

УДК 661.848;546.541/49;546.650

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ $\{\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Cd}_2\}$, $\{\text{Tb}_2^{\text{III}}\text{Cd}_2\}$ И $\{\text{Eu}_2^{\text{III}}\text{Zn}_2\}$ КОМПЛЕКСОВ С АНИОНАМИ ПЕНТАФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И АЦЕТОНИТРИЛОМ

© 2022 г. М. А. Шмелев¹*, Ю. К. Воронина¹, Н. В. Гоголева¹, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко^{1,2}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 30.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Разработаны методы синтеза и охарактеризованы новые гомо- и гетерометаллические комплексы кадмия $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$ (I), $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_6(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$ (II) и цинка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]$ (III), $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$ (IV), которые могут служить предшественниками для синтеза соединений с N-донорными лигандами. Комплексы I и II отличаются координацией молекулы MeCN, в II – каждым из ионов Tb^{3+} . Кроме того, дополнительная координация MeCN приводит к большому искажению металлоостова $\{\text{Tb}_2\text{Cd}_2\}$ комплекса II. Кристаллические упаковки I–IV стабилизированы присутствием многочисленных межмолекулярных O...H, F...F, C–H...F и C–H...O взаимодействий. Новые соединения охарактеризованы по данным РСА (CCDC № 2076524 (I), 2082731 (II), 2082803 (III), 2076525 (IV)), ИК-спектроскопии, C,H,N-анализа и РФА.

Ключевые слова: кадмий, цинк, европий, тербий, пентафторбензойная кислота, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22040041

Интерес к гетерометаллическим комплексам переходных металлов с ионами лантанидов вызван возможностью получать ярко люминесцирующие соединения, которые могут применяться, например, при создании оптических усилителей и сенсорных материалов на основе люминесцентных пленок [1–5]. Полиядерные металлоостовы в составе молекулярных гетерометаллических соединений можно использовать в качестве готовых блоков для каркасных металлоорганических полимеров [6–8], в которых могут сохраняться или изменяться свойства аналогичных по составу молекулярных комплексов.

При синтезе соединений с фотолюминесцентными свойствами широко используются галогензамещенные органические лиганды, поскольку отсутствие связей C–H может способствовать повышению эффективности люминесценции комплексов за счет отсутствия эффекта тушения [9, 10], а присутствие нековалентных взаимодействий ($\pi\cdots\pi$, C–H...Hal, Hal...Hal, C–Hal... π) приводит к формированию соединений необычного строения [11–16]. Роль нековалентных взаимодействий между ареновыми и перфторареновыми ароматическими системами неоднократно отме-

чалась нами при описании структур и кристаллических упаковок комплексов переходных металлов с анионами фторзамещенных бензойных кислот [11, 17, 18]. При этом следует прежде всего отметить формирование гомо- и гетерометаллических координационных полимеров и молекулярных комплексов, имеющих необычный состав и строение (2,3,4,5-тетрафторбензоатные димеры, гетероанионные полимеры) [17, 19].

Большинство гетерометаллических комплексов $\text{M}^{2+}-\text{Ln}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) были получены посредством замещения неорганических анионов в солях M и Ln в результате реакции с карбоксилатом калия [18–29]. Однако в ряде случаев при получении комплексов по данной методике происходит координация неорганических анионов ионами металлов, что может негативно сказываться на люминесцентных свойствах и влиять на строение образующихся соединений [30]. Использование в качестве исходных соединений предварительных полученных гетерометаллических карбоксилатных комплексов, содержащих координированные лабильные молекулы растворителя, позволяет избежать присутствия дополнительных конкурирующих анионов в реакционной среде. Входящие в

координационную сферу ионов металлов молекулы растворителя впоследствии способны легко замещаться на N- и O-донорные лиганды в процессе синтеза целевых соединений.

Ранее были синтезированы полимерные кадмий-лантанидные и цинк-лантанидные комплексы с анионами пентафторбензойной кислоты и 1,10-фенантролином (**Phen**) $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]_n$ и $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]$ [17], на первой стадии синтеза которых реализовывалось взаимодействие пентафторбензоатов *d*- и *f*-металла.

В настоящей работе представлен синтез и исследование строения $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$ и $\{\text{Ln}_2\text{Zn}_2\}$ соединений с анионами пентафторбензойной кислоты и координированными молекулами ацетонитрила, которые были получены в условиях, аналогичных первой стадии синтеза комплексов $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]_n$ и $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]$, и могут рассматриваться как их предшественники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием MeCN ($\geq 99.5\%$), EtOH (96%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99+%, Acros Organics), KOH (“х. ч.”), Phen (99%, Alfa Aesar). Соединения $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$, $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11] и $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8]$ [31] синтезировали по известным методикам. Соединение $\text{Zn}(\text{OH})_2$ получали реакцией стехиометрических количеств KOH и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде.

Синтез $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$ (I). К раствору 0.100 г (0.166 ммоль) соединения $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$ в 5 мл MeCN добавляли 0.146 г $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.083 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($T = \sim 5^\circ\text{C}$). Выход соединения I составил 0.169 г (72.4% в расчете на соединение $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$).

Найдено, %: C 33.4; H 0.4; N 2.0.
Для $\text{C}_{78}\text{H}_{12}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{50}\text{Cd}_2\text{Eu}_2$
вычислено, %: C 33.2; H 0.2; N 1.8.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3661 сл, 2988 сл, 2304 сл, 2277 сл, 1653 ср, 1607 с, 1584 с, 1526 ср, 1491 с, 1392 с, 1296 с, 1261 ср, 1108 с, 990 с, 934 ср, 830 ср, 768 с, 753 ср, 742 с, 696 с, 626 сл, 584 сл, 508 сл.

Синтез $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_6(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$ (II) выполняли по методике, аналогичной для I, с использованием 0.143 г $[\text{Tb}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8]$ (0.083 ммоль) вместо $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 9 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($T = \sim 5^\circ\text{C}$). Выход II 0.160 г (62.9% в расчете на соединение $[\{\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})(\text{H}_2\text{O})_4\}_n \cdot n(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^-]$).

Найдено, %: C 35.4; H 0.9; N 4.2.
Для $\text{C}_{90}\text{H}_{30}\text{O}_{20}\text{N}_{10}\text{F}_{50}\text{Cd}_2\text{Tb}_2$
вычислено, %: C 35.3; H 1.0; N 4.6.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3663 сл, 2988 сл, 2303 сл, 2278 сл, 1653 ср, 1602 с, 1586 с, 1526 ср, 1495 с, 1389 с, 1298 с, 1261 ср, 1108 с, 990 с, 935 ср, 830 ср, 768 с, 751 ср, 750 с, 699 с, 621 сл, 592 сл, 508 сл.

Синтез $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2]_n$ (III). К раствору 0.200 г (0.673 ммоль) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл EtOH добавляли раствор 0.323 г пентафторбензоата калия ($\text{C}_6\text{F}_5\text{COOK}$, 1.346 ммоль) в 15 мл EtOH, полученного при взаимодействии KOH и $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$. Реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение 30 мин, затем охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся белый осадок KNO_3 . Фильтрат выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении растворителя в течение 2 сут. Выпавшие бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ($T = \sim 5^\circ\text{C}$) и высушивали на воздухе. Выход III 0.293 г (86.1% в расчете на $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %: C 33.7; H 0.1.
Для $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{O}_5\text{F}_{10}\text{Zn}$
вычислено, %: C 33.3; H 0.4.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1989 сл, 1945 сл, 1793 сл, 1727 сл, 1645 ср, 1617 с, 1567 с, 1526 с, 1486 с, 1396 с, 1119 с, 993 с, 942 ср, 811 сл, 774 ср, 746 ср, 712 сл, 614 сл, 586 сл, 529 сл, 442 ср.

Синтез $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_4(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}]$ (IV). Методика А. К свежесажденному 0.075 г $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (0.742 ммоль) в 20 мл воды добавляли 0.314 г (1.485 ммоль) $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$ и перемешивали до полного растворения осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при 80°C в течение 2 ч, после чего упаривали досуха. Полученный осадок растворяли в 15 мл MeCN и добавляли 0.651 г $[\text{Eu}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.371 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовав-

шиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход IV 0.827 г (82.1% в расчете на $Zn(OH)_2$).

Методика Б. К раствору 0.100 г (0.198 ммоль) соединения III в 25 мл MeCN добавляли 0.348 г $[Eu_2(C_6F_5COO)_6(H_2O)_8] \cdot 2H_2O$ (0.198 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 60 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 7 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($T = \sim 5^\circ C$). Выход IV 0.206 г (76.9% в расчете на соединение III).

Найдено, %: C 34.4; H 0.5; N 2.3.
Для $C_{78}H_{12}N_4O_{20}F_{50}Zn_2Eu_2$
вычислено, %: C 34.6; H 0.4; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3675 сл, 2988 сл, 2901 сл, 2303 сл, 2277 сл, 1652 ср, 1609 ср, 1584 ср, 1525 ср, 1490 с, 1396 с, 1296 ср, 1264 сл, 1108 ср, 1077 сл, 1066 сл, 1046 сл, 991 с, 935 ср, 826 ср, 773 ср, 742 с, 703 сл, 653 сл, 624 сл, 584 сл, 508 сл.

Гетерометаллические соединения I, II, IV использовали для синтеза ранее полученных нами соединений $sl, 10$ -фенатролином состава $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$, $[Tb_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$ и $[Eu_2Zn_2(C_6F_5COO)_{10}(Phen)_2] \cdot 4MeCN$ [17].

Синтез $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$. К раствору 0.100 г комплекса I в 20 мл MeCN добавляли навеску 0.007 г Phen. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($T = \sim 5^\circ C$). Выход соединения 0.086 г (76.1% в расчете на соединение I).

Найдено, %: C 38.4; H 0.6; N 2.8.
Для $C_{50}H_{12.5}N_{3.5}O_{10}F_{20}CdEu$
вычислено, %: C 38.5; H 0.8; N 3.1.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1651 ср, 1625 ср, 1589 с, 1573 ср, 1519 ср, 1488 с, 1450 ср, 1432 сл, 1381 с, 1348 с, 1285 ср, 1220 сл, 1136 ср, 1102 с, 996 с, 927 ср, 863 ср, 846 сл, 830 с, 760 с, 723 с, 699 с, 651 ср, 637 ср, 618 ср, 559 ср, 544 ср, 500 сл.

Синтез $[Tb_2Cd_2(Phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n \cdot 3nMeCN$. К раствору 0.100 г комплекса II в 20 мл MeCN добавляли навеску 0.006 г Phen. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин при 70°C и полу-

ченный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 2 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($T = \sim 5^\circ C$). Выход соединения 0.070 г (68.2% в расчете на соединение II).

Найдено, %: C 38.5; H 0.6; N 2.9.
Для $C_{50}H_{12.5}N_{3.5}O_{10}F_{25}CdTb$
вычислено, %: C 38.3; H 0.8; N 3.1.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1648 ср, 1629 ср, 1589 с, 1576 ср, 1516 ср, 1488 с, 1447 ср, 1435 сл, 1383 с, 1346 ср, 1285 ср, 1219 ср, 1138 ср, 1102 с, 989 ср, 929 ср, 862 сл, 845 ср, 829 ср, 762 с, 726 с, 697 ср, 648 ср, 643 ср, 622 сл, 560 ср, 543 сл, 502 ср.

Синтез $[Eu_2Zn_2(C_6F_5COO)_{10}(Phen)_2] \cdot 4MeCN$. К раствору 0.100 г комплекса IV в 25 мл MeCN добавляли 0.007 г Phen. Реакционную смесь перемешивали в течение 80 мин при 70°C и полученный бесцветный раствор оставляли медленно испаряться на воздухе. Образовавшиеся через 8 сут бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ($T = \sim 5^\circ C$). Выход соединения 0.063 г (55.6% в расчете на соединение IV).

Найдено, %: C 40.2; H 0.7; N 3.5.
Для $C_{102}H_{28}N_8O_{20}F_{50}Zn_2Eu_2$
вычислено, %: C 39.9; H 0.9; N 3.7.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1724 ср, 1698 сл, 1651 с, 1612 с, 1518 сл, 1492 с, 1426 ср, 1395 с, 1313 ср, 1227 ср, 1145 ср, 1100 с, 987 с, 933 ср, 849 сл, 845 ср, 830 ср, 765 ср, 740 с, 725 с, 700 с, 645 ср, 588 ср, 506 сл.

ИК-спектры соединений 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).

РСА монокристаллов соединений выполнен на дифрактометрах Bruker Apex II (I и IV) и Bruker D8 Venture (II, III), оборудованных CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [32]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [33]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положение атомов водорода генерировано геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [34] с использованием OLEX2 [35]. Геометрия полиэдров атомов металлов опре-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–IV

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
<i>M</i>	2803.64	3063.88	505.53	2709.58
<i>T</i> , К	296	100	150	296
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	14.3259(7)	27.1874(7)	15.2692(14)	13.1947(3)
<i>b</i> , Å	23.8579(11)	13.8375(4)	5.9656(6)	13.6509(3)
<i>c</i> , Å	14.8740(7)	28.3728(8)	8.7070(8)	13.9538(4)
α , град	90	90	90	65.0930(10)
β , град	117.9260(10)	109.229(1)	104.938(3)	89.9450(10)
γ , град	90	90	90	75.2480(10)
<i>V</i> , Å ³	4491.7(4)	10078.5(5)	766.32(13)	2188.21(10)
<i>Z</i>	2	4	2	1
ρ (выч.), г/см ³	2.073	2.019	2.191	2.056
μ , мм ⁻¹	2.020	1.970	1.749	2.135
θ_{\max} , град	25.038	26.000	30.49	27.536
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.674/0.739	0.589/0.827	0.547/0.746	0.5769/0.7461
Число измеренных рефлексов	50595	54800	7782	21901
Число независимых рефлексов	8629	9831	4026	8571
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6673	8584	3674	7431
<i>R</i> _{int}	0.0933	0.0454	0.0386	0.0389
Число уточняемых параметров	711	783	4391	8785
GOOF	1.044	1.019	0.998	1.061
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0588	0.0267	0.0280	0.0362
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1506	0.0624	0.0636	0.0684
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e Å ⁻³	-1.545/1.829	-0.891/0.658	-0.700/0.532	-1.292/0.522

делена с использованием программы SHAPE 2.1 [36, 37]. Кристаллографические параметры структур I–IV представлены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2076524 (I), 2082731 (II), 2082803 (III), 2076525 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образца I проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance. Шаг съемки 0.02° 2θ, интервал съемки 5°–40° 2θ (CuK α , $\lambda = 1.54060$ Å, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Сравнение экспериментальной дифрактограммы с теоретической проводили с использованием программного обеспечения TOPAS 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии пентафторбензоатов кадмия(II) и европия(III) [11] в среде MeCN удалось выделить кристаллы соединения [Eu₂Cd₂(MeCN)₄-(C₆F₅COO)₁₀] (I, рис. 1). При замене пентафторбензоата Eu³⁺ в реакции I на аналогичную соль Tb³⁺ [31] кристаллизуется соединение [Tb₂Cd₂(MeCN)₆-(C₆F₅COO)₁₀] · 4MeCN (II, рис. 2), где, в отличие от I, каждый ион РЗЭ дополнительно координирует молекулу ацетонитрила. Фазовая чистота поликристаллического образца I была подтверждена методом РФА (рис. 3). Примеры координации молекул растворителя ионами лантанидов в подобных гетерометаллических карбоксилатных комплексах известны в литературе [38–41].

Следует отметить, что дополнительная координация лигандов для подобных пентафторбензоатных комплексов при сохранении строения металлоостова может наблюдаться и в других случаях.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики комплексов I–IV

Связь	<i>d</i> , Å			
	I M = Cd; Ln = Eu	II M = Cd; Ln = Tb	III M = Zn	IV M = Zn; Ln = Eu
M–N (MeCN)	2.271(5)–2.363(10)	2.275(3), 2.326(3)	1.978(4)	2.069(4), 2.254(4)
Ln–N (MeCN)		2.643(3)		
M–O (H ₂ O)			1.928(3)–1.972(3)	
M–O (C ₆ F ₅ COO [–])	2.224(6)–2.517(6)	2.247(2)–2.550(2)		1.990(3)–2.082(3)
Ln–O (C ₆ F ₅ COO [–])	2.280(9)–2.534(13)	2.370(2)–2.710(2)		2.298(3)–2.681(2)
M...M	7.560(5)	7.501(8)	4.548(1)	9.280(1)
M...Ln	4.040(8)	3.925(1)		4.023(1)
Ln...Ln	4.045(9)	4.069(1)		3.957(1)
Угол	ω, град			
MLnLn	171.4(1)	161.2(1)		166.8(1)

Так, мы получили гетерометаллический комплекс [Eu₂Cd₂(Phen)₂(C₆F₅COO)₁₀]_n, имеющий типичное для бензоатов *d*^{II}–*f*^{III}-элементов строение металлоостова мономерного фрагмента, а также [Eu₂Cd₂(Phen)₄(C₆F₅COO)₁₀], в котором атомы Eu³⁺, занимающие центральное положение в линейном металлоостове, помимо карбоксилатных анионов, также координируют молекулы 1,10-фенантролина [17].

При взаимодействии пентафторбензоатов цинка(II) и европия(III) [11] в MeCN получены кристаллы комплекса [Eu₂Zn₂(MeCN)₄(C₆F₅COO)₁₀] (IV, рис. 4), имеющего строение, аналогичное I. При замене пентафторбензоата Eu³⁺ в реакции IV на аналогичную соль Tb³⁺ пока не удалось выделить кристаллы, пригодные для РСА, а полученный поликристаллический осадок, по данным РФА, не соответствовал структуре комплекса IV. Вероятно, это связано с неустойчивостью многих комплексов с координированными молекулами растворителя [42, 43]. Однако с точки зрения удобства синтеза гетерометаллических комплексов из исходных соединений типа I, II, IV это не является недостатком.

Комплексы I–IV кристаллизуются в следующих пространственных группах: моноклинных *P*₂₁/*c* (I), *C*₂/*c* (II), *Pc* (III), триклинной *P* $\bar{1}$ (IV). Центр инверсии в I, II, IV располагается между центральными атомами Ln(1) и Ln(1A). В линейном тетраядерном металлоостове соединений I (рис. 1), II (рис. 2), IV (рис. 4) два центральных иона РЗЭ связаны четырьмя мостиковыми (I) или двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми (II, IV) анионами C₆F₅COO[–]. Концевые ионы *d*¹⁰-металлов связаны с металлоцентрами РЗЭ одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми

(I, IV) или одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми (II) анионами C₆F₅COO[–]. Каждый ион переходного металла координирует две молекулы MeCN, достраивая свое окружение до октаэдрического (I, CdO₄N₂; IV, ZnO₄N₂) или пентагонально-бипирамидального (II, CdO₅N₂). Координационное окружение иона Eu³⁺ в I имеет геометрию одношапочной тригональной призмы (EuO₇), а в IV – додекаэдра с треугольными гранями, тогда как ион Tb³⁺ в II достраивает свое окружение до девятивершинного полиэдра “muffin” связыванием молекулы ацетонитрила (TbO₈N). Координация к иону Tb³⁺ молекулы ацетонитрила влияет на геометрию тетраядерного металлоостова, что отображается в искажении линейной геометрии металлоостова (углы CdEuEu 171.4(1)° для I и CdTbTb 161.2(1)° для II). По данным КБСД, ранее синтезированы трех- и тетраядерные комплексы {LnZn₂}, {LnNi₂} и {Ln₂Co₂} с анионами монокарбоновых кислот, где, в отличие от комплексов I, II, IV, к каждому атому переходного металла координирована только одна молекула MeCN [44–47].

В соединении I координационный полиэдр CdO₄N₂ сопрягается вершиной с полиэдром EuO₇ соседнего атома лантанида, координационные полиэдры атомов лантанидов не имеют общих вершин и ребер (рис. 16). В соединении IV (рис. 46) координационный полиэдр ZnO₄N₂ сопрягается вершиной с полиэдром EuO₈N, а координационные полиэдры атомов лантанидов имеют общее ребро. Упаковка полиэдров соединения II значительно более плотная, так как, в отличие от соединения I, все соседние полиэдры металлов имеют общее ребро (рис. 26).

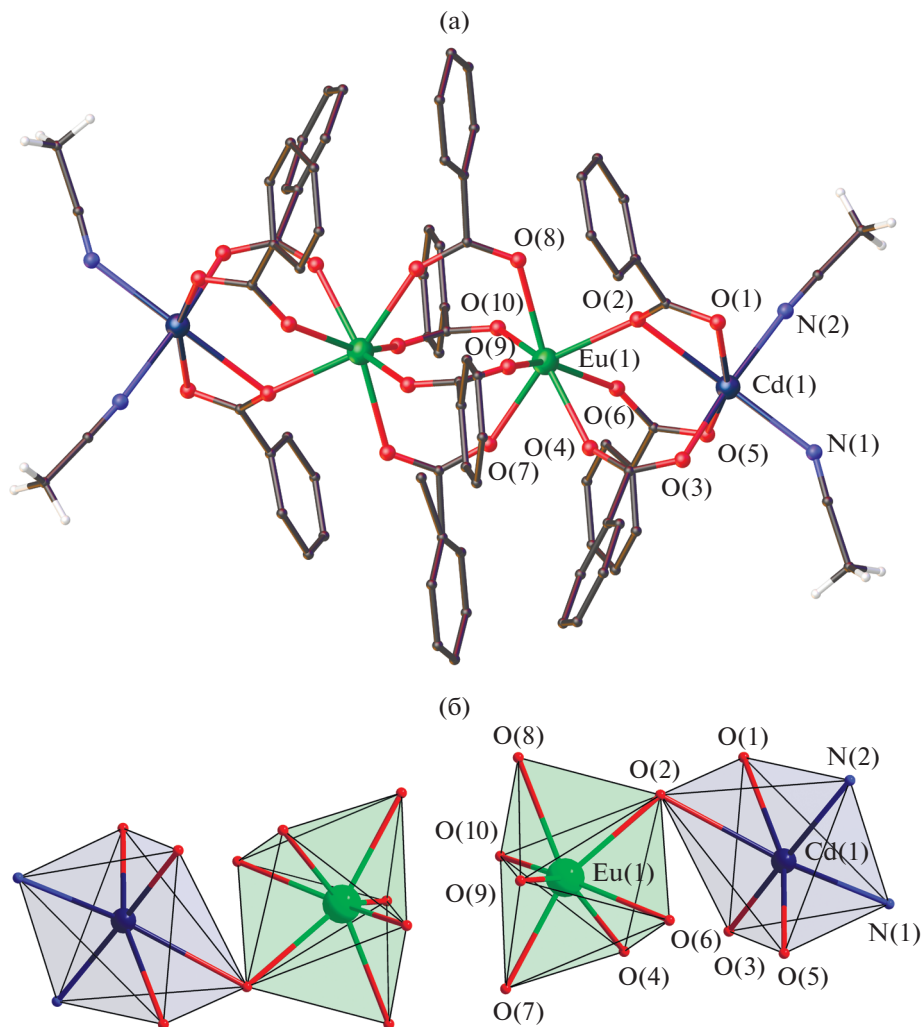


Рис. 1. Строение молекулы (а) и координационные полиэдры металлов (б) комплекса I. Атомы фтора на рисунке (а) не показаны.

В структуре соединения III (рис. 5) ионы Zn^{2+} связаны мостиковыми анионами $C_6F_5COO^-$ в 1D-полимерную цепь. Металлоцентр достраивает свое окружение до тетраэдрического (ZnO_4) координацией атомов O монодентатно связанного аниона $C_6F_5COO^-$ и молекулы воды.

В упаковке комплексов I, II, IV присутствует множество взаимодействий $F...F$ (2.686 Å), $C-F...π$ ($F...π$ 3.010(9)–3.509(3) Å) между пентафторбензоатными анионами, а также взаимодействия $C-H...F$, $C-F...π$ и $C-H...O$ ($C...O$ 3.171(5)–3.310(5), $F...π$ 2.865(4)–3.191(9), $C...F$ 3.068(15)–3.465(4) Å) между молекулами ацетонитрила и пентафторбензоатными анионами, которые стабилизируют упаковку молекул в кристалле.

В упаковке комплекса III координированная молекула воды участвует в образовании водородной связи с двумя атомами O двух монодентатно связанных анионов $C_6F_5COO^-$, формируя супрамолеку-

лярный полимерный слой ($O(1w)...O(4)$ 2.774(3), $O(4)...H(1wB)$ 1.927(3) Å, угол $O(4)H(1wA)O(1w)$ 163.6(2)°; $O(1wA)...O(4A)$ 2.731(4), $O(4A)...H(1wB)$ 1.884(3) Å, угол $O(4A)H(1wB)O(1wA)$ 163.5(2)°).

На примере ранее синтезированных $[Eu_2Cd_2(C_6F_5COO)_{10}L_x]$ пентафторбензоатных комплексов с молекулами пиридина (Py) и 2-фенилпиридина (2-Phpy) показано, что геометрия металлоостова $\{Cd-Eu-Eu-Cd\}$ сохраняется вне зависимости от лиганда, занимающего два координационных места в окружении атома Cd [11], тогда как координация Phep приводит к значительному искажению линейной геометрии $\{Eu_2Cd_2\}$ металлоостова и формированию полимерных структур [17] ($L = MeCN$, $Cd...Eu$ 3.925(1), $Eu...Eu$ 4.069(1) Å, угол $CdEuEu$ 161.2(1)°; $L = Py$, $Cd...Eu$ 3.892(1), $Eu...Eu$ 3.920(2) Å, угол $CdEuEu$ 172.8(1)°; $L = 2-Phpy$, $Cd...Eu$ 4.079(1), $Eu...Eu$ 3.926(1) Å, угол $CdEuEu$ 168.4(1)°;

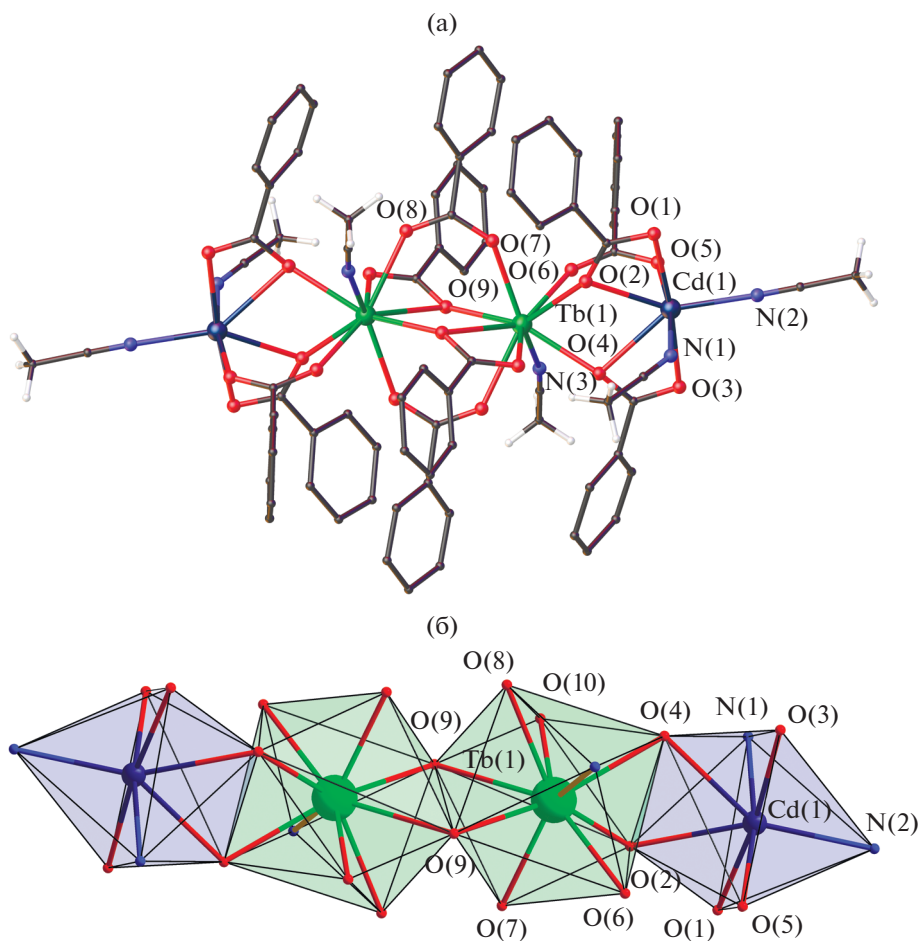


Рис. 2. Строение молекулы (а) и координационные полиэдры металлов (б) комплекса II. Атомы фтора и сольватные молекулы на рисунке (а) не показаны.

$L = \text{Phen}$, $\text{Cd} \dots \text{Eu}$ 3.987(1), $\text{Eu} \dots \text{Eu}$ 4.178(1) Å, угол CdEuEu 115.2(1)°.

Синтезированные соединения показали себя как удобные предшественники для синтеза гетерометаллических комплексов с ароматическими N-донорными лигандами. Так, при взаимодействии соединений I, II, IV с 1,10-фенантролином удалось выделить ранее описанные гетерометаллические комплексы $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2]_n \cdot 3n\text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) и $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_{10}(\text{Phen})_2] \cdot 4\text{MeCN}$ [17] (см. Экспериментальную часть).

Таким образом, показано, что при реакции пентафторбензоатов кадмия(II) или цинка(II) с пентафторбензоатами лантанидов(III) в среде ацетонитрила образуются гетерометаллические соединения с соотношением $\text{Ln} : \text{Zn}$ и $\text{Ln} : \text{Cd}$ равным 1 : 1, т.е. с таким, которое ранее наблюдалось в гетерометаллических молекулярных комплексах с пиридином, производными 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Очень интересно то, что $\text{Ln}-\text{Cd}$ комплекс имеет молекулярное строение,

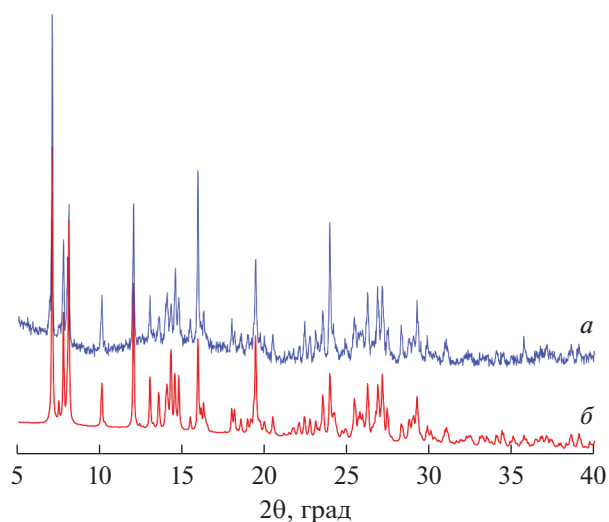


Рис. 3. Сравнение рассчитанной (а) и экспериментальной (б) дифрактограмм для комплекса I.

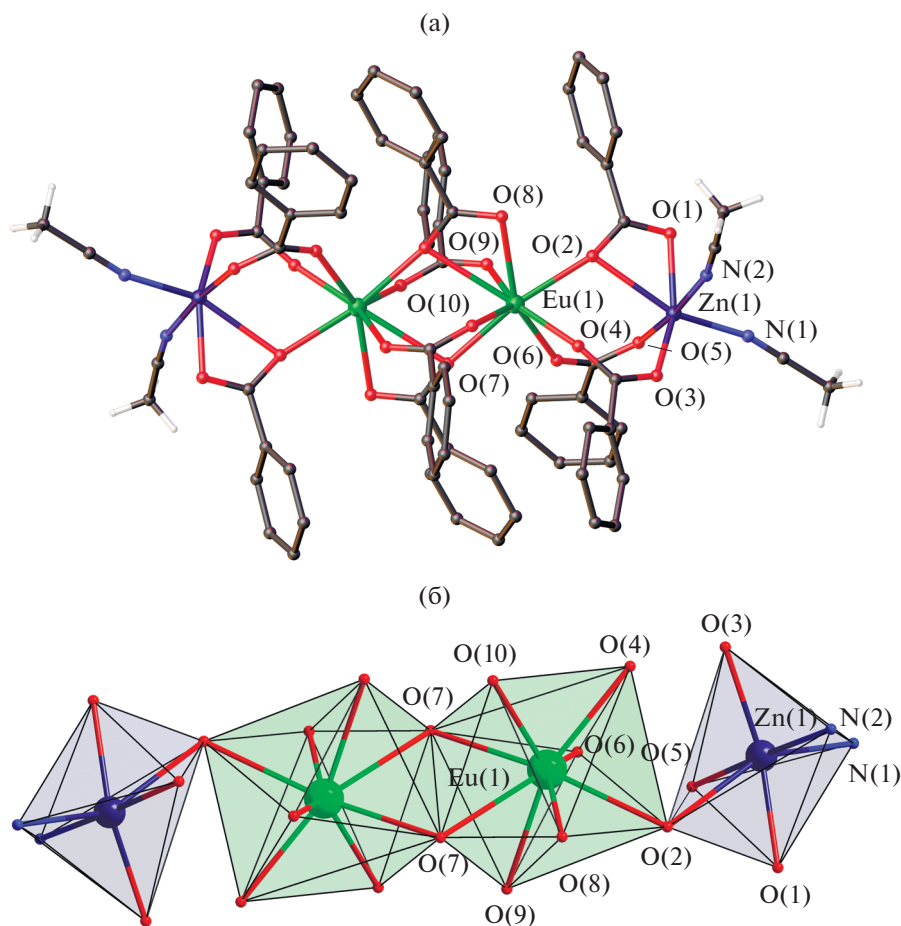


Рис. 4. Строение молекулы (а) и координационные полиэдры металлов (б) комплекса IV. Атомы фтора на рисунке (а) не показаны.

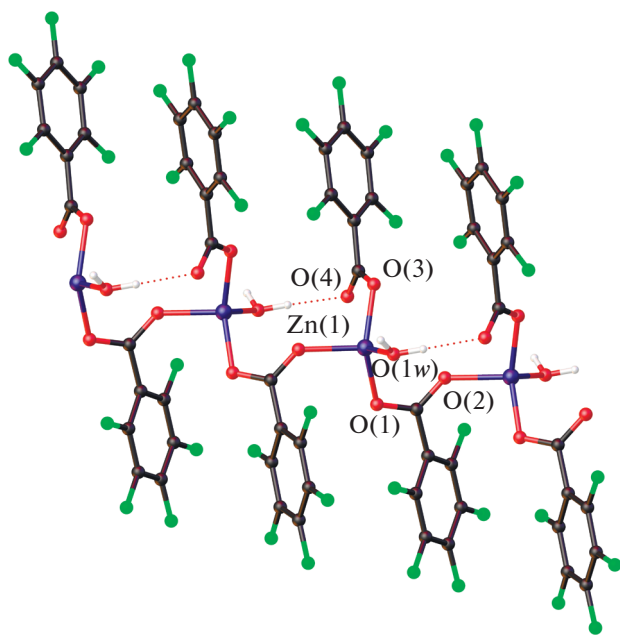


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи III.

хотя соединения с таким же металлокарбоксилатным остовом, но с хелатирующими лигандами, как правило, кристаллизуются в виде координационных полимеров. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при формировании полимеров существенную роль играют взаимодействия арен-перфторарен, а не стерические факторы, поскольку ацетонитрил занимает во внутренней сфере атома металла очень небольшой объем. Показано, что соединения I, II, IV можно использовать в качестве предшественников для синтеза гетерометаллических комплексов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. РСА, РФА, ИК-спектроскопия и С,Н,Н,С-анализ выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего

при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironova O.A., Ryadun A.A., Sukhikh T.S. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 19769.
2. Zhao S.-N., Wang G., Poelman D. et al. // Materials. 2018. V. 11. № 4. P. 572.
3. Runowski M., Woz'ny P., Lis S. et al. // Adv. Mater. Technol. 2020. V. 5. P. 1901091.
4. Wu S., Lin Y., Liu J. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. I. 17. P. 1707169.
5. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. I. 7. P. 1093.
6. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. I. 6. P. 722.
7. Сапьяник А.А., Федин В.П. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 387 (Sapianik A.A., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. I. 7. P. 443). <https://doi.org/10.1134/S1070328420060093>
8. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 1. С. 3 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 1. P. 1). <https://doi.org/10.1134/S1070328420010078>
9. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S. et al. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 49. P. 17921.
10. Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 640 (Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 679). <https://doi.org/10.1134/S1070328416090074>
11. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 8. P. 557). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080060>
12. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
13. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sakharov I.F. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1234. P. 130199.
14. Rozhkov A.V., Krykova M.A., Ivanov D.M. et al. // Angew Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 13. P. 4164.
15. Bear J.C., Cockcroft J.K., Williams J.H. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 4. P. 1731.
16. Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. P. 1084.
17. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. P. 5689.
18. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Сидоров А.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 7. С. 437 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 7. P. 493). <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
19. Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Гоголева Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 5. С. 830.
20. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Chem. Select. 2020. V. 5. P. 8475.
21. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
22. Cui Y., Chen G., Ren J., Qian Y., Huang J. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. I. 18. P. 4165.
23. Kiraev S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M. A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15.
24. Wu B., Hou T. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m457.
25. Cui Y., Zheng F., Qian Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2001. V. 315. № 2. P. 220.
26. Cui Y., Chen J.-T., Long D.-L. et al. // Dalton Trans. 1998. P. 2955.
27. Wu B., Zhao C.-X. // Acta Crystallogr. E. 2010. V. 66. P. m1075.
28. Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al. // Dalton Trans. 2010. V. 39. P. 8050.
29. Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Eremenko I.L. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 85.
30. Goldberg A., Kiskin M., Shalygina O. et al. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. № 4. P. 604.
31. Larionov S.V., Glinskaya L.A., Leonova T.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2009. V. 35. P. 808. <https://doi.org/10.1134/S1070328409110025>
32. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
33. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
35. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
36. Alvarez S., Llunell M. // Dalton Trans. 2000. № 19. P. 3288.
37. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
38. Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. P. 119631.
39. Wu B., Lu W., Zheng X. // J. Coord. Chem. 2002. V. 55. № 5. P. 497.
40. Chen F., Lu W., Zhu Y. et al. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. № 5. P. 808.
41. Wang Y.M., Rui Y.W., Wang X. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 104. P. 221.
42. Zorina-Tikhonova E.N., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 10. P. 1396.
43. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // IUCrJ. 2018. V. 5. P. 293.
44. Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 12. P. 1356.
45. Zheng Y.-Z., Evangelisti M., Tuna F., Winpenny R.E.P. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 2. P. 1057.
46. Burkovskaya N.P., Orlova E.V., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. P. 2442.
47. Egorov E.N., Mikhalev E.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. P. 2141.