокомплексов $[Ln_4(Deta)_4(OH)_4(Tfa)_3(DetadCH)_2]^{3+}(Tfa)_3 \cdot nH_2O \cdot mHTfa$ ($Ln = La$ (I), Nd (II)). Навеску $Ln(Tfa)_3(H_2O)_3$ (0.7 ммоль) диспергировали в 5 мл изопропилового спирта, добавляли при перемешивании **Deta** (1.4 ммоль, 0.151 мл) и продолжали перемешивание при 60°C до получения прозрачного раствора. Затем раствор медленно охлаждали и оставляли в открытом стакане для испарения растворителя и медленной кристаллизации. Через 3 сут на стенках и на дне стакана обнаружили мелкие пластинчатые кристаллы. Для $Ln = La$ в объеме гелеобразного продукта гидролиза получили единичные бесцветные кристаллы I. Для

$Ln = Nd$ получен основной кристаллический продукт II сиреневого цвета. Выход 60%.

Найдено %:	C 21.9;	H 4.2;	N 11.1.
Для $C_{42}H_{95}N_{18}O_{33}F_{21}La_4$ (I)			
вычислено %:	C 21.6;	H 4.1;	N 10.8.
Найдено %:	C 22.3;	H 4.2;	N 11.5.
Для $C_{40}H_{82}N_{18}O_{25}F_{18}Nd_4$ (II)			
вычислено %:	C 22.5;	H 3.9;	N 11.8.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3368 ср, 3309 ср $\nu_{as}(NH_2)$; 3100 сл $\nu_{as}(CH_2)$; 2952 сл, 2920 сл, 2876 ср $\nu_s(CH_2)$; 1688 с, 1673 с $\nu_{as}(COO^-)$; 1620 пл $\delta(NH_2)$; 1596 с $\delta(NH_2) + \nu_{as}(-NH-COO)$; 1490 с $\nu_s(-NH-COO)$; 1454 ср $\delta(CH_2) + \nu_s(COO^-)$; 1428 ср $\delta(CH_2) + \nu_{as}(-NH-COO)$; 1396 ср $\delta_w(CH_2^{DetadCH-})$; 1339 ср $\delta_r(C-NH-C) + \delta_w(CH_2)$; 1199 с, 1178 с, 1127 с $\nu(CF)$; 959 ср, 923 ср, 829 ср, 799 с, 716 с, 591 ср.

Анализ на C, H и N выполняли на микроанализаторе Elementar Vario Micro Cube. ИК-спектр порошка II регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в диапазоне волновых чисел 500–4000 cm^{-1} . РФА порошка II выполняли на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 ($CuK\alpha$ -излучение, $K\beta$ -фильтр, детектор D/teX Ultra) в геометрии Брэгга–Брентано.

РСА выполнен на дифрактометре Bruker D8 Quest ($MoK\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) с детектором Photon III при температуре 100 К. Все кристаллы I и II демонстрировали широкие дифракционные максимумы с быстрым угловым затуханием интенсивности, накопление дифракционных данных проведено с длительностью выдержки 60 с/кадр. Структуры решены прямыми методами с последующими синтезами Фурье и уточнены полноматричным МНК. Все неводородные атомы (за исключением атомов разупорядоченных внешнесферных трифторацетат-анионов и молекул воды в структуре I) уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода введены в рассчитанные позиции (из геометрических соображений и из соображений образования водородных связей) и уточнены в модели "наездника" с фиксированными изотропными тепловыми параметрами. Все вычисления проведены с использованием комплекса программ SHELXL 2017 [25]. Учет поглощения выполнен в программе SADABS [26]. Основные кристаллографические параметры приведены в табл. 1.

Полный набор кристаллографических параметров для структур I и II депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2077216,

Таблица 1. Результаты уточнения кристаллических структур

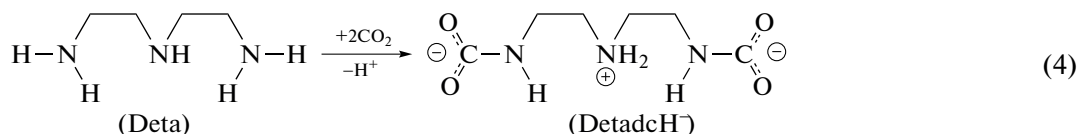
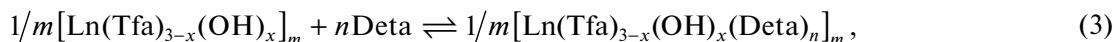
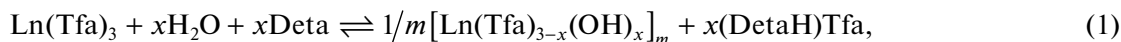
Параметр	Значение	
	I	II
Формула	$C_{42}H_{95}N_{18}O_{33}F_{21}La_4$	$C_{40}H_{82}N_{18}O_{25}F_{18}Nd_4$
<i>M</i>	2334.99	2134.19
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>C2/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	28.147(3)	13.0303(11)
<i>b</i> , Å	12.9228(15)	13.6954(11)
<i>c</i> , Å	23.830(3)	22.1635(18)
α, град	90	94.646(2)
β, град	96.596(3)	93.226(2)
γ, град	90	109.179(2)
<i>V</i> , Å ³	8610.5(18)	3708.9(5)
<i>Z</i>	4	2
Цвет, форма кристалла	Бесцветный, блок	Сиреневый, блок
Размер кристалла, мм	0.079 × 0.062 × 0.053	0.292 × 0.149 × 0.112
ρ(выч.), г см ⁻³	1.801	1.911
μ, мм ⁻¹	2.074	2.880
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	10242 (0.1132)	15662 (0.0504)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6133	11626
Параметров	532	993
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)), <i>wR</i> ₂	0.0762, 0.2361	0.0973, 0.2630
Добротность по <i>F</i> ²	1.057	1.161
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.6227, 0.9143	0.4935, 1.0000
ρ _{min} /ρ _{max} , e Å ⁻³	-2.084/2.403	-4.891/3.662

2077217 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Квантово-химическое моделирование проведено для изолированного катионного фрагмента $[La_4(Deta)_4(OH)_4(Tfa)_3(DetadcH)_2]^{3+}$ в программном пакете FireFly 8.2 [27] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием функционала PBE0 и базисных наборов 6-31G* для атомов C, F, O, N, H и квази-релятивистского эффективного остоного потенциала Штутгарт–Кельн с большим остовом (ECP46MWB) и соответствующим базисным набором для La [28, 29]. Стартовую геометрию катионного фрагмента строили на основании данных РСА, а затем оптимизировали без ограничений по симметрии. Оптимизированную геометрию проверяли на отсутствие мнимых частот в рассчитанном колебательном спектре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается подход к синтезу полиядерных соединений РЗЭ, основанный на реакции контролируемого гидролиза в присутствии органических лигандов, стабилизирующих полиядерный гидроксокомплекс. Процесс самоконтролируемого гидролиза может быть осуществлен за счет использования аминов, способных выступать одновременно и как слабые органические основания (реакция 1), и как хелатирующие лиганды (реакция 2). Самоконтролируемость гидролиза обусловлена близостью констант основности Deta ($pK_b = 3.8$) и кислотности карбоновой кислоты (например, пивалевой кислоты HPriv, $pK_a = 5.0$) и выведением Deta из сферы реакции при образовании хелатных комплексов. Одновременное протекание гидролиза и комплексообразования может приводить к стабилизации полиядерных гидроксокомплексов (реакция 3) [17].



В данной работе мы исследовали взаимодействие Deta с трифторацетатами РЗЭ – солями сильной трифторуксусной кислоты ($pK_a = 0.5$). В результате медленной кристаллизации реакционной смеси на воздухе также протекает реакция частичного гидролиза, при этом степень гидролиза меньше, чем в случае пивалатов, образуются молекулярные кластеры с одним из наиболее распространенных для гидроксокарбоксилатов РЗЭ кубановым остовом $\text{Ln}_4(\text{OH})_4$. Уникальной особенностью проведенного нами синтеза является выделение в кристаллическом виде соединений с *in situ* образующимся лигандом диэтилентриамин- N,N' -дикарбамат-анионом (DetadcH^-), протонированным по центральному атому азота. Формирование DetadcH^- происходит за счет поглощения CO_2 раствором Deta из воздуха (реакция 4) в процессе медленной кристаллизации реакционной смеси в открытом стакане. Стоит отметить, что DetadcH^- является лишь одним из сложного набора продуктов, соответствующих различной степени протонирования и присоединения CO_2 [30, 31].

В литературе описаны процессы деградации алифатических полиаминов под действием угле-

кислого газа и повышенной температуры, приводящие к образованию различных производных мочевины и карбаминовой кислоты [32, 33]. Однако, по нашим данным, ни комплексы металлов с такими дикарбаматными лигандами, ни органические соединения, содержащие подобный фрагмент, до настоящего времени не были описаны. Вероятно, это связано с трудностями получения таких соединений в кристаллическом состоянии. В то же время соответствующие системы с полиаминами представляют большой интерес с точки зрения применения их в технологиях улавливания и хранения углекислого газа [31, 34].

В данной работе нам удалось выделить кристаллы соединений двух металлов – лантана (I) и неодима (II), содержащих, по данным РСА, катионный структурный фрагмент одинакового состава $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2]^{3+}$, внешнесферные анионы Tfa^- и молекулы воды.

Идентичность полученного основного порошкообразного продукта II и исследованных методом РСА монокристаллов подтверждена совпадением экспериментальной и теоретической порошковых рентгенограмм (рис. 1).

По данным РСА, наиболее существенное различие между структурами I и II заключается в том, что соединение I кристаллизуется в моноклинной группе $C2/c$, и ось 2 проходит через катионный фрагмент $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2]^{3+}$ (т.е. симметрически независимая часть содержит половину катионного фрагмента), в то время как соединение II кристаллизуется в триклинной группе $P\bar{1}$, а симметрически независимая часть элементарной ячейки II содержит полный комплексный катион. В структуре $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2]^{3+}$ четыре атома Ln расположены в вершинах тетраэдра ($\text{Ln}\cdots\text{Ln} \approx 4 \text{ \AA}$), над гранями тетраэдра на высоте $0.83\text{--}0.98 \text{ \AA}$ находятся четыре $\mu_3\text{-OH}$ группы, формирующие кубановое металл-кислородное ядро $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4\}$ (рис. 2). Примеры соединений с кубановым ядром широко описаны в литературе для *d*- и *f*-элементов, причем как в изолированных молекулярных кластерах [13, 14], так и в структурных

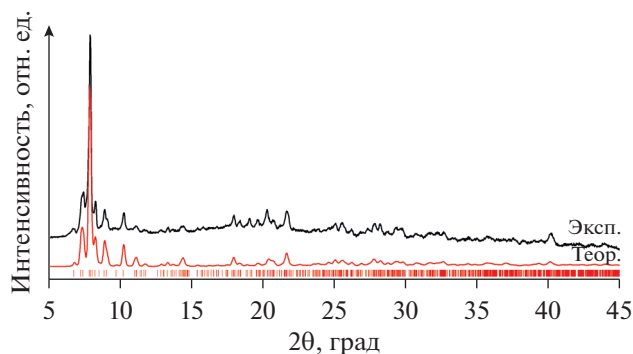


Рис. 1. Сопоставление данных РФА порошка II и теоретической рентгенограммы, рассчитанной по кристаллической структуре II. При расчете учтены эффекты теплового расширения ($a = 12.988(7)$, $b = 13.950(8)$, $c = 22.735(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 95.78(5)^\circ$, $\beta = 92.75(4)^\circ$, $\gamma = 109.48(6)^\circ$, $V = 3849(4) \text{ \AA}^3$) и наличие (001) текстуры. Вертикальными линиями снизу показаны рассчитанные положения брэгговских пиков.

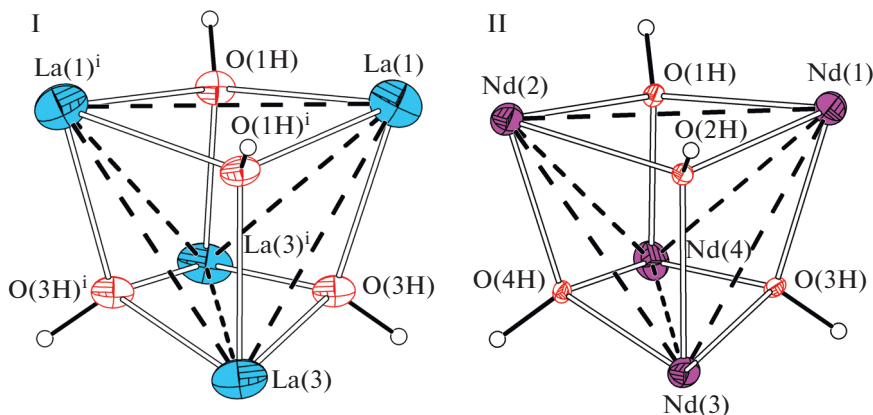


Рис. 2. Строение кубанового металл-кислородного остова в четырехъядерном комплексном катионе $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{Detadch})_2]^{3+}$ в кристаллических структурах I и II. Для ясности показаны только атомы Ln и группы μ_3 -OH. Штриховыми линиями показаны ребра тетраэдра Ln_4 .

блоках более сложных полиядерных комплексов [35, 36] и координационных полимеров [37, 38].

В комплексном катионе $[\text{La}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{Detadch})_2]^{3+}$ присутствуют два типа атомов Ln, различающиеся координационным окружением (рис. 3). Первый тип представлен парами атомов La(1), La(1)ⁱ в I и Nd(1), Nd(2) в II с однотипным координационным окружением (трехшапочная тригональная призма, КЧ 9), которое целесообразно рассмотреть на примере Nd(1). Атом Nd(1) находится в окружении трех атомов азота N(7)–N(9) бихелатного Deta, атомов кислорода O(1H)–O(3H) трех μ_3 -OH групп, двух атомов кислорода (O(1) и O(3)) одного мостикового Detadch[−], а также одного атома кислорода (O(9)) мостикового Tfa[−] (табл. 2). При этом мостиковый Tfa[−] вторым атомом кислорода (O(10)) входит в координационное окружение Nd(2).

Второй тип атомов Ln представлен парами La(3), La(3)ⁱ в I и Nd(3), Nd(4) в II также с однотипным координационным окружением (одношапочная квадратная антипризма, КЧ 9), рассмотренным на примере Nd(3). Атом Nd(3) окружен тремя атомами азота N(13)–N(15) бихелатного Deta, атомами кислорода O(2H)–O(4H) трех групп μ_3 -OH, атомами кислорода O(4) и O(8) двух мостиковых Detadch[−], а также одним атомом кислорода O(13) терминального Tfa[−] (табл. 2). Терминальные анионы Tfa[−] образуют внутримолекулярные водородные связи с группами μ_3 -OH (табл. 3).

Отметим, что оба аниона Detadch[−] выступают лишь как мостиковые лиганды в отличие от четырех бихелатных Deta, при этом центральный атом азота Detadch[−] протонирован и вообще не участ-

вует в координации с металлом, вместо этого группа NH_2^+ образует две водородные связи (внутримолекулярную и межмолекулярную).

Несмотря на идентичное строение комплексного катиона, соединения I и II различаются составом внешнесферных лигандов, что объясняет и различия в симметрии кристаллической решетки. В структуре I один из внешнесферных Tfa[−] и молекула HTfa разупорядочены по двум кристаллографически эквивалентным позициям с равной заселенностью, в структуре II все внешнесферные анионы Tfa[−] упорядочены. В пустотах упаковки комплексных катионов и анионов расположены внешнесферные молекулы воды, образующие систему водородных связей.

Квантово-химическое моделирование изолированного катионного фрагмента $[\text{La}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{Detadch})_2]^{3+}$ показало хорошее согласие оптимизированной геометрии с результатами РСА (рис. 4), длины соответствующих связей различаются в среднем на 0.03Å (табл. 2). Необходимо отметить, что локализация протонов на группах NH_2^+ и анионах OH^- в квантово-химических расчетах также подтверждает выводы РСА. Расчет частот и формы нормальных колебания позволяет корректно провести отнесение полос в экспериментальном спектре (рис. 5). Теоретический и экспериментальный спектры достаточно хорошо согласуются и по положению, и по интенсивности полос. Большие относительные интенсивности полос в области 1200–700 cm^{-1} в экспериментальном спектре связано с наличием внешнесферных лигандов, не включенных в расчет. По данным расчета, полосы поглощения при 1596, 1490 и 1339 cm^{-1} связаны с колебаниями кар-

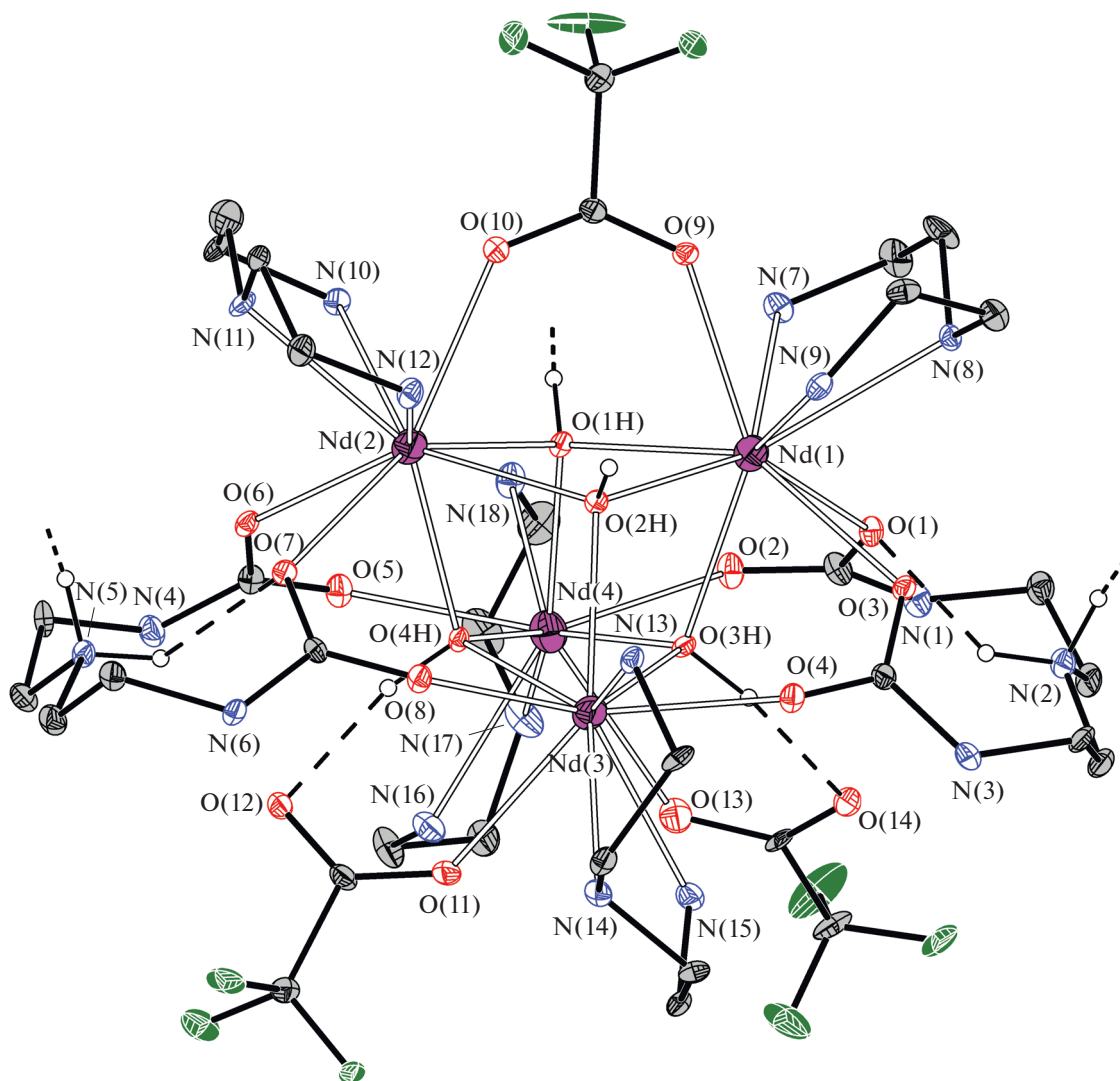


Рис. 3. Строение комплексного катиона $[\text{Nd}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2]^{3+}$ в кристаллической структуре II. Атомы водорода для ясности частично не показаны. Штриховыми линиями показаны водородные связи.

баматных групп, и их наличие в экспериментальном ИК-спектре порошка II дополнительно подтверждает состав соединения (рис. 5).

В заключение отметим следующее. В результате контролируемого гидролиза трифторацетатов La и Nd под действием диэтилентриамина были синтезированы новые молекулярные гидроксокомплексы с четырехъядерным кубановым остовом $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4\}$. Взаимодействие диэтилентриамин-амин с углекислым газом на воздухе в процессе синтеза привело к *in situ* образованию анионного лиганда диэтилентриамин-N,N'-дикарбамата, вошедшего в состав комплексов. Комплексы с таким лигандом выделены впервые. Структура комплексов установлена по результатам РСА, а количественный и фазовый состав подтвержден сово-

купностью методов: РФА, ИК-спектроскопией, элементным анализом. Квантово-химические DFT расчеты показывают хорошее согласие геометрии комплекса с результатами рентгеноструктурного анализа, а рассчитанный колебательный спектр соответствует экспериментальному, дополнительно подтверждая состав и структуру комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств "Программы развития Московского университета".

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в комплексных катионах $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{Detadch})_2]^{3+}$ в структурах I и II по данным РСА и DFT-расчета

Связь Ln–L	Ln = La (I)		Ln = Nd (II)
	РСА	DFT	РСА
Ln(1)–O(1)	2.529(7)	2.611	2.456(10)
Ln(1)–O(3)	2.516(8)	2.562	2.541(12)
Ln(1)–O(1H)	2.538(8)	2.590	2.499(10)
Ln(1)–O(2H)	2.538(7)	2.573	2.474(8)
Ln(1)–O(3H)	2.498(6)	2.495	2.426(11)
Ln(1)–O(9)	2.590(8)	2.588	2.509(12)
Ln(1)–N(7)	2.719(10)	2.730	2.663(16)
Ln(1)–N(8)	2.733(11)	2.722	2.692(12)
Ln(1)–N(9)	2.751(11)	2.742	2.629(13)
Ln(2)–O(6)	2.516(8)	2.543	2.500(10)
Ln(2)–O(7)	2.529(7)	2.621	2.453(10)
Ln(2)–O(1H)	2.538(7)	2.572	2.493(8)
Ln(2)–O(2H)	2.538(8)	2.579	2.478(11)
Ln(2)–O(4H)	2.498(6)	2.497	2.421(11)
Ln(2)–O(10)	2.590(8)	2.599	2.535(12)
Ln(2)–N(10)	2.751(11)	2.732	2.642(17)
Ln(2)–N(11)	2.733(11)	2.726	2.688(13)
Ln(2)–N(12)	2.719(10)	2.743	2.681(15)
Ln(3)–O(4)	2.518(8)	2.561	2.432(11)
Ln(3)–O(8)	2.541(7)	2.613	2.424(9)
Ln(3)–O(2H)	2.533(6)	2.562	2.467(12)
Ln(3)–O(3H)	2.474(7)	2.513	2.459(9)
Ln(3)–O(4H)	2.502(8)	2.505	2.436(11)
Ln(3)–O(11)	2.626(9)	2.623	2.584(13)
Ln(3)–N(13)	2.713(9)	2.733	2.665(15)
Ln(3)–N(14)	2.722(9)	2.756	2.699(17)
Ln(3)–N(15)	2.720(9)	2.708	2.633(16)
Ln(4)–O(2)	2.541(7)	2.604	2.471(10)
Ln(4)–O(5)	2.518(8)	2.544	2.511(12)
Ln(4)–O(1H)	2.533(6)	2.550	2.456(11)
Ln(4)–O(3H)	2.502(8)	2.515	2.423(11)
Ln(4)–O(4H)	2.474(7)	2.520	2.434(9)
Ln(4)–O(13)	2.626(9)	2.634	2.639(17)
Ln(4)–N(16)	2.720(9)	2.709	2.679(16)
Ln(4)–N(17)	2.722(9)	2.759	2.684(17)
Ln(4)–N(18)	2.713(9)	2.726	2.63(2)

Таблица 3. Параметры внутримолекулярных водородных связей O–H...O и N–H...O в комплексных катионах $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH}_2)]^{3+}$

D–H...A	Расстояние, Å			∠DHA, град
	D–H	H...A	D–A	
Ln = La (I)				
O(3H)–H(3)...O(14)	0.999	1.974	2.936	160.9
O(4H)–H(4)...O(12)	0.999	1.974	2.936	160.9
N(5)–H...O(7)	0.911	2.214	2.834	124.6
N(2)–H...O(1)	0.911	2.214	2.834	124.6
Ln = Nd (II)				
O(3H)–H(3)...O(14)	1.000	1.911	2.883	163.3
O(4H)–H(4)...O(12)	0.999	1.894	2.863	162.7
N(5)–H...O(7)	0.910	2.150	2.757	123.4
N(2)–H...O(1)	0.910	2.089	2.788	132.8

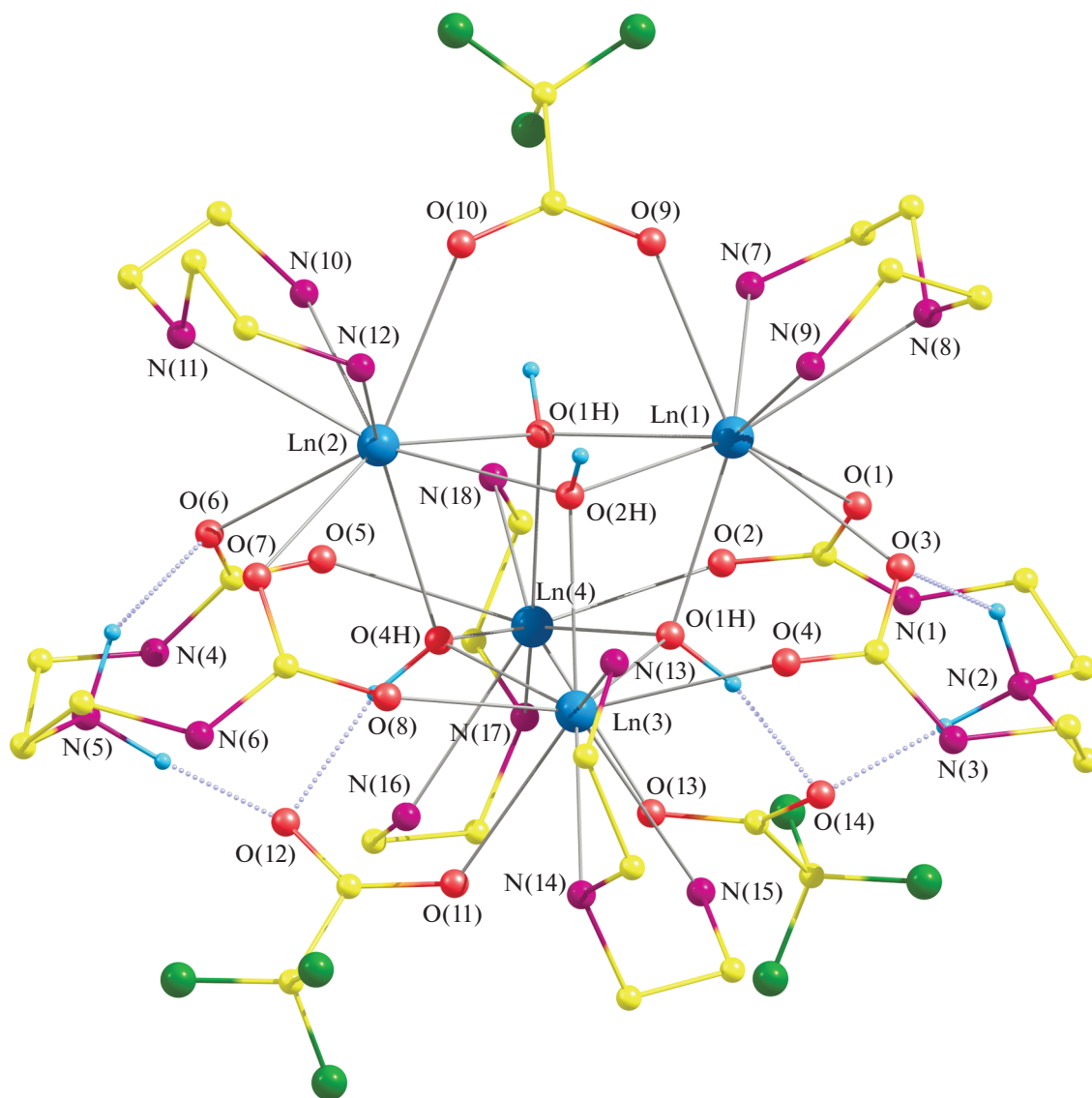


Рис. 4. Оптимизированная геометрия (DFT) комплексного катиона $[\text{La}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH}_2)]^{3+}$. Часть атомов водорода для ясности не показана.

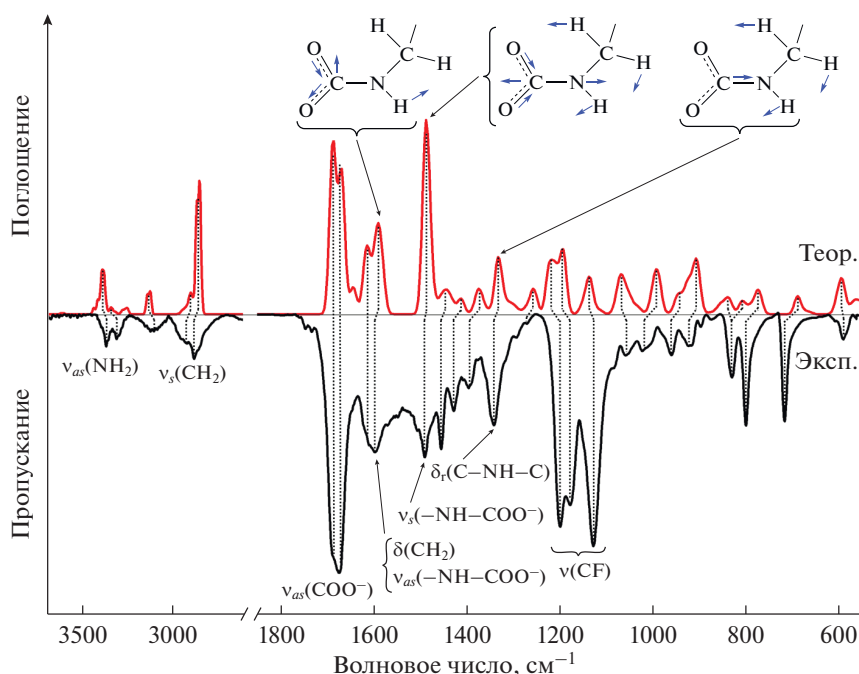


Рис. 5. Сопоставление экспериментального ИК-спектра II и теоретического (DFT) колебательного спектра катиона $[\text{Ln}_4(\text{Deta})_4(\text{OH})_4(\text{Tfa})_3(\text{DetadcH})_2]^{3+}$. Частоты нормальных колебаний в теоретическом спектре приведены с учетом масштабирующих коэффициентов (0.93–0.95). Пунктирными линиями показано соответствие полос в спектрах. Для теоретического спектра приведены формы нормальных колебаний с участием карбаматной группы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00277).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'Vries R.F., Álvarez-García S., Sneško N. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 6316.
2. Kreno L.E., Leong K., Farha O.K. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 1105.
3. Souri N., Tian P., Platas-Iglesias C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 1456.
4. Wang W.-M., Li X.-Z., Zhang L. et al. // New J. Chem. 2019. P. 7419.
5. Guo F.S., Leng J.D., Liu J.L. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 405.
6. Feng L., Pang J., She P. et al. // Adv. Mater. 2020. V. 66. P. 1.
7. Nikolaeva A., Nygaard R., Martynova I. et al. // Polyhedron. 2020. P. 114373.
8. Kendin M., Tsybarenko D. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2019. V. 140. P. 367.
9. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M. et al. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 5803.
10. Grebenyuk D., Ryzhkov N., Tsybarenko D. // J. Fluor. Chem. 2017. V. 202. P. 82.
11. Suzuki Y., Nagayama T., Sekine M. et al. // J. Less-Common Met. 1986. V. 126. P. 351.
12. Calvez G., Le Natur F., Daiguebonne C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 340. P. 134.
13. Wang R., Liu H., Carducci M.D. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2743.
14. Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2017. V. 84. P. 225.
15. Guo P.H., Liu J.L., Zhang Z.M. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1233.
16. Abbas G., Lan Y., Kostakis G.E. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 8067.
17. Grebenyuk D., Martynova I., Tsybarenko D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 3103.
18. Calvez G., Daiguebonne C., Guillou O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 3172.
19. Calvez G., Guillou O., Daiguebonne C. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2008. V. 361. P. 2349.
20. Wang R., Zheng Z., Jin T. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 1813.
21. Langley S.K., Chilton N.F., Gass I.A. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 12656.
22. Datta S., Baskar V., Li H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 4216.
23. Andrews P.C., Deacon G.B., Frank R. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 744.
24. Grebenyuk D., Zobel M., Polentarutti M. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8049.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.

27. *Granovsky A.A.* Firefly Computational Program Chemistry. Version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
28. *Dolg M., Stoll H., Savin A. et al.* // *Theor. Chim. Acta.* 1989. V. 75. P. 173.
29. *Dolg M., Stoll H., Preuss H.* // *Theor. Chim. Acta.* 1993. V. 85. P. 441.
30. *Wong M.K., Shariff A.M., Bustam M.A.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 10816.
31. *Septavaux J., Tosi C., Jame P. et al.* // *Nat. Chem.* 2020. V. 12. P. 202.
32. *Thompson J., Richburg H., Liu K.* // *Energy Procedia.* 2017. V. 114. P. 2030.
33. *Wang P., Fei Y., Li Q. et al.* // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 6681.
34. *Poisson G., Germain G., Septavaux J. et al.* // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 6436.
35. *Zhou Y., Zheng X.Y., Cai J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 2037.
36. *Ma X.-F., Wang H.-L., Zhu Z.-H. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 11338.
37. *Zhou J., Yan S., Yuan D. et al.* // *CrystEngComm.* 2009. V. 11. P. 2640.
38. *Cheng J.W., Zheng S.T., Liu W. et al.* // *CrystEngComm.* 2008. V. 10. P. 1047.