

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
(ИОНХ РАН)

*На правах рукописи*

**Шмелев Максим Андреевич**

**ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ  
КОМПЛЕКСЫ Cd(II) С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ  
МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
д.х.н., профессор Сидоров Алексей Анатольевич,  
к.х.н. Гоголева Наталья Вячеславовна

Москва - 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	10
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1. Гомометаллические комплексы Cd(II) и Zn(II) с анионами монокарбоновых кислот.....	12
1.1.1 Карбоксилатные комплексы Cd(II) и Zn(II) с координированными молекулами растворителя .....	13
1.1.3. Карбоксилатные комплексы Cd(II) и Zn(II) с хелатирующими N-донорными лигандами .....	23
1.2.1 Гетерометаллические кадмий-лантанидные и цинк-лантанидные комплексы с анионами монокарбоновых кислот.....	32
1.2.2 Люминесцентные свойства кадмий-лантанидных гетерометаллических комплексов.....	38
1.3 Заключение .....	44
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	46
2.1. Исходные вещества и методы исследования .....	46
2.2 Синтез новых соединений .....	47
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	76
3.1. Синтез исходных соединений .....	77
3.2. Гетерометаллические {LnCd <sub>2</sub> } координационные соединения с анионами 3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензойной кислоты .....	80
3.2.1 Гетерометаллические {LnCd <sub>2</sub> } координационные соединения с анионами 3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензойной кислоты и монодентатными лигандами. ....	80
3.2.2 Гетерометаллические {LnCd <sub>2</sub> } координационные соединения с анионами 3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензойной кислоты и хелатирующими лигандами.....	89
3.2.3 Гетерометаллические {LnCd <sub>2</sub> } координационные полимеры с анионами 3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензойной кислоты и мостиковыми лигандами .....	98
3.3. Гетерометаллические {LnCd} комплексы с анионами 2-фуранкарбоновой, бензойной, 4-трифторметилбензойной кислот.....	109
3.4. Гомометаллические комплексы Cd и Zn с анионами фторзамещенных бензойных кислот. ....	118
3.4.1 Гомометаллические комплексы Cd и Zn с анионами пентафторбензойной и 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислот и N-донорными лигандами. ....	118
3.4.2. Гетерометаллические {LnCd} и {LnZn} комплексы с анионами пентафторбензойной кислоты и монодентатными N-донорными лигандами....	132
3.4.3. Гетерометаллические {LnCd} и {LnZn} комплексы пентафторбензойной кислоты с 2,2'-дипиридиллом и 4,4'-диметил-2,2'-дипиридиллом .....	139
3.4.4. Гетерометаллические {LnCd} и {LnZn} комплексы пентафторбензойной кислоты с 1,10-фенантролином и его замещенными аналогами. ....	148
3.4.5. {LnCd} Гетерометаллические комплексы пентафторбензойной кислоты с бидентатными мостиковыми и тридентатными хелатирующими лигандами...	164

<b>3.5. Гомометаллические и гетерометаллические комплексы кадмия с анионами пентафторфенилуксусной кислоты и 1,10-фенантролином.....</b>	<b>169</b>
<b>3.6. Синтез гетеролиптических комплексов Cd и Tb с анионами пентафторбензойной, 2-фуранкарбоновой и бензойной кислот.....</b>	<b>172</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>175</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>177</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Карбоксилатные комплексы относятся к одному из самых всесторонне исследуемых классов координационных соединений. Это связано с их использованием как в фундаментальных исследованиях, так и при решении различных прикладных задач. Активное развитие области получения и исследования металлорганических каркасных полимеров определяется в том числе успехами в изучении химии комплексов с анионами ди- и поликарбоновых кислот. Разнообразие строения и свойств координационных соединений с карбоксилатными лигандами связано с широким кругом известных карбоновых кислот и полифункциональных соединений, содержащих карбоксильные группы. Карбоксилатные комплексы 3d- и 4f-металлов используются в качестве мономолекулярных магнитов, катализаторов, для решения задач фотовольтаики и фотолюминесценции[1-3]. Широкая структурная вариативность, определяющая разнообразие физико-химических свойств гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов делают их удобными прекурсорами для получения функциональных материалов различного назначения.

До недавнего времени химия карбоксилатов кадмия была исследована очень фрагментарно, в результате чего сравнение особенностей химического поведения комплексов кадмия и 3d-элементов с анионами монокарбоновых кислот представлялось затруднительным. Опыт исследований в области химии карбоксилатных комплексов 3d-металлов позволяет значительно рационализировать методологию изучения карбоксилатов кадмия. В качестве эффективного подхода в такой работе перспективным являлось варьирование анионов монокарбоновых кислот с целью направленного влияния на строение кристаллизующихся соединений. Недавние систематические исследования триметилацетатных (пивалатных) комплексов кадмия указывают на целесообразность изучения комплексов с анионами ароматических кислот, в том числе в связи с перспективой проявления подобными объектами фотолюминесценции[4-7].

Использование различных производных бензойной кислоты – достаточно удобный и доступный инструмент управления нековалентными взаимодействиями, обуславливающими как молекулярное и кристаллическое строение соединений, так и их свойства. Для большинства бензойных кислот характерно образование водородных связей и стекинг-взаимодействий, прочность которых легко регулируется введением заместителей в бензольное кольцо. Наиболее удобные заместители для регулирования  $\pi$ -насыщенности ароматического цикла – галогенные – приводят к образованию галогеновых связей. Таким образом, используя различные производные бензойной кислоты, можно достаточно просто

обеспечивать контролируемое усиление какого-либо типа взаимодействий или, наоборот, их выключать [3, 8-12], что является важным направлением исследований современной химии и наук о материалах.

Тема представленного исследования связана с получением Ln-Cd (Ln(III)= Eu, Tb, Gd) гетерометаллических координационных соединений, проявляющих фотолюминесцентные свойства благодаря металл-центрированной люминесценции ионов лантанидов. Подобные соединения могут быть использованы в качестве оптических усилителей и сенсорных материалов для люминесцентных пленок, а наличие внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий может положительно сказываться на значениях квантовых выходов люминесценции [3]. Полиядерные металлоостовы в составе молекулярных гетерометаллических соединений можно использовать в качестве готовых вторичных блоков для каркасных металлоорганических полимеров [13-15].

#### **Степень разработанности темы исследования.**

Систематическое исследование было осуществлено только для пивалатов кадмия и показало ряд существенных отличий от химии аналогов с 3d-металлами [4-7]. Анализ литературных данных свидетельствует о гораздо более выраженной склонности кадмия образовывать координационные полимеры из-за большего ковалентного радиуса металлоцентра. Опубликованные результаты указывают на то, что объяснение этому явлению не сводится только к роли стерических факторов, определяющихся координационным полиэдром атома металла. Совершенно очевидно, что большую роль в химии комплексов кадмия с ароматическими кислотами играют и стейкинг взаимодействия. В настоящее время для анализа особенностей и перспектив практического использования карбоксилатов кадмия актуальной задачей является синтез и исследование соединений с анионами ароматических монокарбоновых кислот. Выбор конкретных ароматических кислот для такого исследования будет одним из главных факторов, определяющих его успешность.

**Цели и задачи.** Целью исследования являлось получение гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия(II) с анионами монокарбоновых кислот с различными ароматическими заместителями и *N*-донорными лигандами (монодентатными, хелатирующими, мостиковыми), анализ влияния межмолекулярных взаимодействий на структуру и свойства образующихся соединений, исследование люминесцентных свойств полученных Ln-Cd (Ln(III)= Eu, Tb, Gd) гетерометаллических комплексов.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

1. Синтез гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты с различными *N*-донорными ароматическими лигандами.

2. Синтез гетерометаллических комплексов кадмия с анионами ароматических кислот, не имеющих объемных заместителей: бензойной, 4-трифторметилбензойной и 2-фуранкарбоновой кислот.

3. Синтез гомо- и гетерометаллических пентафторбензоатных, 2,3,4,5-тетрафторбензоатных и пентафторфенилацетаных комплексов кадмия с различными *N*-донорными ароматическими лигандами. Синтез пентафторбензоатных комплексов цинка, необходимых для сравнения с кадмиевыми аналогами.

4. Установление молекулярного строения полученных соединений. исследование фотолюминесцентных свойств.

**Объекты и методы исследования.** В данной работе в качестве основных монокарбоновых ароматических кислот для синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия были выбраны: 3,5-ди-*трет*-бутилбензойная (Hdtbbnz) и пентафторбензойная (Hpfbnz) кислоты. Для отдельных экспериментов были использованы 2-фуранкарбоновая (Hfur), бензойная (Hbnz), 4-трифторметилбензойная (H(4-Tfmbz)), 2,3,4,5-тетрафторбензойная (Htfbnz), пентафторфенилуксусная (H(pfac)) кислоты.

Структура полученных соединений была определена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Для подтверждения фазовой чистоты образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасную спектроскопию (ИК), СНN анализ. Рентгеноструктурные исследования выполнены д.х.н. Кискиным М.А., д.х.н. Долгушиным Ф.М, д.х.н. Нелюбиной Ю.В, д.х.н. Лысенко К.А, к.х.н. Ворониной Ю.К., к.х.н. Александровым Г.Г., к.х.н. Якушевым И.А, а также автором. Рентгенофазовые исследования выполнены д.х.н. Кискиным М.А., а также автором. Исследования люминесцентных свойств выполнены Вараксиной Е.А. и Коршуновым В.М. под руководством д.х.н. Тайдакова И.В.

#### **Научная новизна и практическая значимость работы.**

Синтезировано, структурно охарактеризовано и исследовано 70 новых гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия, 6 комплексов цинка и 1 комплекс тербия с анионами ароматических монокарбоновых кислот, из них 64 соединения охарактеризованы методом РСА.

Получена серия гетерометаллических 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных(dtbbnz) комплексов на основе металлофрагментов  $\{LnCd_2(dtbbnz)_7\}$  и  $\{LnCd_2(dtbbnz)_6(NO_3)\}$ , в которых атом лантанида является центральным и координационное окружение атомов

кадмия достраивается двумя или тремя атомами нейтральных *O*- или *N*-донорных монодентатных, мостиковых или хелатирующих лигандов. Геометрия металлоостова во всех соединениях остается практически неизменной. Впервые на примере соединения  $[\text{LnCd}_2(2,4\text{-lut})_4(\text{dtbbnz})_7]$  зафиксирована координация двух молекул  $\alpha$ -замещенного пиридина (2,4-лутидина) к одному атому металла в полиядерном карбоксилатном комплексе.

Установлено, что гомометаллические пентафторбензоатные комплексы с 2,4-лутидином (2,4-lut), изохинолином (iquin), 1,10-фенантролином (phen), имеющие состав, типичный для молекулярных карбоксилатных комплексов являются необычными 1D координационными полимерами:  $[\text{Cd}(2,4\text{-lut})(\text{pfbnz})_2]_n$ ,  $[\text{Cd}(\text{iquin})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]_n$ ,  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{pfbnz})_2]_n$ . Реакция пентафторбензоата кадмия с 7,8-бензохинолином (bquin) приводит к образованию ионного соединения  $[\text{Cd}(\text{pfbnz})_3^-]_n \cdot n\text{Hbquin}^+$ , в котором заряд анионного полимера компенсируют катионы 7,8-бензохинолиния.

Установлено, что гетерометаллические пентафторбензоатные комплексы на основе фрагментов  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}\}$  и  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_{10}\}$  в зависимости от строения *N*-донорного ароматического лиганда и условий кристаллизации могут образовывать координационные полимеры неизвестного ранее типа:  $[\text{Ln}_2\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_8]_n$  ( $\text{L} = 3$ -этинилпиридин),  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n$  и  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_8]_n$  ( $\text{L} = \text{phen}$ , 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил, пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролин, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин) или молекулярные комплексы с типичным для таких составов строением:  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  и  $(\text{L} = \text{phen}$ , пиридин, 2-фенилпиридин, 2,2'-дипиридил, 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин). На примере соединений  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}\}_x$  и  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_8\}_x$  показано, что в зависимости от температуры кристаллизации они могут кристаллизоваться в молекулярной или полимерной форме.

Получен новый тип линейного гетерометаллического карбоксилатного комплекса  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{pfbnz})_{10}]$ , в котором к каждому из четырех атомов металла координирована молекула phen.

Установлено, что гетерометаллические комплексы  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  и  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_8]$  могут быть получены и с лигандами пинцера типа: молекулярный с 2,2':6',2''-терпиридином и 1D полимер с тетра-(2-пиридинил)пиразином.

Обнаружена способность пентафторбензоатных анионов образовывать гетеролептические комплексы, в которых они сочетаются с анионами бензойной и 2-фуранкарбоновой кислоты с соотношением 1:1.

На примере комплексов с анионами 2-фуранкарбоновой и фторзамещенных ароматических карбоновых кислот продемонстрирована перспективность получения гетерометаллических комплексов для усиления фотолюминесцентных свойств ионов лантанидов в их составе: эффективность сенсбилизации ионов европия достигает 75%, а квантовые выходы - 55% для европийсодержащих и 64% для тербийсодержащих комплексов.

Разработанные методики синтеза новых соединений обеспечивают получение фазово однородных продуктов в требуемом количестве.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

-Разработка методов синтеза и получения однофазных образцов гомометаллических соединений кадмия и цинка, гетерометаллических комплексов кадмия и РЗЭ с анионами пентафторбензойной, пентафторфенилуксусной, 2,3,4,5-тетрафторбензойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной, бензойной, 2-фуранкарбоновой, 4-трифторметилбензойной, пентафторфенилуксусной кислот и *N*-донорными лигандами.

- Анализ влияния типа карбоксилатного аниона на структуру и кристаллическую упаковку синтезированных комплексов и сравнение с полученными ранее карбоксилатными комплексами

- Результаты исследования люминесцентных свойств полученных Ln-Cd и Ln-Zn гетерометаллических комплексов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследований представлены на всероссийских и международных конференциях: международная конференция Organometallic Chemistry Around the World (7<sup>th</sup> Razuvaev Lectures) (2019, Нижний Новгород), VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (2018, Москва), всероссийский кластер конференций по неорганической химии «INORGCHEM 2018» (2018, Астрахань), «II Байкальская школа-конференция по химии» (2018, Иркутск), X международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (2017, г. Санкт-Петербург).

Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда (проекты 14-23-00176, 16-13-10537), Российского фонда фундаментальных исследований (18-29-04043) и государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (тема № 44.1).

**Личный вклад:** Диссертантом выполнен весь объем экспериментальной работы, исследование образцов спектроскопическими методами (ИК, УФ и видимая области), а

также исследование чистоты образцов методом монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа, обработка результатов и их анализ.

**Публикации.** По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 5 статей в российских и зарубежных научных журналах из списка ВАК, и тезисы 8 докладов, представленных на российских и международных научных конференциях.

**Степень достоверности результатов.** В работе использовано современное оборудование. Данные нескольких независимых методов исследования согласуются между собой. Молекулярная структура всех новых соединений однозначно установлена методом РСА. Фазовая чистота соединений подтверждена рентгенофазовым и элементным анализом. Полученные данные не противоречат друг другу и хорошо воспроизводятся.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

### Химические соединения:

2,2`-bpy	2,2`-дипиридил.
2,3-lut	2,3-лутидин.
2,4-lut	2,4-лутидин.
2-phpy	2-фенилпиридин.
3,4-lut	3,4-лутидин.
3,5-lut	3,5-лутидин.
3-mepry	3-метилпиридин.
4,4`-bpy	4,4`-дипиридил.
4-MeOPy	4-метоксипиридин.
acr	акридин.
ampy	4-метил-2-аминопиридин.
batphen	батифенантролин (4,7-Дифенил-1,10-фенантролин).
biquin –	2,2`-дихинолил.
bpe	1,2-ди-(2-пиридил)этилен.
bquin	7,8-бензохинолин.
Brbnz	3,5-ди-бромбензойная кислота.
cdpy	2,3-циклододеценопиридин.
DMF	диметилформамид.
EtOH	этанол.
etupy	3-этинилпиридин.
H(4-OHbnz)	4-гидроксibenзойная кислота.
H(bnz)	бензойная кислота.
H(dmbnz)	3,5-диметилбензойная кислота.
H(dnbnz)	2,4-динитробензойная кислота.
H(dtbbnz)	3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензойная кислота.
H(fur)	2-фуранкарбоновая кислота.
H(furac)	3-(2-фурил)акриловая кислота.
H(met-benz)	4-метоксибензойная кислота
H(pClbenz)	4-хлорбензойная кислота

H(pfbnz)	пентафторбензойная кислота.
H(pfac)	пентафторфенилуксусная кислота.
H(piv)	пивалиновая кислота.
H(p-toluylate)	4-метилбензойная кислота
H(tfbnz)	2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота.
H(Tfmbz)	4-трифторметилбензойная кислота.
H(tmbnz)	2,4,6-триметилбензойная кислота.
HNA	1-нафтойная кислота
iquin	изохинолин.
Me <sub>2</sub> batphen	2,9-диметилбатофенантролин.
Me <sub>2</sub> bpy	4,4'-диметил-2,2'-дипиридил.
Me <sub>3</sub> triaz	гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазин.
MeCN	ацетонитрил.
phen	1,10-фенантролин.
phtd	фенантридин.
py	пиридин.
py <sub>4</sub> pz	2,3,5,6-тетра(пиридин-2-ил)пиразин.
pz	пиразин.
pzphen	пиразино[2,3-f][1,10]фенантролин.
quin	хинолин.
tbpy	4- <i>tert</i> -бутилпиридин.
terpy	2,2':6',2''-терпиридин.
THF	тетрагидрофуран.
КБСД	кембриджский банк структурных данных.
РЗЭ	редкоземельный элементы.

**Методы исследования:**

ИК	инфракрасная спектроскопия.
РСА	рентгеноструктурный анализ.
РФА	рентгенофазовый анализ.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Обзор литературы посвящен описанию строения и свойств гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия(II), цинка(II) и РЗЭ(III) с анионами монокарбоновых кислот. В первой главе литературного обзора будут рассмотрены гомометаллические комплексы кадмия и цинка с анионами монокарбоновых кислот и *N*- или *O*-донорными лигандами. Приведены примеры молекулярных и полимерных соединений с ароматическими *N*-донорными лигандами. Все комплексы разделены на несколько структурных типов и показаны наиболее типичные соединения для цинка и кадмия. Продемонстрировано влияние природы *N*-донорного лиганда и аниона монокарбоновой кислоты на структуру образующихся комплексов. Во второй части литературного обзора приведены механизмы люминесценции карбоксилатных комплексов РЗЭ. Рассмотрено строение и фотолюминесцентные свойства {LnCd} и {LnZn} соединений с анионами монокарбоновых кислот.

## 1.1. Гомометаллические комплексы Cd(II) и Zn(II) с анионами монокарбоновых кислот

Карбоксилатные комплексы кадмия и цинка используются в качестве катализаторов в синтезе эпоксидных соединений, а также в реакция Кнёвенагеля [19-20]. Кроме того, комплексы Zn(II) и Cd(II) с органическими лигандами с  $\pi$ -сопряженной системой обладают фотолюминесцентными свойствами в видимой области спектра [19, 21-22]. Следует заметить, что строение комплексов Cd(II) за счет большего ковалентного радиуса и более высоких координационных чисел ( $KЧ(Zn)=4-6$ ;  $KЧ(Cd)=4-9$ ) существенно отличается от комплексов 3d металлов, включая Zn(II), а варьирование молекул *N*-донорного лиганда и карбоксилатных анионов, входящих в состав комплексов, позволяет проследить зависимость структуры и свойств соединений от стерических особенностей лигандов.

Типичное различие химии Cd(II) и Zn(II) можно показать на примере ацетатных комплексов. Ацетат цинка(II) представляет собой мооядерное координационное соединение  $[Zn(H_2O)_2(OAc)_2]$  (**1.1**) (рисунок 1(а)) [23], как и в случае соединений Ni(II), Co(II), Cu(II) [24-26]. Тогда как в случае ацетата кадмия(II) за счет хелатно-мостиковой координации карбоксилатных анионов происходит образование уже полимерного комплекса  $[Cd(H_2O)_2(OAc)_2]_n$  (**2.1**) (рисунок 1(б))[27] ( $KЧ(Cd)=7$ ).

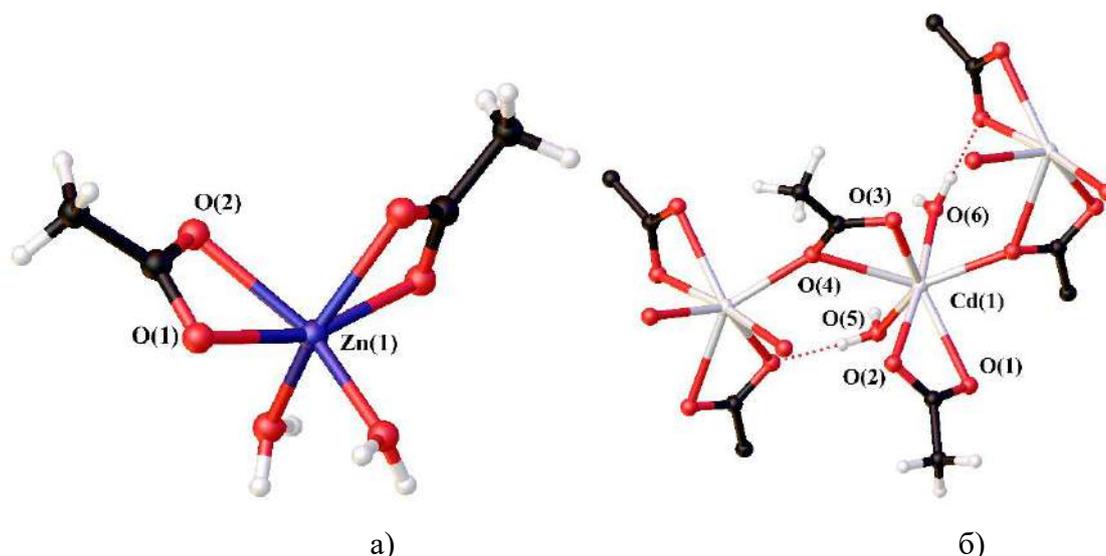


Рисунок 1 – Строение комплексов **1.1(a)** и **2.1(б)**.

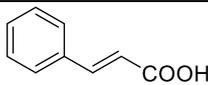
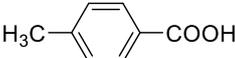
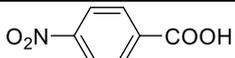
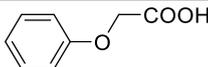
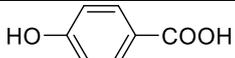
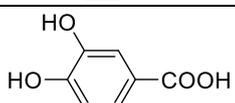
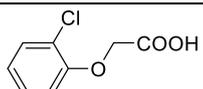
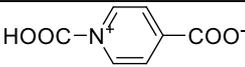
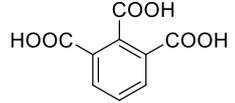
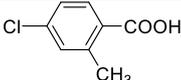
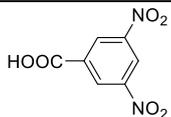
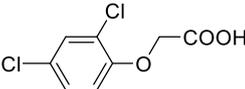
Использование монокарбоновых кислот дает возможность получать как молекулярные, так и полимерные комплексы, направленно меняя степень изолированности металлоцентров.

### 1.1.1 Карбоксилатные комплексы Cd(II) и Zn(II) с координированными молекулами растворителя

В связи со специфичностью химии формиатных комплексов мы не будем рассматривать данные соединения. Однако заметим, что для комплексов кадмия и цинка (и других 3d-металлов) характерно образование координационных полимеров [28-31]. Что связано с отсутствием стерических затруднений заместителей при карбоксильной группе, поскольку в формиатном анионе заместителем является атом водорода.

Для аквакомплексов кадмия характерно образование мооядерных  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{RCOO})_2]$  (**3.1**), либо полимерных  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})_2]_n$  (**4.1**) комплексов, аналогичного с **1.1** и **2.1** строения (таблица 1). Причем полимерные структуры характерны как для комплексов с анионами ароматических, так и алифатических кислот.

**Таблица 1** - Длины связей и расстояния молекулярных и полимерных комплексов **3.1** и **4.1**.

R	Cd-O(RCOO) <sup>-</sup> , Å	Cd-O(H <sub>2</sub> O), Å	Cd...Cd, Å	Ссылка
<b>[Cd(RCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>](3.1), X=2;</b>				
	2.330(2), 2.375(2)	2.208(2)	5.350(5)	[32]
	2.251(1), 2.478(2)	2.202(2)	6.089(1)	[33]
	2.258(2), 2.509(2)	2.210(2)	5.416(1)	[34]
	2.253(6)-2.393(5)	2.226(8), 2.255(8)	5.637(2)	[6]
	2.363(4)-2.364(4)	2.209(5)	5.484(1)	[35]
<b>[Cd(RCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>](3.1), X=3;</b>				
	2.337(11)-2.411(11)	2.274(12)-2.397(10)	6.230(4)	[36]
	2.367(1)-2.478(1)	2.247(1)-2.351(1)	5.261(2)	[37]
	2.261(2), 2.484(2)	2.272(2), 2.341(2)	5.644(3)	[38]
<b>[Cd(RCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>](3.1), X=4;</b>				
	2.225(2), 2.289(2)	2.239(2)-2.406(1)	6.537(1)	[39]
	2.234(1)	2.286(2), 2.368(2)	5.893(1)	[40]
<b>[Cd(RCOO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>(4.1)</b>				
AcCOOH	2.267(2)-2.564(2)	2.266(2), 2.292(2)	4.415(1)	[27]
	2.275(2)-2.316(2)	2.316(2)	5.543(2)	[41]
	2.205(6)-2.388(5)	2.265(7), 2.277(7)	4.819(7)	[42]
	2.280(2)-2.291(2)	2.276(2)	4.965(4)	[43]
	2.271(2), 2.278(2)	2.333(2)	5.431(1)	[44]

Наиболее очевидной причиной образования полимерных структур является недостаточное экранирование атомов кадмия небольшими алифатическими заместителями или же протяженными, но плоскими ароматическими фрагментами.

Авторами работы [6] было показано, что при перекристаллизации моноядерного аквакомплекса Cd(II) с анионами пивалиновой кислоты (piv) **3.1** из ацетонитрила

формируется молекулярное гексаядерное соединение  $[\text{Cd}_6(\text{MeCN})_2(\text{piv})_{12}]$  (**5.1**, рисунок 2), которое переходит обратно в **3.1** при растворении в воде.

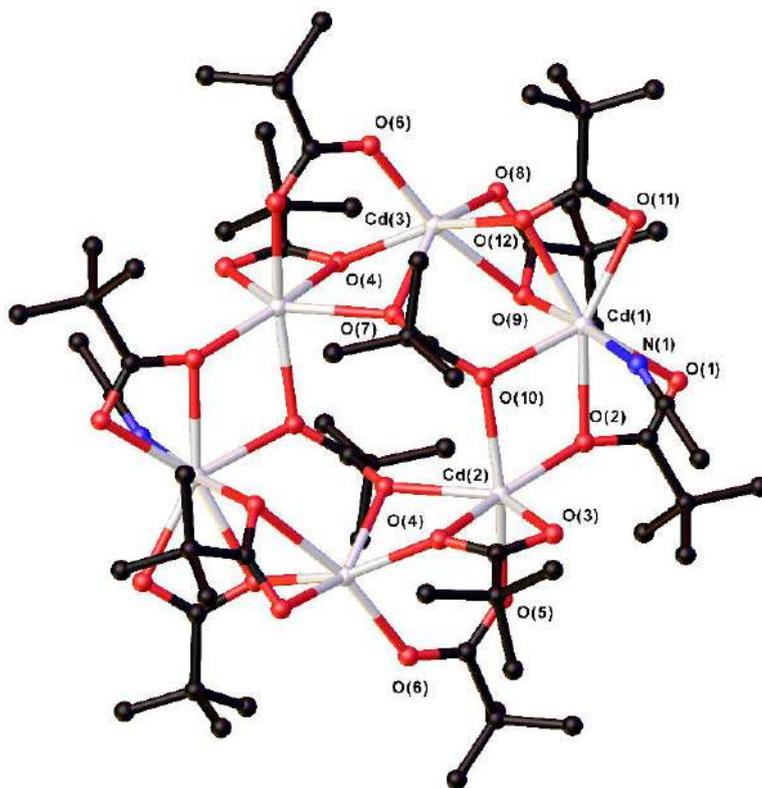


Рисунок 2 – Строение комплекса **5.1**. Атомы водорода не показаны.

Авторам статьи [45] удалось получить гетеролептический аквакомплекс кадмия с анионами бензойной ( $\text{bnz}^-$ ) и уксусной кислот  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bnz})(\text{OAc})]_n$  (**6.1**, рисунок 3). В полимерной цепи **6.1** атомы металла связаны мостиковыми анионами уксусной кислоты, и каждый атом кадмия достраивает свое окружение координацией двух атомов кислорода хелатно-связанного  $\text{bnz}$  аниона и атомов O двух молекул воды ( $\text{Cd}-\text{O}(\text{RCOO}^-)$  2.298(4) Å - 2.493(3) Å;  $\text{Cd}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$  2.269(4) Å, 2.284(5) Å;  $\text{Cd}\dots\text{Cd}$  4.638(5) Å). В кристалле **6.1** атомы водорода координированных молекул воды участвуют в водородном связывании с атомами O карбоксильных групп соседних полимерных цепей с образованием полимерного слоя ( $\text{O}\dots\text{O}$  2.691 Å). В случае аквакомплексов цинка с анионами монокарбоновых кислот не характерно образование полимерных структур и формируются соединения общей формулой  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})_2]$  (**7.1**), где к атому металла координированы два монодентатных ( $\text{KЧ}(\text{Zn})=4$ ,  $\text{RCOOH}$  - 4-нитробензойная[46], 2-гидрокси-4-фторбензойная [47] кислоты), либо два хелатирующих ( $\text{KЧ}(\text{Zn})=6$ ,  $\text{RCOOH}$ : бензойная [48], 4-бромбензойная [49] кислоты) аниона монокарбоновой кислоты. Для никеля(II) и кобальта(II) также характерно образование молекулярных комплексов общей формулой  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{RCOO})_2]$  с октаэдрическим окружением металла [50-52]

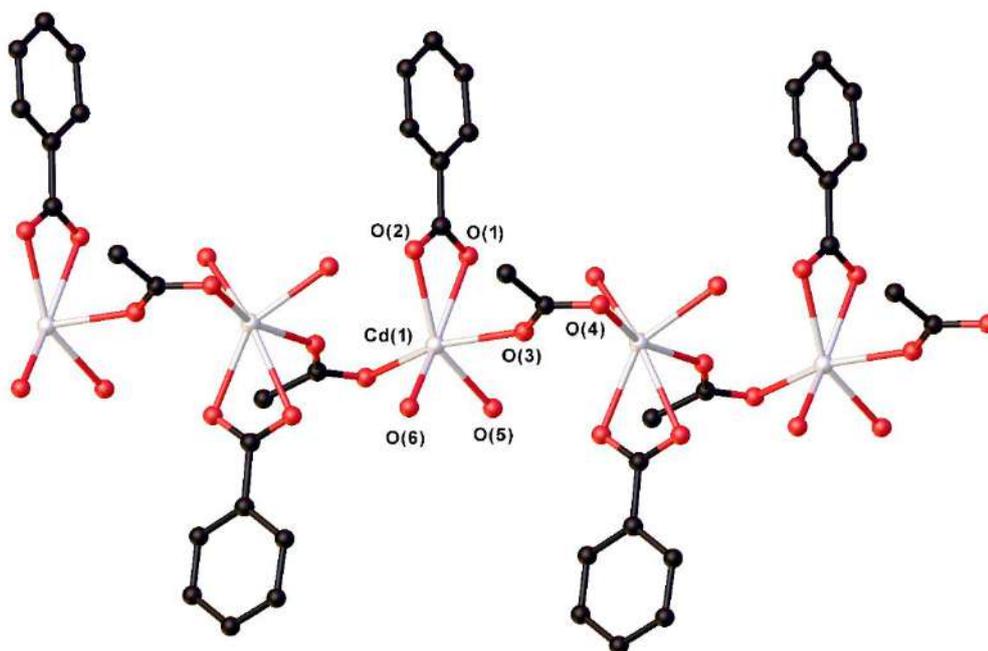


Рисунок 3 – Строение комплекса **6.1**. Атомы водорода не показаны.

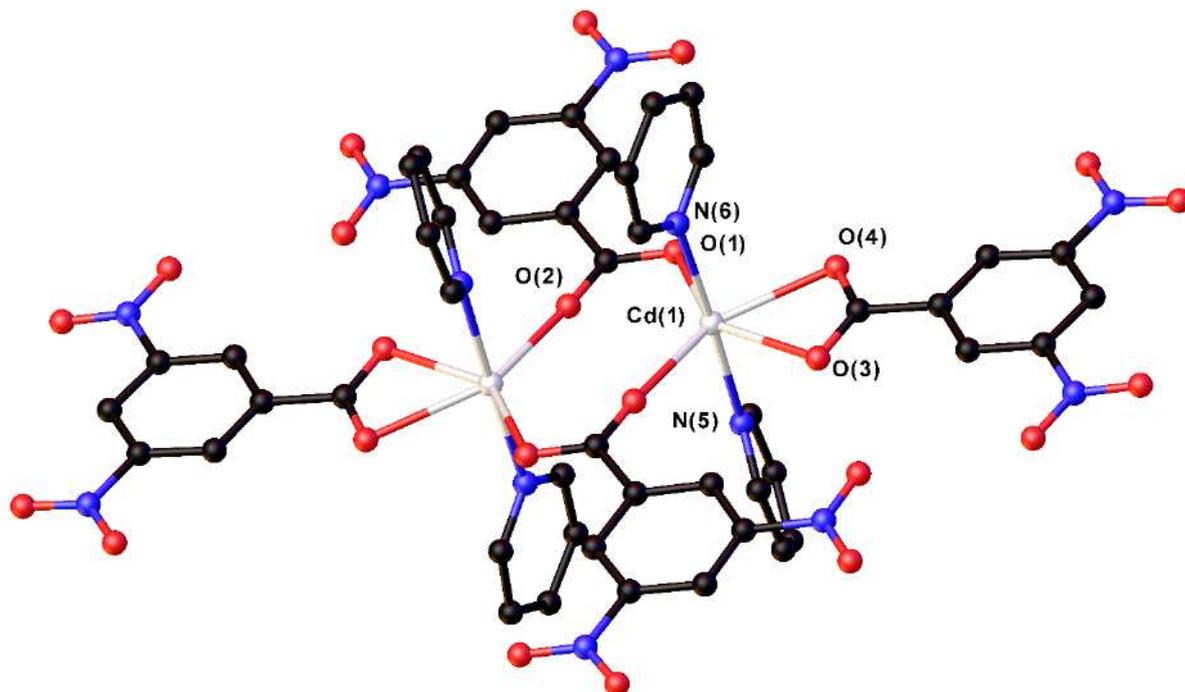
### 2.1.2. Карбоксилатные комплексы Cd(II) и Zn(II) с монодентатными замещенными аналогами пиридина.

Для комплексов кадмия с анионами алифатических и ароматических монокарбоновых кислот и молекулами пиридина (py), в случае избытка *N*-донорного лиганда в реакционной смеси, характерно образование моноядерных комплексов  $[Cd(py)_3(RCOO)_2]$  (**8.1**, Таблица 2) либо  $[Cd(py)_2(H_2O)(RCOO)_2]$  (**9.1**, Таблица 2) [34, 53-59]. В соединениях **8.1**, **9.1** атом металла координирует два хелатно-связанных карбоксилатных аниона и достраивает свое окружение путем координации атомов N трех молекул пиридина (**8.1**), либо атомов N двух молекул пиридина и атома O молекулы воды (**9.1**).

Образование биядерного комплекса  $[Cd_2(py)_4(RCOO)_4]$  (**10.1**, рисунок 4) наблюдается только в случае аниона 3,5-ди-нитробензойной кислоты [60]. В структуре комплекса **10.1** атомы металла связаны двумя мостиковыми карбоксилатными анионами и каждый атом Cd достраивает окружение за счет координации хелатно-связанного RCOO аниона и двух молекул пиридина (Cd-O 2.303(1)-2.429(2) Å; Cd-N 2.294(2) Å, Cd...Cd 4.072(1) Å).

**Таблица 2.** Длины связей и расстояния молекулярных и полимерных комплексов **8.1** и **9.1**.

R	Cd-O(RCOO <sup>-</sup> ), Å	Cd-O(H <sub>2</sub> O), Å	Cd-N(py), Å	ссылка
[Cd(py) <sub>3</sub> (RCOO) <sub>2</sub> ]( <b>8.1</b> )				
	2.349(1)-2.519(1)	-	2.348(1)-2.369(1)	[53]
	2.289(3)-2.501(3)	-	2.346(3)-2.397(3)	[54]
AcCOOH	2.416(3), 2.423(3)	-	2.364(3), 2.381(3)	[55]
	2.264(3)- 2.586(3)	-	2.358(3)-2.379(3)	[56]
[Cd(py) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(RCOO) <sub>2</sub> ]( <b>9.1</b> )				
	2.408(2), 2.427(1)	2.254(3)	2.346(2)	[34]
	2.363(2)-2.484(2)	2.328(2)	2.356(2), 2.358(2)	[57]
	2.409(2)-2.477(2)	2.337(2)	2.329(2), 2.345(2)	[58]
	2.392(2), 2.468(1)	2.280(2)	2.339(2)	[59]

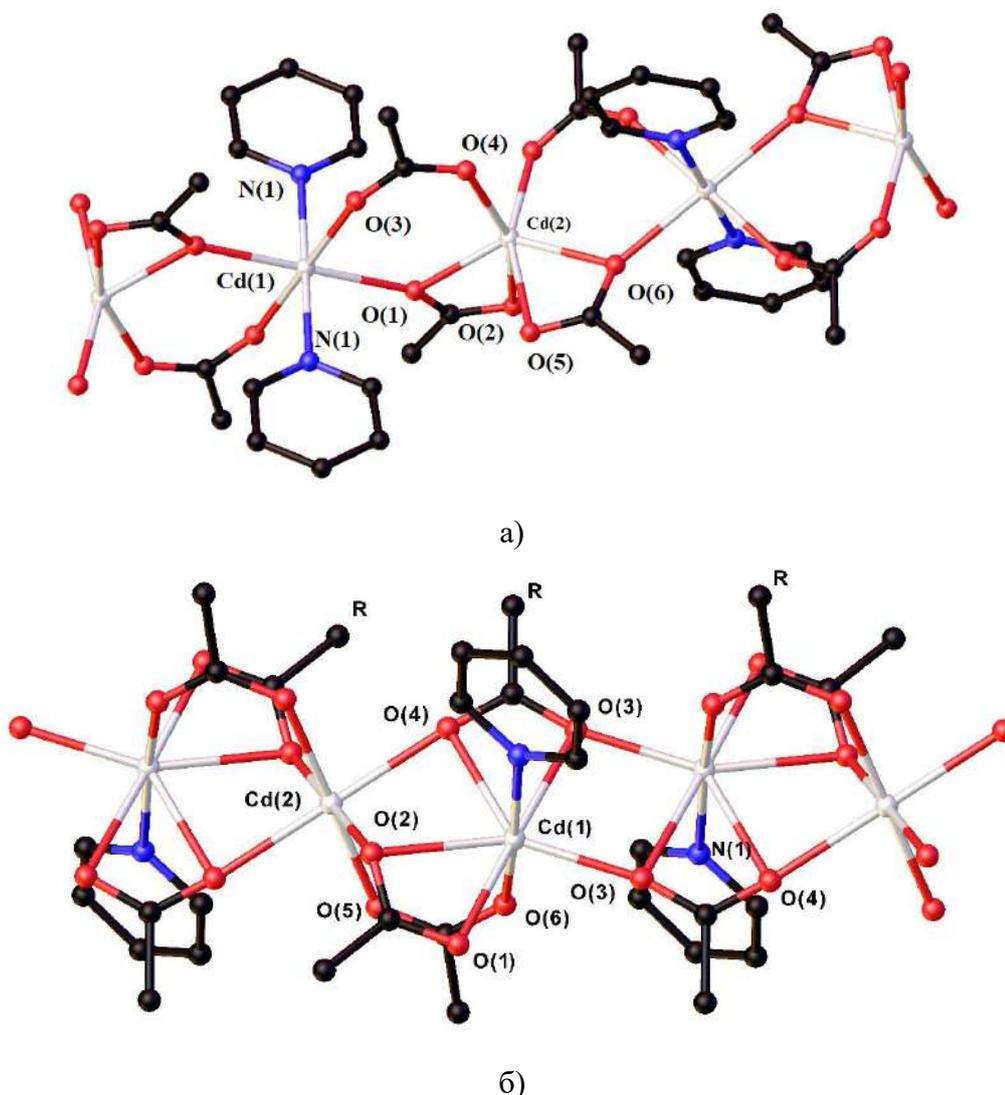


**Рисунок 4** – Строение комплекса **10.1**. Атомы водорода не показаны.

Для комплексов с анионами уксусной и 3,5-ди-бромбензойной (Brbnz) кислот (соотношение Cd:py = 1:1) характерно образование полимерной структуры [Cd<sub>4</sub>(py)<sub>4</sub>(OAc)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> (**11.1**, рисунок 5(a)) и [Cd<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub>(Brbnz)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> (**12.1**, рисунок 5(б))

соответственно [61, 62]. Полимерные цепи **11.1** и **12.1** построены из биядерных или трехъядерных металлофрагментов, связанных между собой хелатно-мостиковыми анионами кислоты и атомы кадмия достраивают окружение координацией одной (**12.1**) или двух (**11.1**) молекул пиридина (Cd-O 2.206(4)-2.437(4) Å; Cd-N 2.269(6), 2.298(4) Å, Cd...Cd 4.004(1), 4.006(1) Å для **11.1** и Cd-O 2.188(5)-2.505(5) Å; Cd-N 2.294(7) Å, Cd...Cd 3.475(1), 3.660(1) Å для **12.1**).

В упаковке комплексов **10.1** и **12.1** наблюдаются стекинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами анионов монокарбоновых кислот с образованием супрамолекулярных цепей (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.70 Å и 0.00° для комплекса **10.1** и 3.65 Å и 0° для комплекса **12.1**).



**Рисунок 5** – Строение комплекса **11.1**(а) и **12.1**(б). Атомы водорода и заместители при карбоксильной группе (рисунок б) не показаны.

Авторами работы [61] изучена зависимость структур ацетатов кадмия с пиридином или его замещенными аналогами от положения заместителя в пиридиновом лиганде и соотношения Cd:L в реакционной смеси. При взаимодействии ацетата кадмия с пиридином, 3-метилпиридином(3-меру) и 3,5-лутидином(3,5-lut) (соотношение Cd:L = 1:1 или 1:2) формируется описанный выше полимерный комплекс  $[Cd_2L_2(OAc)_4]_n$  (**11.1**, схема 1, Cd-O 2.287(3)-2.392(3) Å; Cd-N 2.303(3), 2.318(3) Å, Cd...Cd 4.053(1), 3.976(1) Å для L=3-меру и Cd-O 2.193(4)-2.391(4) Å; Cd-N 2.295(4), 2.321(4) Å, Cd...Cd 4.022(1), 4.137(1) Å для L=3,5-lut).

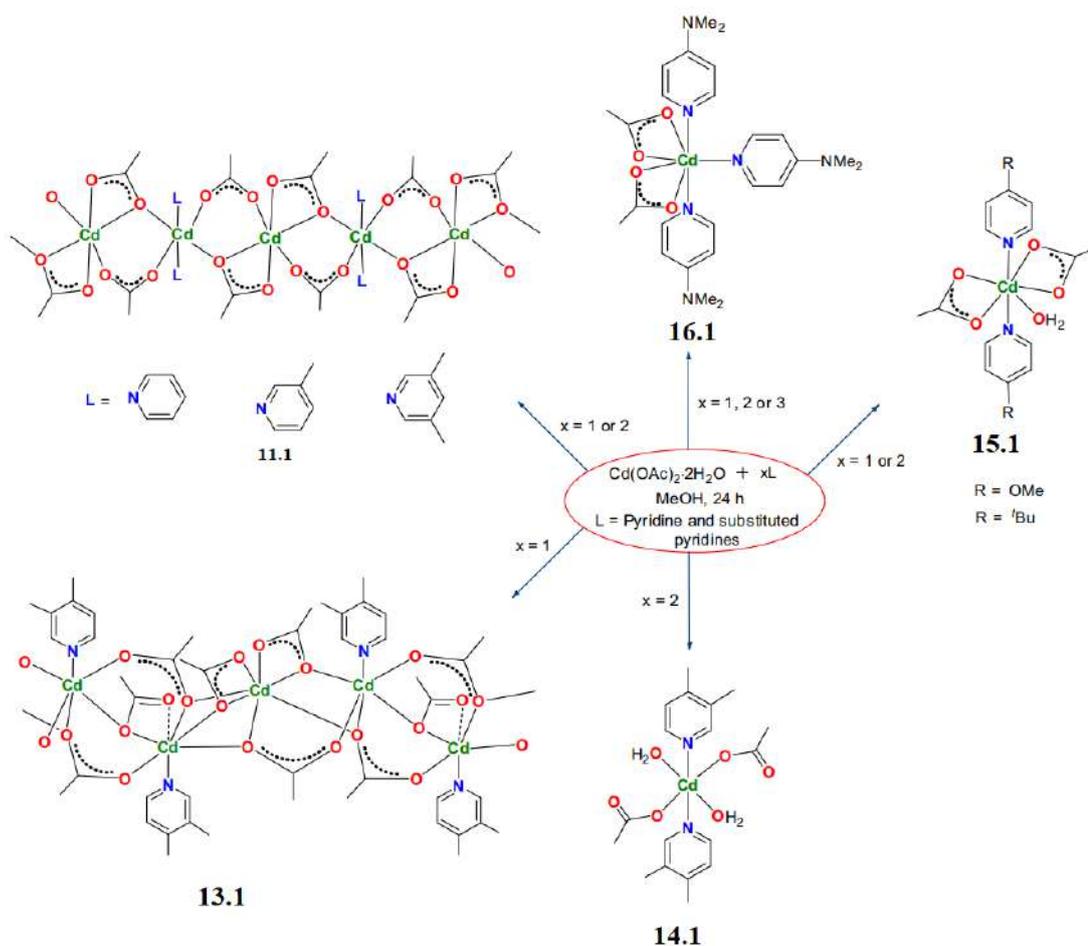


Схема 1 - Синтез и строение соединений **11.1**, **13.1–16.1**.

При использовании 3,4-лутидина (3,4-lut), в зависимости от соотношения Cd:L, формируются полимерный  $[Cd_3(3,4-lut)_2(OAc)_6]_n$  (**13.1**, схема 1, Cd:L=1:1) или молекулярный комплексы  $[Cd(3,4-lut)_2(H_2O)_2(OAc)_2]$  (**14.1**, схема 1, Cd:L=1:2). Полимерная цепь **13.1** построена на основе трехъядерного металлофрагмента  $\{Cd_3(3,4-lut)_2(OAc)_6\}$ , в котором атомы кадмия связаны хелатно-мостиковыми бидентатно- и тридентатно-мостиковыми карбоксилатными анионами. В трехъядерном фрагменте периферийные атомы металла координируют молекулы 3,4-лутидина (Cd-O 2.250(5)-

2.574(4) Å; Cd-N 2.303(3), 2.318(3) Å, Cd...Cd 3.478(1), 3.552(2) Å). В мооядерном комплексе **14.1** атом металла координирует четыре атома О двух монодентатно связанных ОАс анионов и двух молекул воды и два атома N молекул 3,4-лутидина (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.253(2)-2.282(2) Å; Cd-O(H<sub>2</sub>O) 2.332(2), 2.368(2) Å; Cd-N 2.333(2), 2.345(2) Å).

При использовании 4-метоксипиридина(4-МеОPy) и 4-*тет*-бутилпиридина(*tbpy*) (соотношение Cd:L = 1:1 или 1:2) формируются молекулярные координационные соединения [CdL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(OAc)<sub>2</sub>] (**15.1**, схема 1), структура которых аналогична соединениям с пиридином **9.1** [Cd(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(RCOO)<sub>2</sub>] (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.370(2)-2.444(2) Å; Cd-O(H<sub>2</sub>O) 2.305(2) Å; Cd-N 2.348(2), 2.353(2) Å L=4-МеОPy; Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.394(2)-2.429(3) Å; Cd-O(H<sub>2</sub>O) 2.323(3) Å; Cd-N 2.370(2), 2.403(3) Å L=*tbpy*).

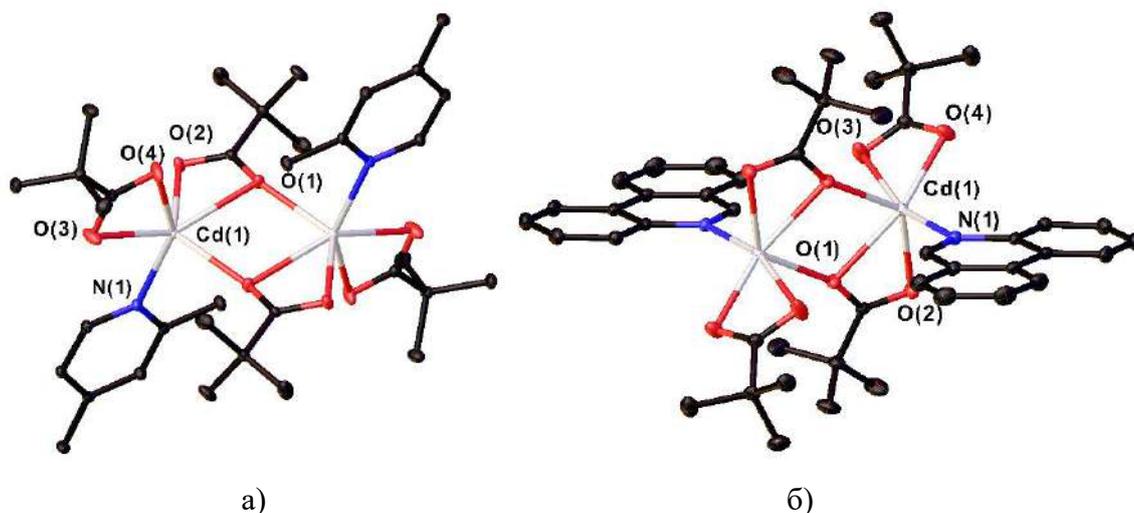
В случае 4-диметиламинопиридина (соотношение Cd:L = 1:1, 1:2 или 1:3) формируется мооядерный комплекс [CdL<sub>3</sub>(OAc)<sub>2</sub>] (**16.1**, схема 1), структура которого аналогична соединениям **8.1** общей формулой [Cd(py)<sub>3</sub>(RCOO)<sub>2</sub>] (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.359(3), 2.591(3) Å; Cd-N 2.324(4), 2.333(3) Å). Причем образование мооядерного соединения данного состава происходит и в случае недостатка лиганда в реакционной смеси.

Формирование полимерных комплексов в случае ацетатов кадмия, по-видимому, связано с недостаточным экранированием атомов кадмия небольшими алифатическими заместителями. Авторами статьи обнаружено, что строение образующихся комплексов зависит положения заместителя в пиридиновом лиганде, а соотношение Cd: L влияет только в случае 3,4-лутидина.

При использовании изохинолина (*iquin*), лиганда не имеющего заместителя в α-положении пиридинового фрагмента, при соотношении Cd:L= 1:2 образуется молекулярный комплекс [Cd(*iquin*)<sub>3</sub>(*piv*)<sub>2</sub>] (**17.1**, рисунок 6(а)), строение которого аналогично комплексам кадмия **8.1** с пиридином [Cd(py)<sub>3</sub>(RCOO)<sub>2</sub>] (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.387(13), 2.437(11) Å; Cd-N 2.378(12), 2.403(16)Å) и образования полимерных структур не наблюдается.

Химия комплексов кадмия с α-замещенными пиридинами и анионами пивалиновой кислоты была изучена авторами статьи [7]. Использование пивалата кадмия в реакции с монодентатными замещенными аналогами пиридина приводит к образованию молекулярных структур. При проведении реакции с 2,4-лутидином (2,4-*lut*) или фенантридином (*phtd*), то есть с лигандами содержащими заместитель в α-положении пиридинового цикла, при соотношении Cd:L=1:1 формируются биядерные соединения [Cd<sub>2</sub>(2,4-*lut*)<sub>2</sub>(*piv*)<sub>4</sub>] (**18.1**, рисунок 6(б)) и [Cd<sub>2</sub>(*phtd*)<sub>2</sub>(*piv*)<sub>4</sub>](**19.1**), где атомы Cd связаны двумя хелатно-мостиковыми анионами пивалиновой кислоты и каждый атом металла

достраивает окружение координацией атомов O хелатного piv аниона и атома N молекулы 2,4-lut или phtd (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.276(1)- 2.412(2) Å; Cd-N 2.273(2) Å, Cd...Cd 3.758(1) Å для **18.1** и Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.249(1)- 2.384(1) Å; Cd-N 2.274(2) Å, Cd...Cd 3.686(1) Å для **19.1**).



**Рисунок 6** – Структура комплексов **17.1** (а) и **18.1**(б) (атомы водорода не показаны)

Использование 2,3-циклододеценопиридина (cdpy), лиганда с протяженным двенадцатичленным циклическим конформационно подвижным заместителем, при соотношении Cd:L= 1:1, позволило выделить комплекс [Cd<sub>2</sub>(cdpy)<sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>] (**20.1**) (рисунок 7(а)) со структурой китайского фонарика, где, в отличие от **17.1** и **18.1**, атомы Cd связаны четырьмя мостиковыми пивалатными анионами, и каждый атом металла координирует атом N молекулы cdpy (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.211(2)- 2.256(2) Å; Cd-N 2.273(2) Å, Cd...Cd 3.105(1) Å). Отличия в структурах **18.1-20.1** авторы связывают с размером и конформационной подвижностью заместителя, связанного с пиридиновым фрагментом в α-положении.

При использовании 2-амино-4-метилпиридина (ampy) (в соотношении Cd:L= 1:2) кристаллизуется мооядерный комплекс [Cd(ampy)<sub>2</sub>(piv)<sub>2</sub>], (**21.1**) (рисунок 7(б)), в структуре которого кадмий достраивает свое окружение за счет координации четырех атомов кислорода двух piv анионов и двух атомов пиридинового фрагмента молекул N-донорного лиганда (Cd-O(RCOO<sup>-</sup>) 2.320(2), 2.402(1) Å; Cd-N 2.278(1) Å).

Авторы предполагают, что стабилизация мооядерного комплекса **21.1** связана с образованием системы внутри- и межмолекулярных водородных связей между атомами H amino-групп ampy и атомами O piv анионов (O(2)...N(2) 2.922(2) Å, O(1)...N(2) 2.868(2) Å).

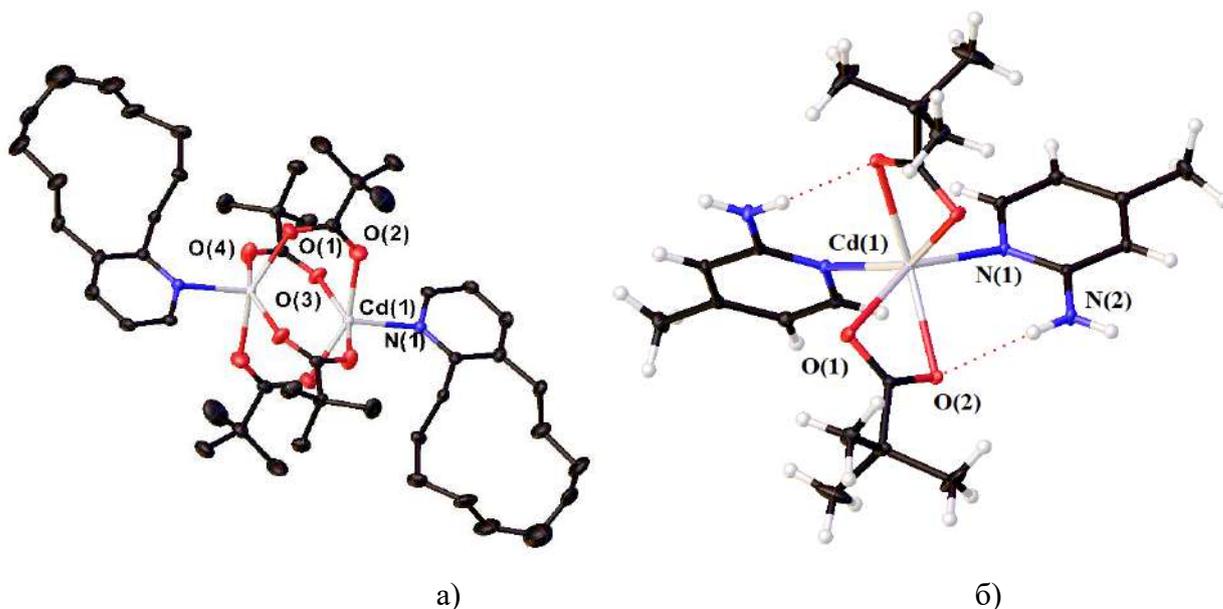


Рисунок 7 – Строение комплексов **20.1** (а) и **21.1**(б) (атомы водорода на рисунке а не показаны).

Атомы цинка с молекулами пиридина, в отличие от рассмотренных комплексов кадмия, формируют тетрамоستيковые биядерные молекулярные комплексы  $[\text{Zn}_2(\text{py})_2(\text{RCOO})_4]$  (**22.1**, рисунок 8(а),  $\text{RCOOH}$ : 2-метилбензойная[60], 2-нитробензойная[63], бензойная[64], уксусная[60], триметилуксусная[65] кислоты), где, в отличие от биядерного комплекса **10.1**, к атому металла координирована только одна молекула пиридина. При образовании моноядерных соединений  $[\text{Zn}(\text{py})_2(\text{RCOO})_2]$  (**23.1**, рисунок 8(б),  $\text{RCOOH}$ : 4-хлорбензойная[63], 2-хлорбензойная[66] кислоты), синтезированных, как правило, в присутствии избытка пиридина, атом цинка способен координировать только две молекулы *N*-донорного лиганда, в отличие от соединений **8.1-9.1**, где к атому кадмия координировано три молекулы *O*- или *N*-донорного лиганда. Для комплексов Ni(II), Co(II), Cu(II) характерно образование соединений  $[\text{M}_2(\text{py})_2(\text{RCOO})_4]$  или  $[\text{M}_2(\text{py})_4(\text{RCOO})_4]$  [67-71]

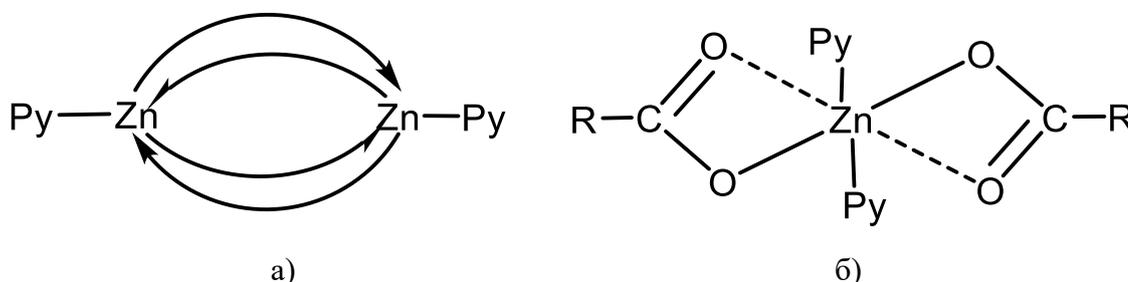
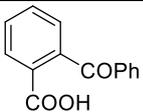
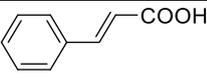
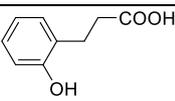
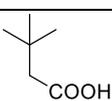
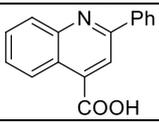
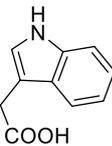


Рисунок 8 – Общее строение комплексов **22.1** (а) и **23.1** (б).

### 1.1.3. Карбоксилатные комплексы Cd(II) и Zn(II) с хелатирующими N-донорными лигандами

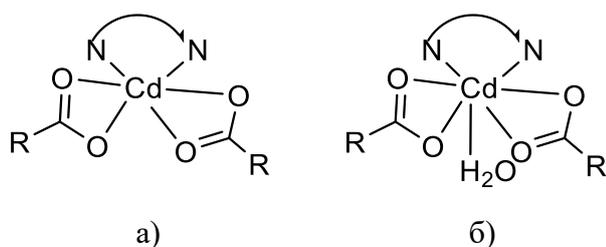
Для Cd(II) с анионами монокарбоновых кислот и хелатирующими лигандами (L= 2,2'-дипиридил(2,2'-bpy), 1,10-фенантролин (phen) (при соотношении Cd:L=1:1)) получены моноядерные [Cd(L)(RCOO)<sub>2</sub>] (**24.1**, Таблица 3), [Cd(L)(H<sub>2</sub>O)(RCOO)<sub>2</sub>] (**25.1**, Таблица 3) и биядерные [Cd<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(RCOO)<sub>4</sub>] комплексы (**26.1**, Таблица 3).

**Таблица 3** - Длины связей и расстояния молекулярных и полимерных комплексов **24.1-26.1**.

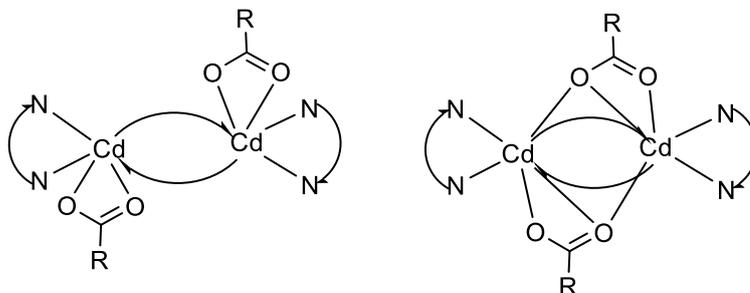
RCOOH	Cd-O, Å	Cd...Cd, Å	Cd-N(L), Å	Ссылки
[Cd(2,2'-bpy)(RCOO) <sub>2</sub> ] ( <b>24.1</b> )				
	2.271(2)-2.374(2) (RCOO <sup>-</sup> )	-	2.292(2), 2.313(2)	[72]
[Cd(2,2'-bpy)(H <sub>2</sub> O)(RCOO) <sub>2</sub> ] ( <b>25.1</b> )				
	2.367(3)-2.441(2) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.321(2) (H <sub>2</sub> O)	-	2.354(2), 2.365(2)	[73]
PhCOOH	2.275(2)-2.681(3) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.330(3) (H <sub>2</sub> O)	-	2.326(3), 2.328(4)	[74]
AcCOOH	2.327(6)-2.478(5) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.478(6) (H <sub>2</sub> O)	-	2.337(7), 2.352(7)	[75]
	2.286(2)-2.618(2) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.274(2) (H <sub>2</sub> O)	-	2.346(2), 2.373(3)	[76]
	2.298(2)-2.631(2) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.293(2) (H <sub>2</sub> O)	-	2.325(2), 2.344(2)	[77]
[Cd <sub>2</sub> (2,2'-bpy) <sub>2</sub> (RCOO) <sub>4</sub> ] ( <b>26.1</b> )				
	2.282(7)-2.682(9) (RCOO <sup>-</sup> )	4.104(4)	2.355(8), 2.418(8)	[78]
	2.262(3)-2.515(3) (RCOO <sup>-</sup> )	3.7618(4)	2.353(3), 2.441(4)	[5]
	2.336(3)-2.618(3) (RCOO <sup>-</sup> )	3.7255(8)	2.328(3), 2.338(3)	[79]
[Cd(phen)(RCOO) <sub>2</sub> ] ( <b>24.1</b> )				
	2.214(4)-2.526(4) (RCOO <sup>-</sup> )	-	2.308(3), 2.309(4)	[80]

	2.246(3)-2.438(3) (RCOO <sup>-</sup> )	-	2.318(3), 2.335(3)	[81]
<b>[Cd(phen)(H<sub>2</sub>O)(RCOO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](25.1)</b>				
AcCOOH	2.317(2)-2.550(2) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.304(2) (H <sub>2</sub> O)	-	2.340(2), 2.396(2)	[82]
	2.334(3)-2.479(2) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.316(3) (H <sub>2</sub> O)	-	2.381(3), 2.403(3)	[83]
	2.317(2)-2.550(2) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.304(2) (H <sub>2</sub> O)	-	2.331 (2), 2.352(2)	[84]
	2.325(2)-2.415(3) (RCOO <sup>-</sup> ) 2.441(2) (H <sub>2</sub> O)	-	2.368 (2), 2.373(2)	[85]
<b>[Cd<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>(RCOO<sub>4</sub>)](26.1)</b>				
	2.235(2)-2.540(2) (RCOO <sup>-</sup> )	3.4589(5)	2.329(2), 2.373(2)	[86]
PhCOOH	2.265(4)-2.493(4) (RCOO <sup>-</sup> )	3.794(3)	2.347(4), 2.374(5)	[87]
	2.343(2)-2.506(2) (RCOO <sup>-</sup> )	3.8237(3)	2.348(2), 2.361(2)	[88]
	2.262(2)-2.497(2) (RCOO <sup>-</sup> )	3.9288(6)	2.335(3), 2.357(2)	[89]
	2.268(3)-2.563(8) (RCOO <sup>-</sup> )	3.7366(6)	2.342(3), 2.409(3)	[4]
AcCOOH	2.259(2)-2.542(2) (RCOO <sup>-</sup> )	3.8456(4)	2.347(2), 2.389(2)	[90]

В структуре **24.1** атом Cd хелатно координирует два аниона кислоты и достраивает свое окружение координацией атомов N молекулы лиганда (КЧ=6, рисунок 9(a)). Комплексы **25.1** дополнительно координируют молекулу воды (КЧ=7, рисунок 9(б)). В структуре биядерных соединений **26.1** атомы Cd(II) связаны двумя мостиковыми (рисунок 10.1(a)), либо двумя хелатно-мостиковыми (рисунок 10(б)) анионами кислоты и каждый атом металла достраивает свое окружение координацией хелатного-связанного аниона кислоты и атомов N хелатирующего лиганда (КЧ=6-7).



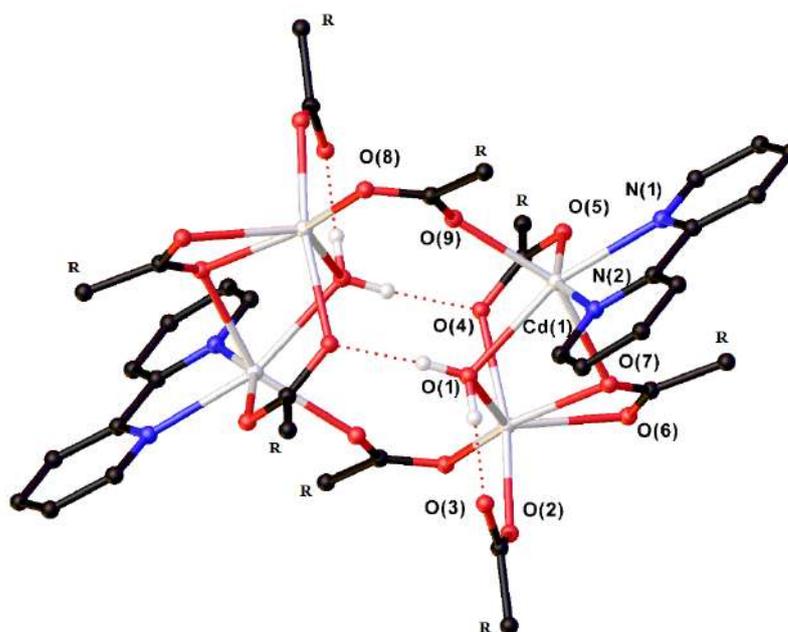
**Рисунок 9.** Строение комплексов **24.1** (а) и **25.1**(б) .



**Рисунок 10** – Строение комплексов **26.1**.

На примере координационных соединений Cd с анионами 1-нафтойной кислоты (HNA) показана [91] зависимость строения образующихся соединений от используемого хелатирующего *N*-донорного лиганда. В случае использования 1,10-фенантролина формируется биядерный комплекс  $[Cd_2(\text{phen})_2(\text{NA})_4]$ , который является структурным аналогом соединений **26.1** (Cd-O 2.317(3)-2.548(3) Å, Cd-N 2.354(3), 2.381(3) Å, Cd...Cd 3.891(1) Å). При замене phen на 2,2'-bpy, в идентичных условиях, формируется тетрадерный комплекс необычного строения  $[Cd_4(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_8]$  (**27.1**) (рисунок 11), в структуре которого два биядерных фрагмента  $\{Cd_2(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NA})_3\}$  связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми NA анионами. В структуре фрагмента  $\{Cd_2(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{NA})_3\}$  атомы металла связаны мостиковым и хелатно-мостиковым анионами кислоты, а также мостиковой молекулой воды. Атомы Cd достраивают свое окружение за счет координации атомов N молекулы 2,2'-bpy (КЧ=6), тогда как один из атомов металла координирует атом O монодентатно-связанного NA аниона (КЧ=7) (Cd-O 2.206(2)-2.425(1) Å, Cd-N 2.322(1), 2.367(1) Å, Cd...Cd 3.5225(2)-5.6632(4) Å). В структуре **27.1** ароматические фрагменты  $\text{NA}^-$  и 2,2'-bpy участвуют во внутримолекулярных стекинг-взаимодействиях (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.64 Å, 9° и 3.73 Å и 5°).

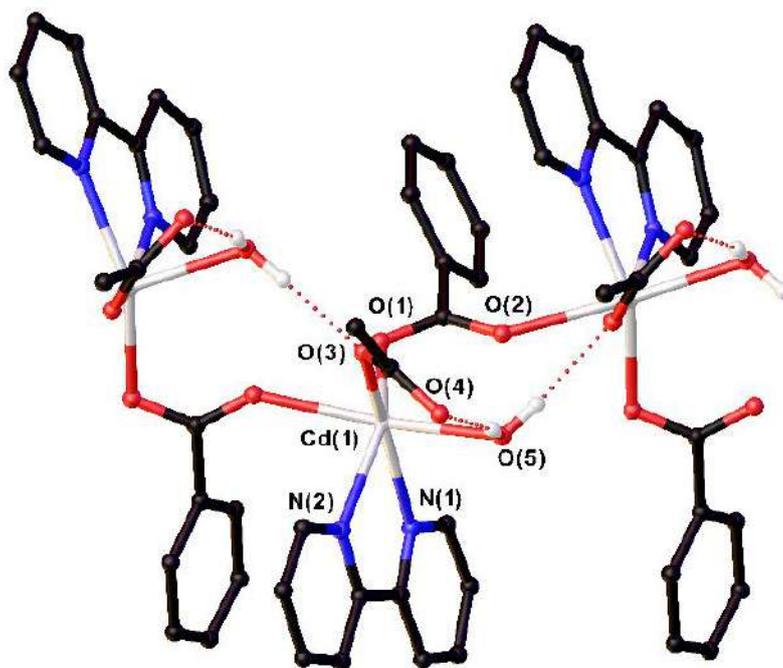
Авторы статьи связывают стабилизацию структуры **27.1** с системой внутримолекулярных водородных связей между молекулами воды и атомами O карбоксильных групп (O(1)...O(3) 2.558 Å, O(1)...O(4) 2.728 Å, ).



**Рисунок 11** – Строение комплекса **27.1**. Заместители при карбоксильной группе не показаны. Показаны только атомы водорода, участвующие в водородном связывании.

Влияние внутримолекулярных взаимодействий на структуру образующегося комплекса показано [8] на примере пентафторбензоатов (pfbnz) кадмия. Авторами был получен полимерный комплекс  $[(\text{Cd}(\text{pfbnz})_2(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O}))_n]$  (**28.1**, рисунок 12), идентичного молекулярным комплексам **25.1** состава. В структуре **28.1** два типа карбоксилатных анионов: один связывает атомы кадмия в зигзагообразную полимерную цепь путем мостиковой координации атомов кислорода, а второй – координирован монодентатно на каждом атоме металла. Атомы Cd(II) дополнительно связывают молекулу воды и 2,2'-bpy (Cd-N 2.351(2)-2.362(2) Å, Cd-O(pfbnz), 2.225(2)-2.355(2) Å, Cd-O (H<sub>2</sub>O), 2.318(2)Å, Cd...Cd 5.170(1) Å, Cd...Cd 125.53(2)°).

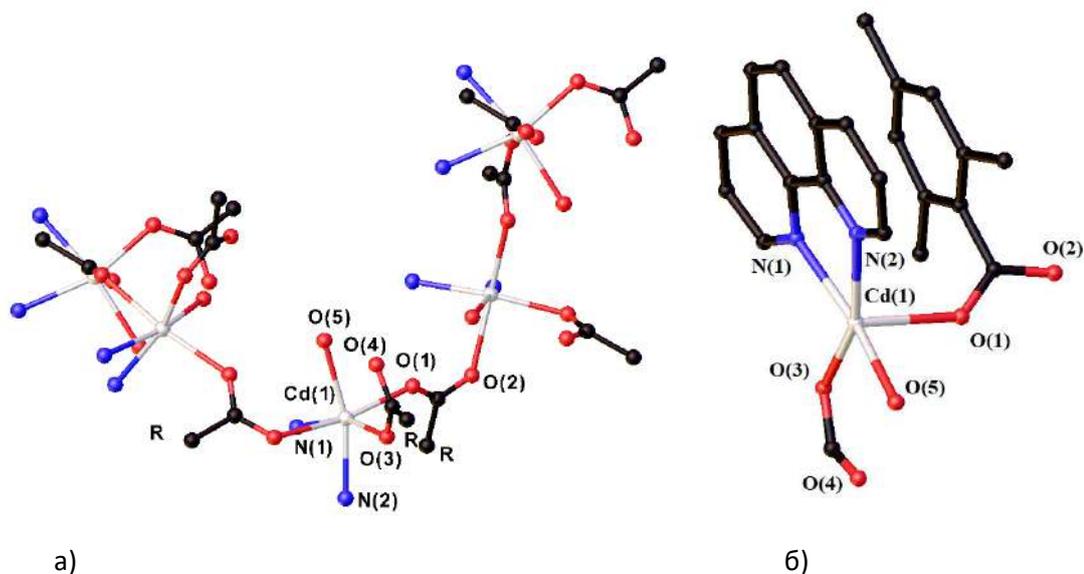
Авторы связывают стабилизацию полимерной структуры с внутримолекулярными водородными связями (O(5)...O(4) 2.703 Å, O(5)...O(3) 2.864 Å), стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами N-донорных лигандов и фторзамещенной ароматической системой (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями ароматических фрагментов равны 3.53 Å и 118 ° соответственно) и C-H...F контактами. В комплексе кадмия с анионами 2-фторбензойной кислоты и 2,2'-bpy внутри- и межмолекулярные взаимодействия не приводят к получению нетривиальных структур и формируются молекулярные биядерные комплексы  $[\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{RCOO})_4]$  [73]. Синтезирован пентафторбензоат меди(II)  $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{pfbnz})_4]$ , который также является молекулярным комплексом [92].



**Рисунок 12** – Строение полимерного комплекса **28.1** (ароматические фрагменты анионов кислоты показаны выборочно. Показаны атомы водорода, участвующие в водородном связывании).

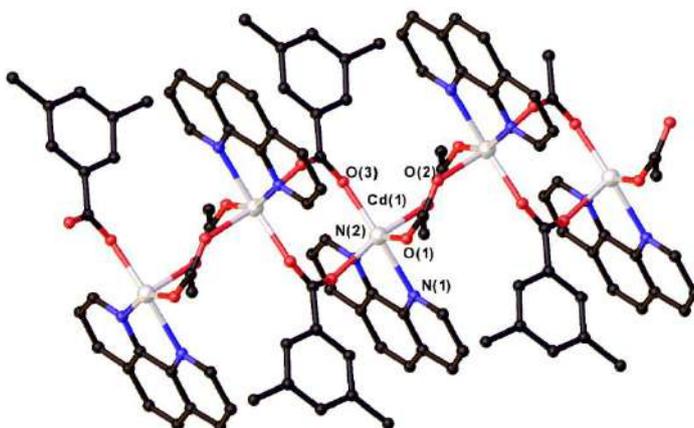
В случае комплексов кадмия с 1,10-фенатролином также описано несколько примеров полимерных комплексов кадмия с анионами монокарбоновых кислот: 2,4,6-триметилбензойной (H(tmbnz)) [93], 3,5-диметилбензойной (H(dmbnz)) [94], 3-(2-фурил)акриловой (H(furac))[95], 2,4-динитробензойной (H(dnbnz)) [96] [Cd(phen)(tmbnz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**29.1**, рисунок 13), [Cd(phen)(H<sub>2</sub>O)(dmbnz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**30.1**, рисунок 14), [Cd(phen)(furac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**31.1**, рисунок 15(a)), [Cd(phen)(dnbnz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**32.1**, рисунок 15(б)).

Полимерная цепь [Cd(phen)(tmbnz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> **29.1** имеет аналогичное **28.1** строение. В **28.1** атомы кадмия связаны одним мостиковым tmbnz анионом в спиральную цепь и каждый атом металла достраивает окружение координацией молекулы воды, phen и монодентатно связанного tmbnz аниона (рисунок 13(a), К.Ч.(Cd)=6, Cd-O 2.210(3)- 2.372(2) Å, Cd-N 2.317(3), 2.322(3) Å, Cd...Cd 5.675(1) Å, угол Cd-Cd-Cd составляет 112.19(1)°). Полимерная цепь дополнительно стабилизирована внутримолекулярными водородными связями между атомами кислорода молекулой воды и атомами O tmbnz аниона (O(5)...O(1) 2.803 Å, O(5)...O(4) 2.688 Å), а также стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами phen и tmbnz<sup>-</sup> (рисунок 13(б), расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.54 Å, 3.21° и 3.78 Å, 1.86°). Изоструктурные полимерные комплексы были также получены для Mn(II), Zn(II), Co(II), Cu(II) [97], хотя для атомов Zn(II), Co(II), Cu(II) тенденция к образованию подобных полимеров выражена гораздо слабее.



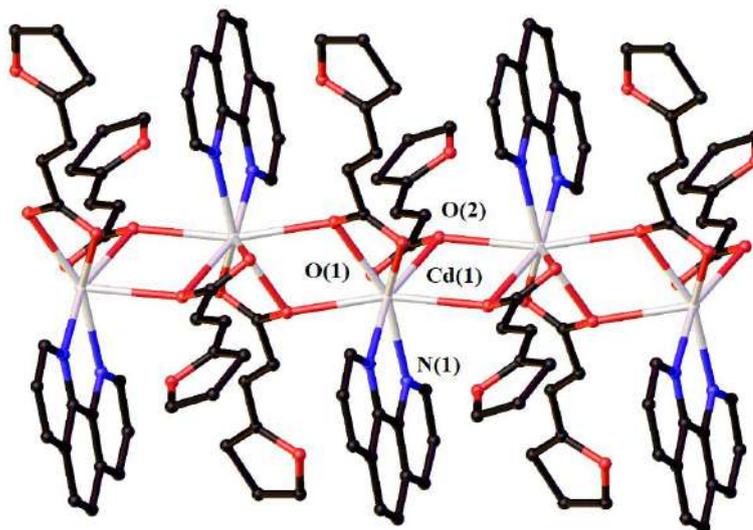
**Рисунок 13** – Строение полимерной цепи **29.1** (а) (ароматические фрагменты анионов кислоты и phen не показаны) и расположение ароматических фрагментов аниона кислоты и phen друг относительно друга(б) (ароматические фрагменты анионов кислоты показаны выборочно. Показаны атомы водорода, участвующие в водородном связывании).

В 3,5-диметилбензоатном полимере  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{dmbnz})_2]_n$  **30.1** соседние атомы кадмия связаны двумя мостиковыми карбоксилатными анионами и расстояние  $\text{Cd}\dots\text{Cd}$  сокращается до 4.174 Å по сравнению с полимерным комплексом **29.1**. Также, в отличие от соединения **29.1**, наблюдается координация молекулы воды к атому кадмия, хотя комплекс **30.1** получали из смеси MeOH-EtOH. (рисунок 14, К.Ч.(Cd)=6, Cd-O 2.095(3)- 2.199(3) Å, Cd-N 2.311(4), 2.314(3) Å, Cd...Cd 4.668(2) Å, угол Cd-Cd-Cd составляет 111.54(5)°). В структуре комплекса **30.1**, в отличие от соединения **29.1**, не наблюдается внутримолекулярных стекинг-взаимодействий. Изоструктурный полимерный комплекс формируется и в случае Mn(II) [98], тогда как в случае Cu(II) образуется молекулярный комплекс [99].



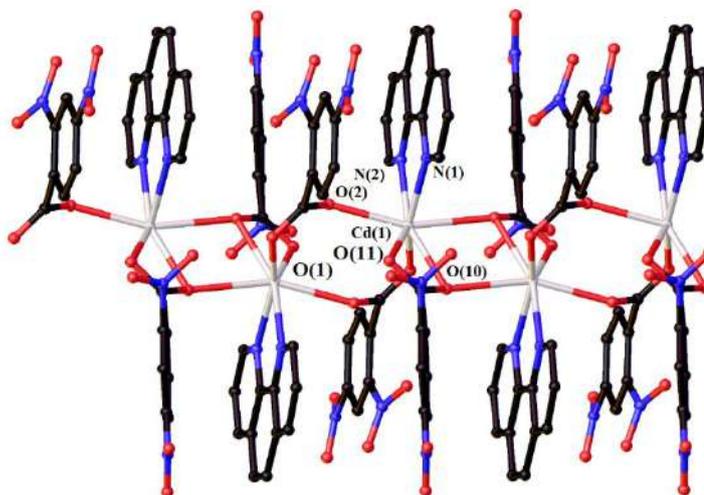
**Рисунок 14** – Строение полимерной цепи комплекса **30.1**. Атомы водорода не показаны. Заместители при карбоксильной группе показаны выборочно.

В структуре полимера  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{furas})_2]_n$  **31.1** атомы металла связаны хелатно-мостиковыми карбоксилатными анионами (рисунок 15, К.Ч.(Cd)=8, Cd-O 2.450(5)- 2.577(5) Å, Cd-N 2.394(4) Å, Cd...Cd 4.174(1) Å, угол Cd-Cd-Cd составляет 140.99(3)°). В случае соединений Mn(II) и Co(II) с анионами 3-(2-фурил)акриловой кислоты и phen образуются молекулярные комплексы  $[\text{M}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{furas})_4]$  [100, 101]. Для соединений Cu(II) характерны мооядерные комплексы  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{furas})_2]$  [102], типичные для соединений 3d металлов.



**Рисунок 15** – Строение полимерной цепи комплекса **31.1**. Атомы водорода не показаны.

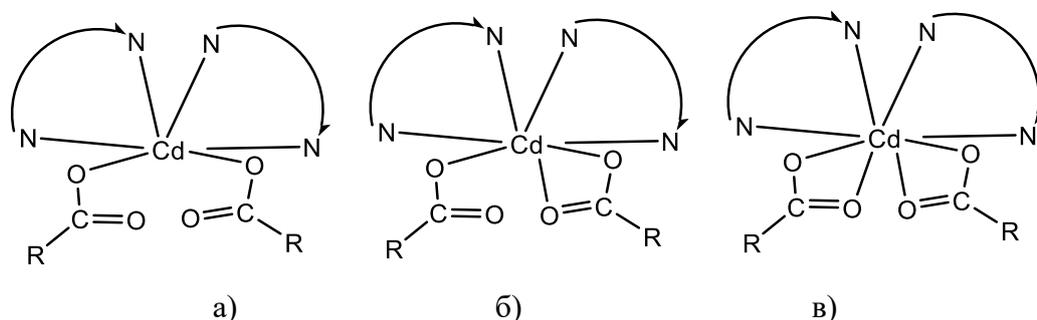
В 2,4-динитробензоатном полимере  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{dnbnz})_2]_n$  **32.1** соседние атомы кадмия связаны двумя мостиковыми и хелатно-мостиковыми карбоксилатными анионами и расстояние Cd...Cd соответствует минимальному среди рассматриваемых соединений **29.1-32.1** (рисунок 16, К.Ч.(Cd)=7, Cd-O 2.284(2)- 2.596(2) Å, Cd-N 2.338(2), 2.362(2) Å, Cd...Cd 3.857(3) Å, угол Cd-Cd-Cd составляет 133.56(1)°).



**Рисунок 16** - Строение полимерной цепи комплекса **32.1**. Атомы водорода не показаны.

В случае комплексов цинка и кадмия с анионами монокарбоновых кислот использование двухкратного избытка 2,2'-bpy или phen (M:L= 1:2) приводит к образованию мооядерных комплексов  $[ML_2(RCOO)_2]$  (M=Cd(**33.1**), Zn(**34.1**)) (M=Cd; L=2,2'-bpy,  $RCOO^-$  =3-гидрокси-2-нафтойная (**33a.1**) [103], 2-бензоилбензойная (**33b.1**) [104], 4-хлорбензойная (**33c.1**) [105], 2-гидроксибензойная (**33d.1**) [106], дихлоруксусная (**33e.1**) [107], 2,4,6-изопропилбензойная (**33f.1**) [108] кислоты; L=phen,  $RCOO^-$ =4-гидроксибензойная (**33g.1**) [109], дифенилгидроксиуксусная (**33h.1**) [110], трифторуксусная (**33i.1**) [111], 3,5-динитробензойная (**33j.1**) [112] кислоты; M=Zn; L=phen;  $RCOO^-$  = 3,5-динитробензойная [113], дифенилгидроксиуксусная [114] кислоты, L=phen;  $RCOO^-$  = дифенилгидроксиуксусная [115] кислота).

В структуре **33.1** атом кадмия достраивает свое окружение за счет четырех атомов азота молекул лиганда и атомов кислорода двух монодентатно-связанных карбоксилат-анионов (КЧ=6, рисунок 17(а)), трех атомов О одного монодентатно и одного хелатно-связанного карбоксилат-аниона (КЧ=7, рисунок 17(б)), либо четырех атомов О двух хелатно-связанных карбоксилат-анионов(КЧ=8, рисунок 17(в)). В структуре **34.1** атом цинка координирует четыре атома азота молекул лиганда и два атома кислорода двух монодентатно-связанных карбоксилат-анионов (КЧ=6).



**Рисунок 17** - Общее строение комплексов **34(a, g,h,e).1** (а), **34(b, d, i,j).1** (б), **34(c, f).1** (в).

## 1.2. Гетерометаллические комплексы цинка и кадмия с РЗЭ с анионами монокарбоновых кислот

Соединения РЗЭ широко используются в получении различных фотолюминесцентных материалов [116,117]. Люминесценция соединений Ln покрывает весь спектральный диапазон: ультрафиолетовый (УФ) (Gd), видимый (Sm, Eu, Tb, Dy) или инфракрасный (ИК) (Pr, Nd, Ho, Er, Tm, Yb), а узкие линии переходов в спектрах люминесценции, соответствующие  $f \rightarrow f$  переходам, позволяют получать “чистые цвета” [118], что делает перспективным использование данного класса соединений в качестве оптических усилителей, а также сенсорных материалов для люминесцентных пленок [119, 120].

Практическое использование комплексов РЗЭ может быть ограничено низкой эффективностью люминесценции и низкими значениями квантовых выходов. Квантовый выход определяется как отношение числа квантов, излученных веществом, к числу поглощенных квантов возбуждающего света [121]. Низкие значения квантовых выходов могут быть связаны с низким коэффициентом экстинкции возбуждающего излучения. Одним из способов повышения эффективности люминесценции является использование “эффекта антенны”, при этом за счет введения в координационное окружение атома металла молекул ароматических органических лигандов могут возрастать значения квантовых выходов люминесценции [2]. Эффективность внутримолекулярного переноса энергии также зависит от расстояния между молекулой лиганда и ионом Ln [122] и от разности энергий триплетного уровня органического лиганда и резонансного уровня иона металла. Так как положение триплетного уровня зависит от природы органического лиганда, то варьирование исходных реагентов при синтезе координационных соединений позволяет влиять на люминесцентные свойства образующихся комплексов.

В литературе описано множество комплексов РЗЭ с анионами ароматических монокарбоновых кислот, которые проявляют эффективную люминесценцию и высокую стабильность [123-125]. Получение разнолигандных карбоксилатных комплексов с ароматическими *N*-донорными лигандами может способствовать увеличению эффективности переноса энергии [126]. Нейтральный лиганд также способен вытеснять из координационного окружения Ln координированные молекулы растворителя, которые приводят к тушению люминесценции за счет колебательной релаксации. Наибольшее влияние колебательное гашение оказывает на люминесценцию координационных соединений Nd, Er, Yb по причине небольшого энергетического зазора между возбужденным и основным состоянием. Избежать снижения эффективности

люминесценции по причине колебательной релаксации можно за счет уменьшения количества функциональных групп вблизи РЗЭ [127, 128] и замены функциональных групп с высокой частотой колебания более низкочастотными [129]. Так, на примере комплекса Eu(III) с анионом п-(гидроксиметил)тетрафторбензойной кислоты [Eu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(RCOO)<sub>3</sub>] (35.1) было показано, что замена молекул воды в координационном окружении атома Ln на D<sub>2</sub>O приводит к увеличению квантовых выходов люминесценции с 7 до 21% [130].

Авторами работы [131] показано, что при замене воды в координационном окружении эрбия на 2,2'-bpy интенсивность люминесценции комплексов повышается в 10 раз, а фторирование ароматического фрагмента, приводящее к исчезновению колебаний C–H, увеличивает интенсивность еще в 1.5 раза.

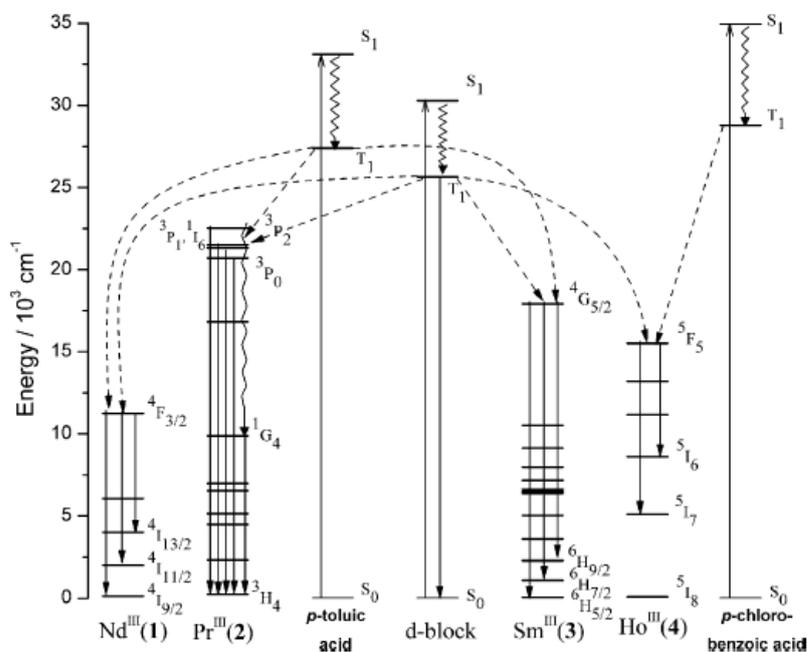
Негативно на интенсивность люминесценции также может влиять координированный к РЗЭ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> анион. Авторами работы [3] получен комплекс с анионами 1-нафтойной кислоты H(NA) [Eu<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(NA)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (36.1), в структуре которого нитрат-анион хелатно координирован к атому РЗЭ. Было показано, что при замене NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в координационном окружении атома Eu(III) на хелатно-связанный NA анион [Eu<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(NA)<sub>10</sub>] (37.1) происходит увеличение значений квантовых выходов с 20±4% до 30±6%.

### **1.2.1 Гетерометаллические кадмий-лантанидные и цинк-лантанидные комплексы с анионами монокарбоновых кислот**

Однако, не всегда синтез карбоксилатных комплексов РЗЭ приводит к эффективному энергетическому переносу на РЗЭ. Согласно правилу Латва [132] для эффективной передачи энергии разность между триплетным уровнем 'антенны' и резонансным уровнем иона Ln(III) должна лежать в интервале 2500- 3500 см<sup>-1</sup> для Eu(III) и 2500-4000 см<sup>-1</sup> для Tb(III). Несоблюдение этого условия ведет к потерям энергии за счет безызлучательных внутрисистемных переходов. Например, бензоат-анион (T<sub>1</sub>= 23200 см<sup>-1</sup>) способен к сенсбилизации как иона тербия, так и иона европия, а анион 2-нафтойной кислоты (T<sub>1</sub>= 22000 см<sup>-1</sup>) способен к сенсбилизации только иона европия, тогда как в случае иона тербия на спектре эмиссии присутствует только полоса люминесценции лиганда [2].

Введение в координационное окружение РЗЭ d-блока, состоящего из атома d-металла и органических лигандов, позволяет увеличивать поглощение возбуждающего излучения и квантовые выходы люминесценции образующихся гетерометаллических соединений по сравнению с гомометаллическими аналогами за счет эффекта антенны.

Одним из способов варьирования энергии триплетного уровня “антенны” является введение d-блока в состав карбоксилатного комплекса. В структуру d-блока входит переходный металл с полностью заполненной d-оболочкой (Cd(II), Zn(II)), Ag(I) и терминальный лиганд. На рисунке 18 показано распределение энергетических подуровней в случае введения d-блока в комплекс, содержащий атомы лантанидов [133]. Эффективность данного подхода была продемонстрирована в работах [16] и [135]. Авторами работы [16] была получена серия гомо- и гетерометаллических комплексов с анионами бензойной кислоты (bnz)  $[\text{Tb}_2\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{bnz})_{10}]$  (**38.1**),  $[\text{Tb}(\text{phen})_2(\text{bnz})_3]$  (**39.1**) и  $[\text{Tb}(\text{bnz})_3]$  (**40.1**). Показано, что интенсивность люминесценции убывает в ряду **38.1**>**39.1**>**40.1**. Аналогичный эффект наблюдался и в случае комплексов с анионами 2-фуранкарбоной кислоты  $[\text{Tb}_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fur})_8]_n$  и  $[\text{Tb}(\text{fur})_3]$  [135].



**Рисунок 18** - Механизм переноса энергии в LnCd системах.

В литературе имеется информация о большом количестве гетерометаллических комплексов, в которых сочетаются ионы РЗЭ и Zn(II). По данным КБСД (5.41, Nov. 2019 + 1 upd) всего описано 535 структур и из них 66 соединений молекулярного и полимерного строения с анионами монокарбоновых кислот для которых характерны би-[136,137], трех-[138, 139], тетраядерные комплексы[3, 18] и комплексы большей ядерности [140, 141]. Химия {LnCd} соединений изучена гораздо хуже. Всего описан 121 комплекс, из которых только 16 соединений с анионами монокарбоновых кислот [141-144]. Все 16 соединений получены сольвотермальным методом синтеза с использованием 1,10-фенантролина в качестве N-донорного лиганда. В тоже время высокое координационное число атома Cd(II) и большой ковалентный радиус позволяет получать соединения, обладающие

специфическими особенностями строения и физико-химическими свойствами. В частности, при переходе от цинка к кадмию в составе d-блока может меняться энергия его триплетного уровня, в результате становится возможным подобрать оптимальное соответствие с энергией резонансного уровня иона лантанида(III) для повышения эффективности фотолюминесценции.

В статье [142] описана серия  $\{\text{LnCd}\}$  ( $\text{Ln(III)}=\text{Er, Ho, Eu}$ ) комплексов различной ядерности с анионами незамещенной бензойной кислоты. При взаимодействии  $\text{Na(bnz)}$ ,  $\text{Er(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и phen (при соотношении  $\text{Na(bnz)}:\text{Ln(NO}_3)_3:\text{Cd(NO}_3)_2:\text{phen}=4:1:1:1$ ) в среде  $\text{H}_2\text{O}$  и EtOH формируется биядерный комплекс  $[\text{ErCd}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{bnz})_5]$  (**41.1**) (рисунок 19). Атомы металла связаны между собой тремя мостиковыми анионами кислоты, а атом кадмия(II) дополнительно координирует два атома N молекулы phen (КЧ=5). Эрбий достраивает свое окружение за счет координации четырех атомов O двух хелатно-связанных анионов кислоты и одного атома O молекулы воды (КЧ=8).

В упаковке комплекса **41.1** наблюдается связывание двух биядерных фрагментов за счет образования межмолекулярных водородных связей между координированной молекулой воды и атомом O хелатно-связанного аниона кислоты ( $\text{O11-H}\cdots\text{O1}$ ,  $\text{O11-H}\cdots\text{O3}$ ) (рисунок 19). Ароматические фрагменты phen двух соседних молекул комплекса задействованы в межмолекулярных стекинг-взаимодействиях (расстояния между центрами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями равны  $3.51 \text{ \AA}$  и  $0^\circ$ )

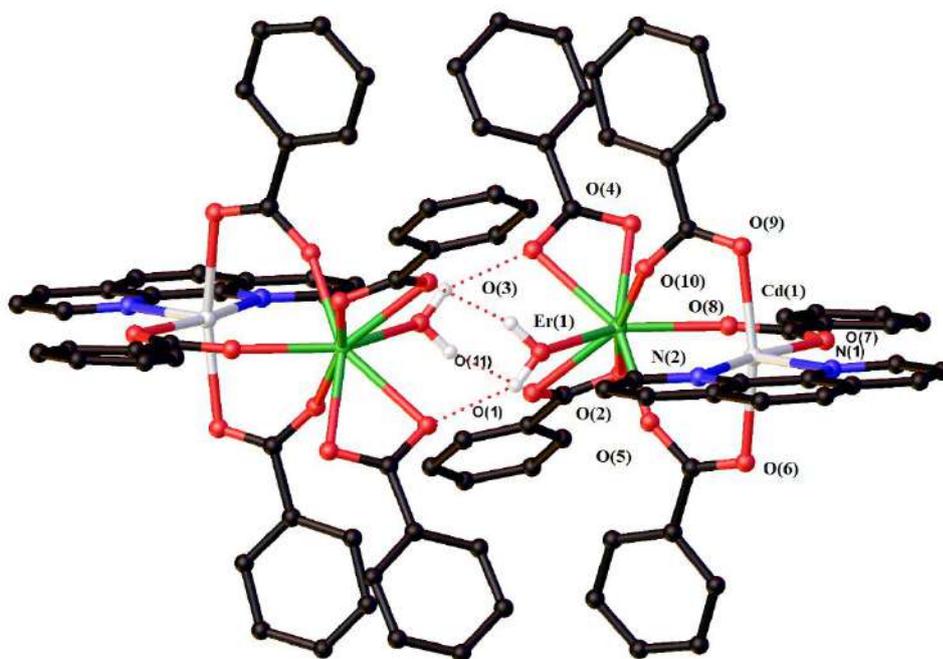
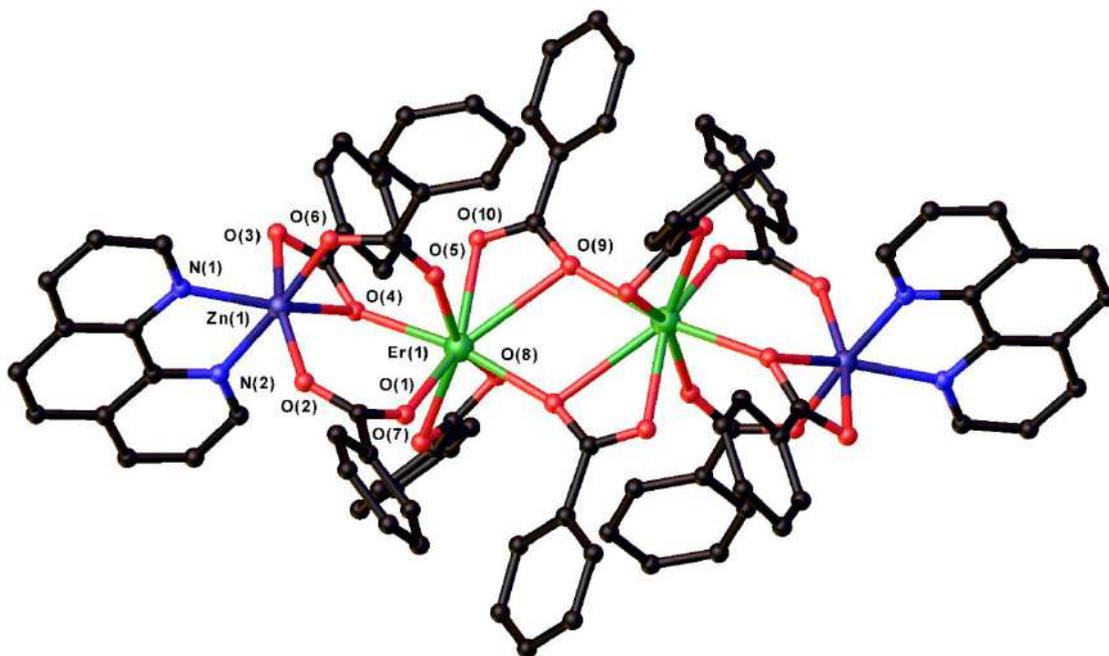


Рисунок 19 - Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **41.1**.

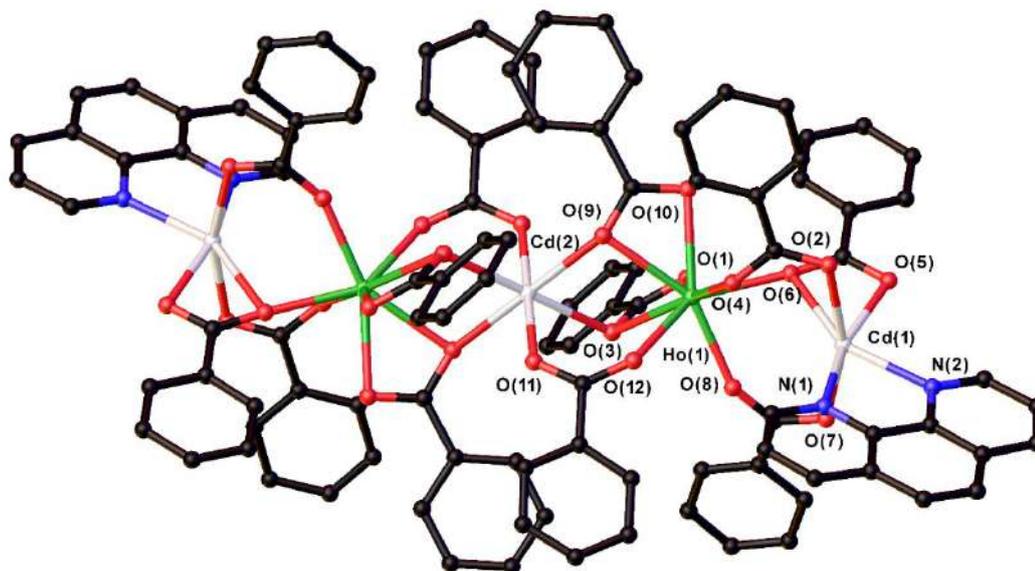
В случае {ErZn} соединения, в аналогичных с **41.1** условиях, формируется тетраядерный комплекс  $[\text{Er}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{bnz})_{10}]$  (**42.1**) [142], в структуре которого терминальный атом 3d металла связан с РЗЭ мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми бензоат-анионами. Атом Zn(II) достраивает свое координационное окружение до искаженного октаэдра связыванием двух атомов N молекулы phen (КЧ(Zn)=6) (рисунок 20). В отличие от ErCd соединения **41.1**, где образование тетраядерного металлофрагмента наблюдается за счет внутримолекулярных водородных связей, в ErZn комплексе молекулы растворителя не входят в координационное окружение атомов металла и тетраядерный металлоостов формируется за счет связывания атомов Er двумя хелатно-мостиковыми анионами кислоты. Каждый атом Er достраивает свое окружение до КЧ=8 за счет координации атомов O хелатно-связанного бензоат-аниона.



**Рисунок 20** - Строение комплекса **42.1**. Атомы водорода не показаны.

При замене  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  на  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ , в аналогичных с **41.1** условиях, формируется пентаядерный centrosymmetric линейный комплекс  $[\text{Ho}_2\text{Cd}_3(\text{phen})_2(\text{bnz})_{12}]$  (**43.1**) (рисунок 21). Центральный атом Cd(II) (КЧ=6) связан с каждым атомом Ho(III) (КЧ=8) одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми bnz анионами, тогда как концевые атомы Cd(II) связаны с РЗЭ двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым анионами кислоты. Каждый концевой атом Cd(II) (КЧ=6) дополнительно координирует хелатно-связанную молекулу phen. Ароматические фрагменты phen двух соседних молекул комплекса задействованы в межмолекулярных stacking-взаимодействиях (расстояния между центрами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями равны 3.52 Å и 0°). Авторами

было показано, что в случае HoZn комплекса, как и в случае ErZn соединения образуется тетраядерный линейный комплекс  $[\text{Ho}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{bnz})_{10}]$  (**44.1**).



**Рисунок 21** - Строение комплекса **43.1**. Атомы водорода не показаны.

Использование  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  приводит к образованию трехядерного комплекса  $[\text{EuCd}_2(\text{phen})_2(\text{bnz})_7]$  (**45.1**) (рисунок 22), в котором концевые атомы Cd связаны с центральным атомом Eu одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми анионами кислоты. Каждый атом Cd координирует дополнительно два атома N молекулы 1,10-фенантролина ( $\text{KЧ}=6$ ). Тогда как центральный атом Eu достраивает свое окружение за счет координации хелатно-связанного бензоат-аниона ( $\text{KЧ}=8$ ). Ароматические фрагменты phen двух соседних молекул комплекса задействованы в межмолекулярных стекинг-взаимодействиях (расстояния между центрами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями равны  $3.51 \text{ \AA}$  и  $0^\circ$ )

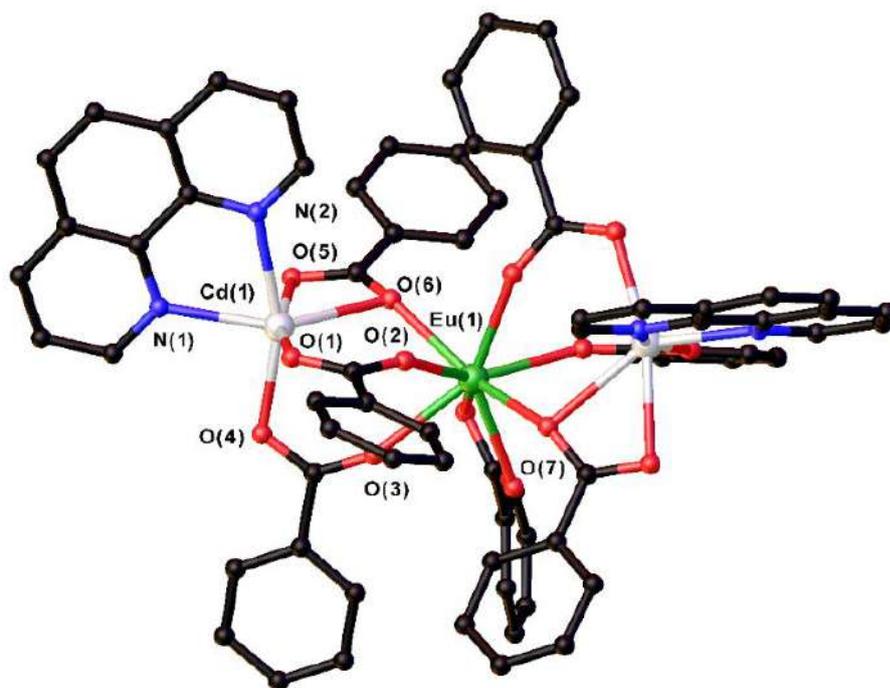
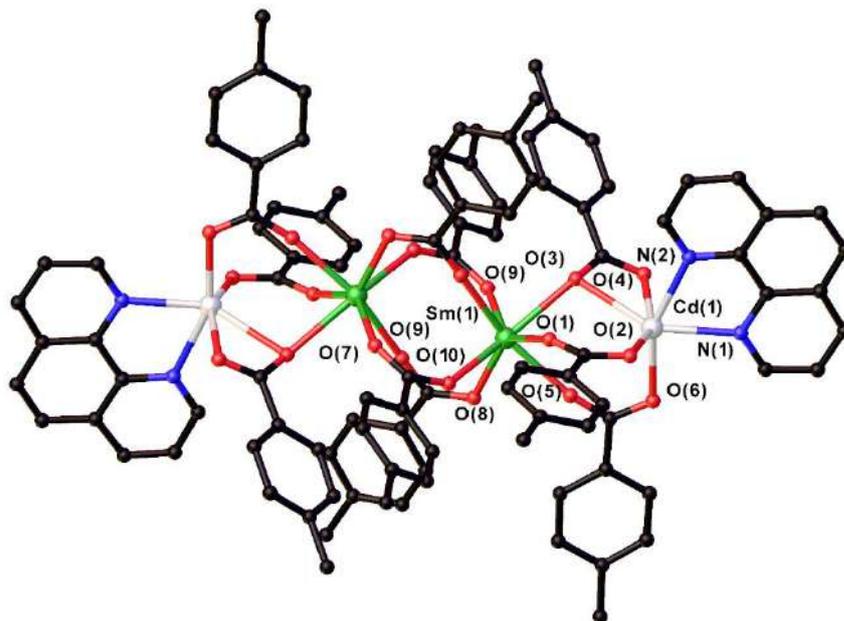


Рисунок 22 - Строение комплекса **45.1**. Атомы водорода не показаны.

Сольвотермальным методом синтеза при взаимодействии растворов натриевой соли 4-метоксибензойной кислоты  $\text{H}(\text{met-benz})$  с  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и phen в соотношении 4:1:1:1 была получена серия изоструктурных гетерометаллических биядерных комплексов  $[\text{LnCd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{met-benz})_5]$  ( $\text{Ln}(\text{III}) = \text{Eu}(\mathbf{46.1})$ ,  $\text{Sm}(\mathbf{47.1})$ ,  $\text{Tb}(\mathbf{48.1})$ ,  $\text{Ho}(\mathbf{49.1})$ ,  $\text{Er}(\mathbf{50.1})$ ,  $\text{Nb}(\mathbf{51.1})$  [143],  $\text{Gd}(\mathbf{52.1})$ ,  $\text{Dy}(\mathbf{53.1})$ ,  $\text{Pr}(\mathbf{54.1})$ [144] аналогичного с **41.1** строения. В кристаллических упаковках **46.1-54.1**, как и в **41.1**, наблюдается образование димеров за счет водородного связывания. Для  $\{\text{LnZn}\}$  комплексов формируются аналогичные **46.1-54.1** биядерные соединения  $[\text{LnZn}(\text{met-benz})_5(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}(\mathbf{55.1})$ ,  $\text{Tb}(\mathbf{56.1})$ )[145].

При взаимодействии в автоклаве натриевой соли 4-метилбензойной кислоты  $\text{Na}(\text{p-toluylate})$  с  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и phen (в соотношении 16:8:8:5) авторами работы [133] была получена серия изоструктурных гетерометаллических комплексов  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{p-toluylate})_{10}]$  ( $\text{Ln}(\text{III})=\text{Nb}(\mathbf{57.1})$ ,  $\text{Pr}(\mathbf{58.1})$ ,  $\text{Sm}(\mathbf{59.1})$ ) (рисунок 23), аналогичного с **42.1** строения. Было показано, что при замене  $\text{H}(\text{p-toluylate})$  на 4-хлорбензойную кислоту  $\text{H}(\text{pClbenz})$  не происходит перестроения металлоостова комплекса и формируется соединение  $[\text{Ho}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pClbenz})_{10}]$ (**60.1**), аналогичного с **42.1**, **57.1-59.1** строения. В упаковке комплексов **57.1-60.1** молекулы phen задействованы в межмолекулярных стекинг-взаимодействиях с ароматическими фрагментами phen и анионом кислоты двух соседних молекул комплекса (расстояния между центрами

взаимодействующих частиц и углы между плоскостями составляют 3.57 Å и 0° и 3.71 Å и 6° соответственно (**57.1**); 3.58 Å и 0.00° и 3.71 Å и 6.03° соответственно (**58.1**); 3.56 Å и 0.00° и 3.69 Å и 6.66° соответственно (**59.1**); 3.56 Å и 0.00° и 3.71 Å и 6.36° соответственно (**60.1**).

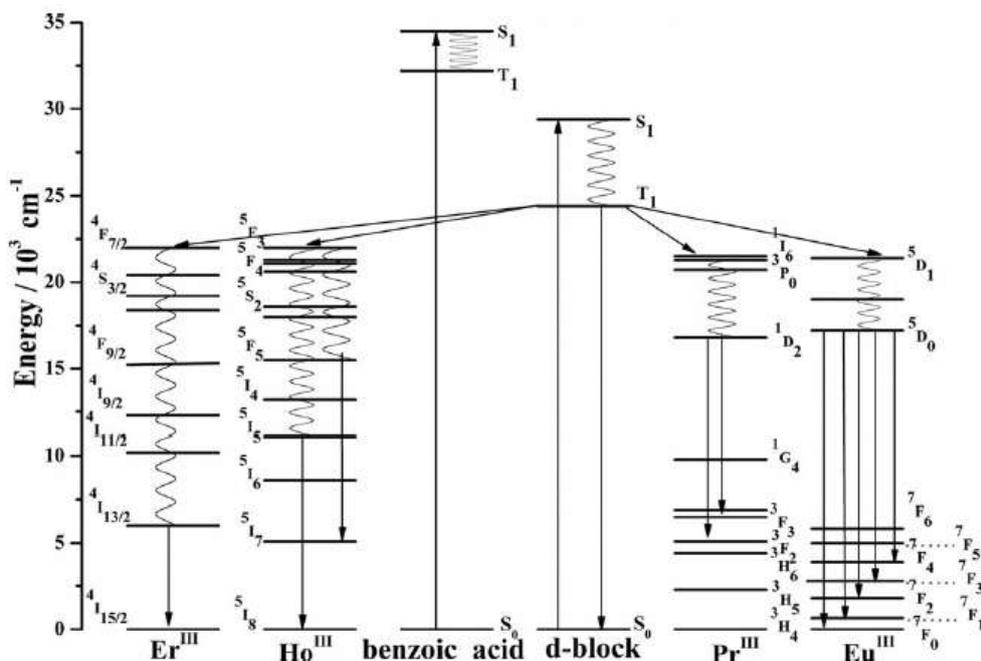


**Рисунок 23** - Молекулярная структура комплекса **59.1**. Атомы водорода не показаны.

Таким образом, отличие химии LnCd от LnZn аналогов и ограниченный объем информации по карбоксилатным комплексам LnCd делает актуальным синтез и изучение именно этого класса соединений. Показано, что на структуру формирующихся карбоксилатных комплексов может влиять природа заместителя карбоксилатного лиганда, образование внутри- и межмолекулярных водородных связей и стеклинг взаимодействия.

### 1.2.2 Люминесцентные свойства кадмий-лантанидных гетерометаллических комплексов.

На примере комплексов с незамещенной бензойной кислотой показано [142], что d-блок способствует снижению энергии триплетного уровня, что приводит к сокращению разности с резонансными уровнями атомов лантанидов (рисунок 24) и может способствовать более эффективной передаче энергии на ион лантанида.



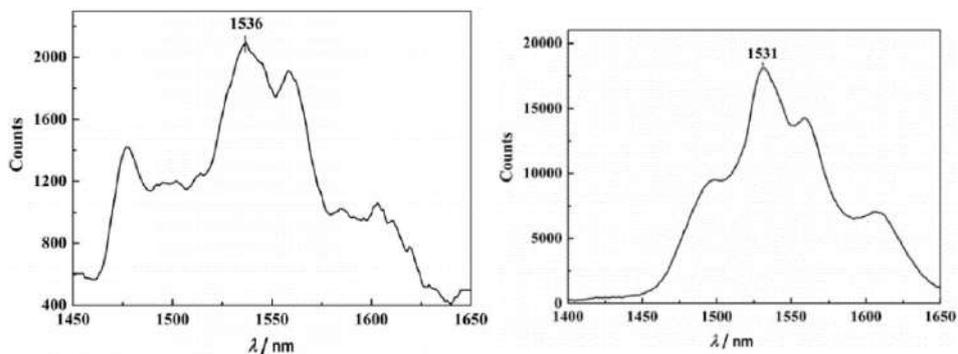
**Рисунок 24** - Механизм переноса энергии в M-Ln системах для комплексов **41.1-45.1**[142].

Спектры люминесценции для соединений **41.1-45.1** были измерены при комнатной температуре. На спектрах эмиссии соединений **41.1-44.1** (рисунок 25-27) в ближней ИК-области присутствуют полосы, характерные для переходов ионов Ho(III) и Er(III) (таблица 4). Однако, по сравнению с литературными данными, наблюдается расщепление и сдвиги характеристических полос, что авторы работы объясняют влиянием атомов Cd и Zn, входящих в структуру d-блока, на 4f орбитали РЗЭ, а также эффектом кристаллического поля. В видимой области присутствуют полосы соответствующие люминесценции d-блока, что свидетельствует о неполной передаче энергии с триплетного уровня на ион лантанида (таблица 4). Интенсивность люминесценции комплекса **41.1** (ErCd) намного ниже по сравнению с ErZn **42.1** аналогом, что авторы статьи связывают с колебательным тушением люминесценции за счет молекулы воды, входящей в координационную сферу атома редкоземельного элемента.

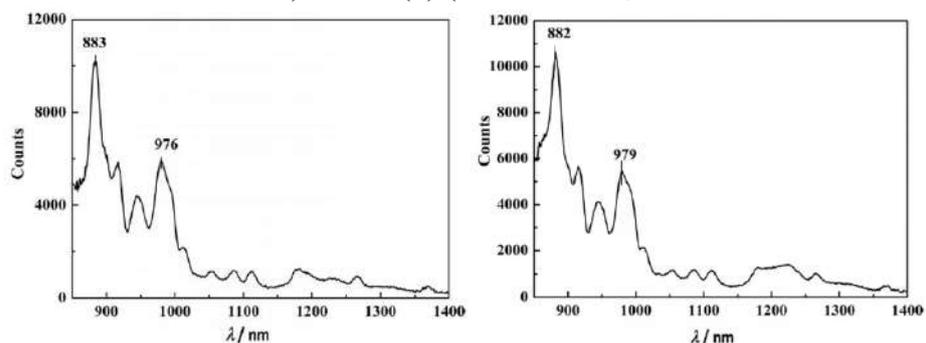
На спектре эмиссии комплекса **45.1** (рисунок 24) присутствуют полосы, характерные для переходов иона Eu(III), тогда как полосы отвечающие внутрилигандным переходам практически отсутствуют. Данный факт может свидетельствовать об эффективной передаче энергии на ион редкоземельного элемента. Интенсивность перехода  $^5D_0-^7F_0$  выше, чем перехода  $^5D_0-^7F_1$ , что указывает на асимметричное окружение иона Eu(III) (рисунок 25).

**Таблица 4 - Основные характеристики спектров ФЛ соединений 41.1-45.1**

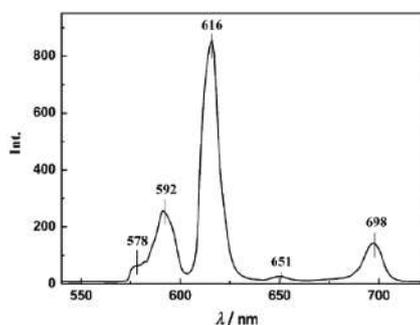
Комплекс	Переход/ nm
<b>41.1</b>	360–500 (d-блок); 1536, 1558 ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )
<b>42.1</b>	310–420 (d-блок); 1531, 1558, 1605 ( $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ )
<b>43.1</b>	360–450 (d-блок); 881, 916 ( $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ ); 946, 976 ( $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ )
<b>44.1</b>	360–410 (d-блок); 822, 914 ( $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ ); 944, 979 ( $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ )
<b>45.1</b>	578( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ); 592( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ); 616( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ); 651( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ); 698( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ )



**Рисунок 25 - Спектры эмиссии в ближней ИК-области комплексов 41.1(а) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 380 \text{ nm}$ ) и 42.1 (б) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 340 \text{ nm}$ ).**



**Рисунок 26 - Спектры эмиссии в ближней ИК-области комплексов 43.1(а) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 337 \text{ nm}$ ) и 44.1 (б) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 345 \text{ nm}$ ).**



**Рисунок 27 - Спектр эмиссии комплекса 45.1(а) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 260 \text{ nm}$ ).**

При изучении фотолюминесцентных свойств комплексов **46.1-51.1** с анионами 4-метоксибензойной кислоты авторами показано, что d-блок приводит к снижению энергии триплетного уровня по сравнению со значением триплетного уровня кислоты, что может способствовать более эффективной передаче энергии на ион РЗЭ (рисунок 28). В спектрах

эмиссии **46.1**, **48.1** наблюдаются полосы, обусловленные электронными переходами ионов европия(III) и тербия(III) (таблица 5) (рисунок 29(а) и (б)) . Полосы отвечающие внутрилигандным переходам отсутствуют, что может свидетельствовать об эффективной передаче энергии с триплетного уровня d-блока на ион РЗЭ. В случае **46.1** интенсивность перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  выше, чем у перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , что указывает на асимметричное координационное окружение иона Eu(III) и подтверждается данными PCA. В случае SmCd координационного соединения передача энергии от d-блока к атому лантанида происходит не эффективно и большая часть энергии расходуется на внутрилигандные переходы (рисунок 29(в))

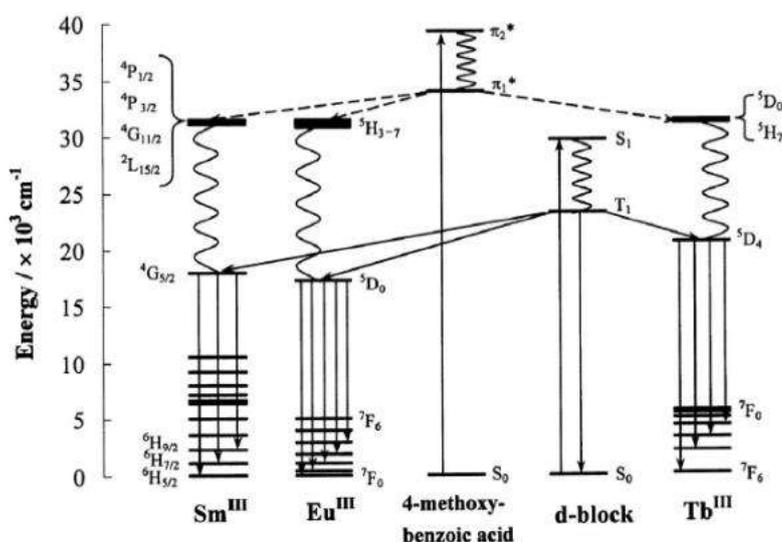


Рисунок 28 - Механизм переноса энергии в LnCd системах для **46.1-53.1**.

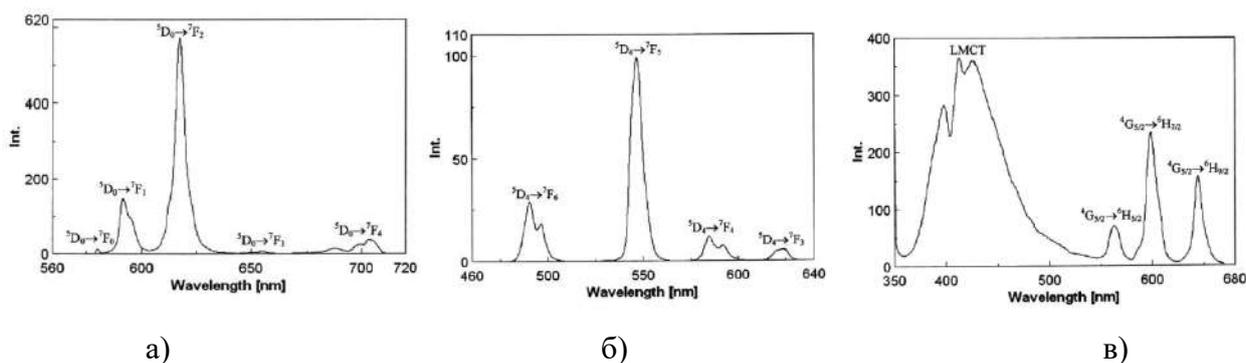


Рисунок 29 - Спектры эмиссии комплексов **46.1**(а) ( $\lambda_{Ex} = 358$  nm), **48.1** (б) ( $\lambda_{Ex} = 347$  nm) и **47.1** (в) ( $\lambda_{Ex} = 345$  nm).

Таблица 5 - Основные характеристики спектров ФЛ соединений **46.1-48.1**

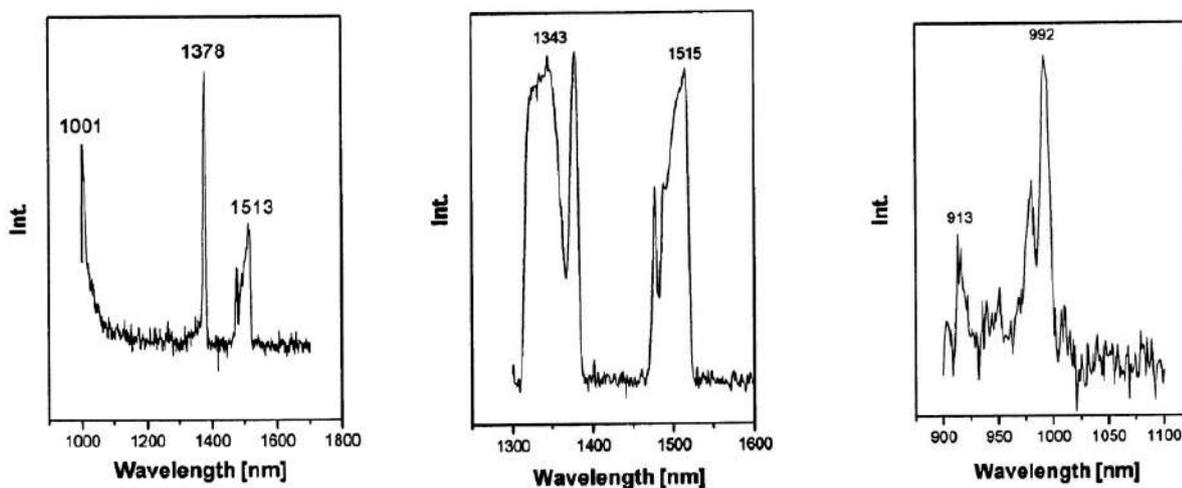
Комплекс	Переход/ nm
<b>46.1</b>	580 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ), 592 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 617 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 655 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ), 703 нм ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ )
<b>47.1</b>	360–500 (d-блок), 562 ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ), 598 ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ), 644 ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ )
<b>48.1</b>	490 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 547 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), 585 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ), 623 нм ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ )

Для комплекса **49.1** {HoCd} ( $\lambda_{\text{Ex.}} = 985 \text{ нм}$ ) эмиссия при 1001 нм может быть отнесена к переходу  $^5F_5-^5I_7$  Ho(III), тогда как обе полосы при 1378 и 1513 нм могут быть отнесены к переходу  $^5F_5-^5I_6$  (рисунок 30(а)), поскольку  $^5I_6$  состояние иона Ho(III) в комплексе **49.1** расщепляется.

Для комплекса **50.1**{ErCd} ( $\lambda_{\text{Ex}} = 985 \text{ нм}$ ) на спектре эмиссии в ближней ИК области наблюдаются две полосы при 1343 и 1515 нм (рисунок 30(б)), которые авторы работы относят к переходу  $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ , поскольку  $^4I_{13/2}$  состояние иона Er(III) в комплексе **50.1** расщепляется.

На спектре эмиссии **51.1**{NbCd} ( $\lambda_{\text{Ex}} = 657 \text{ нм}$ ) (рисунок 30(в)) в ближней ИК области наблюдается два пика при 913 нм и 992 нм, которые могут быть отнесены к переходам  $^4F_{3/2}-^4I_{9/2}$  и  $^4F_{3/2}-^4I_{11/2}$  иона Nd(III) соответственно. Причем происходят сдвиги полос эмиссии комплекса **51.1** относительно спектров эмиссии Nd комплексов описанных в литературе [146] и теоретических значений [147].

Смещение и расщепление полос в спектрах эмиссии, по сравнению с литературными данными, авторы статьи объясняют влиянием 4d орбиталей Cd(II) на 4f орбитали РЗЭ по причине достаточно небольшого расстояния между атомами металлов (3.66–3.72 Å).

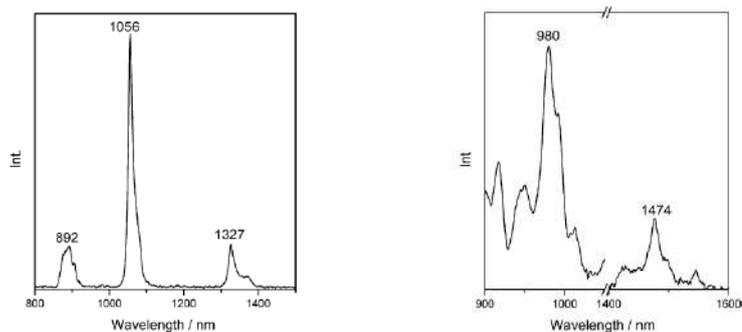


**Рисунок 30** - Спектры эмиссии в ближней ИК-области комплексов **49.1**(а), **50.1** (б) и **51.1** (в).

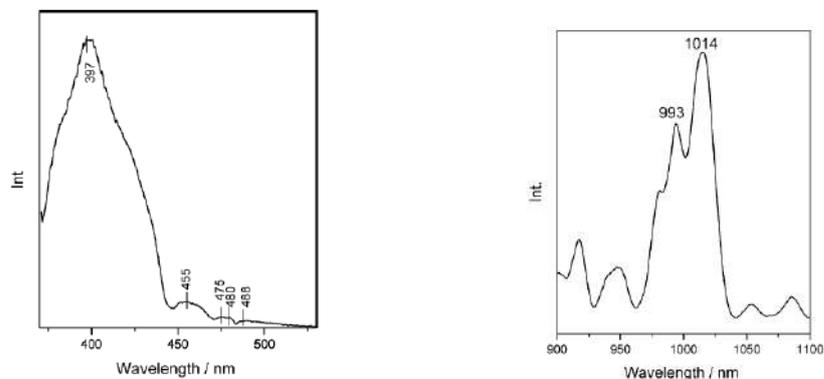
Спектры люминесценции соединений **54.1-58.1** с анионами 4-метилбензойной и 4-хлорбензойной кислот были измерены при комнатной температуре. На спектрах эмиссии соединений **54.1**, **56.1**, **58.1** в ближней ИК-области присутствуют полосы, характерные для переходов ионов Nd(III)(рисунок 31(а)), Pr(III) (рисунок 32) и Ho(III)(рисунок 31(б)). В видимой области спектра присутствуют интенсивные полосы, соответствующие

люминесценции d-блока, что свидетельствует о неполной передаче энергии с триплетного уровня на ион лантанида (таблица 6).

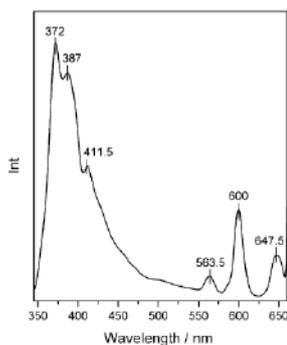
При исследовании люминесцентных свойств комплекса **58.1** (SmCd) было показано, что на спектре эмиссии присутствует очень интенсивная полоса в области 370-420 нм, отвечающая за внутрелигандный переход d-блока (рисунок 33), тогда как интенсивность полос, соответствующих переходам иона Sm(III) очень низкая, что свидетельствует о неэффективной передаче энергии с триплетного уровня d-блока на ион редкоземельного элемента (таблица 6).



**Рисунок 31** - Спектры эмиссии в ближней ИК-области комплексов **54.1**(а) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 348\text{nm}$ ) и **58.1** (б) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 331\text{ nm}$ ).



**Рисунок 32** - Спектры эмиссии комплекса **56.1** в видимой (а) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 366\text{nm}$ ) и ближней ИК-области (б) ( $\lambda_{\text{Ex}} = 674\text{ nm}$ ).



**Рисунок 33** - Спектры эмиссии комплекса **57.1** ( $\lambda_{\text{Ex}} = 334\text{nm}$ ).

**Таблица 6** - Основные характеристики спектров ФЛ соединений **54.1**, **56.1-58.1**.

Комплекс	Переход/ nm
<b>54.1</b>	370–420 (d-блок), 1327 ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ), 1056 ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ), 892 ( $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ )
<b>56.1</b>	370–420 (d-блок), 455 ( $^3P_2 \rightarrow ^3H_4$ ), 475 ( $^1I_6 \rightarrow ^3H_4$ ), 480 ( $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ ), 488 ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ), 993, 1014 ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ )
<b>57.1</b>	370–420 (d-блок), 563,5 нм ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ ), 600 нм ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ), 647,5 нм ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ )
<b>58.1</b>	370–420 (d-блок), 980 ( $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ ), 1474 ( $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ )

Таким образом, введение d блока в окружение РЗЭ способствует снижению энергии триплетного уровня, что может положительно сказываться на значениях квантовых выходов. Координированные молекулы растворителя, входящие в координационное окружение атома редкоземельного элемента, могут негативно влиять на эффективность люминесценции РЗЭ. А варьирование органического лиганда в структуре d блока может способствовать более эффективной передаче энергии на РЗЭ за счет подбора оптимального значения энергии триплетного уровня “антенны”.

### 1.3 Заключение

Несмотря на явную ограниченность сведений о химии карбоксилатных комплексов кадмия, можно сделать некоторые обобщения по опубликованным к настоящему моменту результатам. Данные литературного обзора показывают, что в случае карбоксилатов кадмия увеличивается склонность к образованию координационных полимеров. Причиной этого прежде всего является большая длина связей, которые образует кадмий с донорными атомами лигандов.

В случае объемных *трет*-бутильных заместителей пивалатных анионов обеспечивается экранирование металлоцентра, благоприятное для образования молекулярных структур, в случае ацетатов метильный заместитель уже не обеспечивает экранирование металла. Достаточно ясная картина, которую показали исследования химии пивалатов кадмия, может быть дополнена исследованиями химии карбоксилатов кадмия с анионами ароматических кислот. Поскольку анионы монокарбоновых ароматических кислот, несмотря на свою протяженность, при отсутствии заместителей, связанных с ароматическим фрагментом, могут иметь “плоское” строение, то склонность к образованию координационных полимеров в их случае будет выражена сильнее, чем в случае алифатических монокарбоновых кислот. Поэтому мы провели свои исследования в основном для 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных и пентафторбензоатных комплексов. 3,5-Ди-*трет*-бутилбензоатные анионы обеспечивали максимальное экранирование атомов кадмия при формировании комплексов с различными *N*- и *O*-донорными лигандами, а

пентафторбензоатные - благоприятные условия для образования координационных полимеров, благодаря своему “плоскому” строению.

Также следует отметить склонность перфторированных ароматических заместителей к образованию «плотно упакованных» структур при сочетании с нефторированными ароматическими фрагментами за счет нековалентных взаимодействий. Очевидно, что такое строение в случае сочетания пентафторбензоатных анионов с ароматическими *N*-донорными лигандами будет, скорее всего, благоприятствовать образованию координационных полимеров. Для того, чтобы подтвердить уникальность строения пентафторбензоатных комплексов было выбрано несколько других анионов ароматических монокарбоновых кислот, также имеющих плоское строение.

Также следует отметить недостаточную изученность химии и свойств гетерометаллических комплексов {LnCd} с анионами монокарбоновых кислот. Причем все описанные {LnCd} комплексы синтезированы сольвотермальным методом и при использовании phen в качестве *N*-донорного лиганда, тогда как альтернативные методы синтеза и химия {LnCd} комплексов с монодентатными, мостиковыми лигандами не изучены.

Таким образом, целью исследования являлось получение гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия(II) с анионами монокарбоновых кислот с различными ароматическими заместителями и *N*-донорными лигандами (монодентатными, хелатирующими, мостиковыми), анализ влияния межмолекулярных взаимодействий на структуру и свойства образующихся соединений, исследование люминесцентных свойств полученных Ln-Cd (Ln(III)= Eu, Tb, Gd) гетерометаллических комплексов.

Такой выбор объектов исследования позволяет получить сведения, которые вместе с данными по химии ацетатных и пивалатных комплексов и с учетом отдельных известных примеров других карбоксилатных комплексов кадмия позволит получить достаточно полную картину химии гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов кадмия в целом.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные вещества и методы исследования

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием EtOH (96%), MeCN ( $\geq 99.5\%$ ), THF (99%), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (99%). Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (99+%, «Acros organics»), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (98%, «Acros organics»), Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99%, «Ланхит»), Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99%, «Ланхит»), Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (99.99%, «Ланхит»), KOH (хч, «Реахим»), H(dtbbnz) (>98.0%, «Sigma-Aldrich»), H(fur) (98%, «Acros organics»), H(pfbnz) (99%, «P&M Invest»), H(tfbnz) (98%, «P&M Invest»), H(bnz) (99%, «Alfa Aesar»), H(Tfmbz) (98%, «Acros organics»), H(pfac) (99%, «Sigma-Aldrich»), phen (99%, «Alfa Aesar»), 2,4-lut (99%, «Sigma-Aldrich»), phtd (97%, «Sigma-Aldrich»), cdpv (98%, «Sigma-Aldrich»), acr (98%, «Sigma-Aldrich»), py (99%, «Roth»), 2,2'-bpy (98%, «Acros organics»), pz (99+%, «Acros organics»), 4,4'-bpy (98%, «Alfa Aesar»), bpe (97%, «Sigma Aldrich»), ampy ( $\geq 97\%$ , «Fluka AG»), iquin (98%, «Sigma-Aldrich»), quin (х.ч.), biquin (98%, «Sigma-Aldrich»), bquin (97%, «Sigma-Aldrich»), 2-phpy (98%, «Sigma-Aldrich»), etypy (98% «Sigma-Aldrich»), py<sub>4</sub>pz (97%, «Sigma-Aldrich»), terpy (98%, «Sigma-Aldrich»), Me<sub>3</sub>triaz (97%, «Sigma-Aldrich»), Me<sub>2</sub>batphen (96%, «Sigma-Aldrich»), batphen (97%, «Sigma-Aldrich»), pzphen (97%, «Sigma-Aldrich»), Me<sub>2</sub>bpy (98%, «Sigma-Aldrich»). Kpfac, Kdtbbnz, Kpfbnz, Kfur, Kbnz, K(Tfmbz) получали *in situ* реакцией стехиометрических количеств KOH и HOOCR в EtOH или смеси EtOH и MeCN. Cd(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Ln(OH)<sub>3</sub> получали реакцией стехиометрических количеств KOH и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O или Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде. [Ln<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]·2H<sub>2</sub>O синтезировали по известным методикам [148, 149].

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (Perkin Elmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения в интервале частот 4000–400 см<sup>-1</sup>. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

РСА монокристаллов соединений выполнен на дифрактометре Bruker Apex II или Bruker Apex II DUO оборудованных CCD-детектором (MoK<sub>α</sub>,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) [150]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [151]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода OH групп локализованы из разностных Фурье-синтезов или генерированы геометрически. Положение остальных атомов водорода генерировано геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении в модели

«наездника». Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [152] с использованием OLEX2 [153]. Геометрия полиэдров атомов металлов была определена с использованием программы SHAPE 2.1 [154, 155]. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение).

Спектры люминесценции были измерены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba-Jobin-Yvon), оснащенного ксеноновой лампой мощностью 450 Вт и стандартным фотоумножителем PMT R-928. Для измерения кинетических зависимостей затухания люминесценции использовалась ксеноновая лампа-вспышка. Все спектры были скорректированы с учётом аппаратной функции прибора.

## 2.2 Синтез новых соединений

**Синтез  $[\text{Cd}_3(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_6]\cdot\text{EtOH}$  (1.2).** К раствору 0.166 г (0.551 ммоль)  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.300 г 3,5-ди-*трет*-бутилбензоата калия ( $\text{Kdtbbnz}$ , 1.103 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение 30 минут, после охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали образовавшийся белый осадок  $\text{KNO}_3$ . Фильтрат выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении растворителя в течение 2 суток. Выпавшие бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **1.2** составил 0.303 г (89.5% в расчёте на  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 62.7; Н 8.0.

Для  $\text{C}_{96}\text{H}_{152}\text{O}_{17}\text{Cd}_3$

вычислено, %: С 62.3; Н 8.2.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2959 сл., 1686 ср., 1528 ср., 1440 сл., 1391 сл., 1362,50 сл., 1318сл., 1287 сл., 1248 сл., 1039 с., 924 с., 894 ср., 824 с., 792 ср., 744 ср., 702 сл., 586 с., 551 с., 478 ср., 450с., 441 с., 428 с., 421 с., 409 сл.

**Синтез  $[\{\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pfbnz})\}^+_n\cdot n(\text{pfbnz})^-]$  (2.2).** К свежесажденному 0.475 г  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (3.242 ммоль) в 100 мл воды добавляли 1.368 г (6.484 ммоль)  $\text{Hpfbnz}$  и перемешивали до полного растворения осадка  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  при 80°C в течение 4 часов. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 6 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход соединения **2.2** составил 1.494 г (86.3% в расчёте на  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ).

Найдено, %: С 27.9; Н 1.7.

Для  $C_{14}H_8O_8F_{10}Cd$

вычислено, %: С 27.7; Н 1.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3380 с, 1653 ср, 1706 сл, 1644 ср, 1563 ср, 1529 с, 1473 с, 1394 с, 1370 с, 1365 с, 1300 ср, 1121 с, 985 с, 940 ср, 925 ср, 821 сл, 810 сл, 772 ср, 744 ср, 587 ср, 506 ср.

Синтез  $[Cd_2(H_2O)_4(pfbnz)_4]$  (**3.2**). Навеску 0.200 г комплекса  $[{Cd(H_2O)_4(pfbnz)}^+_n \cdot n(pfbnz)^-]$  (**2.2**) (0.332 ммоль) перемешивали в 20 мл  $C_6H_6$  при  $70^\circ C$  до растворения осадка. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным  $C_6H_6$  ( $t = \sim 5^\circ C$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **3.2** 0.156 г (82.5%) в расчете на соединение **2.2**.

Найдено, %: С 29.4; Н 0.7.

Для  $C_{28}H_8Cd_2F_{20}O_{12}$

вычислено, %: С 29.6; Н 0.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3437 ср, 3036 сл, 1645 ср, 1551 с, 1529 с, 1515 с, 1476 ср, 1388 с, 1338 ср, 1150 ср, 1120 ср, 988 с, 939 ср, 808 ср, 775 ср, 673 ср, 607 ср, 588 ср, 513 ср, 478 ср, 459 ср.

Синтез  $[Cd(H_2O)_3(fur)_2] \cdot H_2O$  (**5.2**). К свежесозданному 0.475 г  $Cd(OH)_2$  (3.242 ммоль) в 25 мл  $H_2O$  добавляли 0.726 г (6.484 ммоль)  $H(fur)$  и перемешивали до полного растворения осадка  $Cd(OH)_2$  при  $80^\circ C$  в течение 5 часов. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 4 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход соединения **5.2** составил 1.115 г (84.3% в расчете на  $Cd(OH)_2$ ).

Найдено, %: С 28.9; Н 3.8.

Для  $C_{10}H_{26}O_{11}Cd$

вычислено, %: С 28.6; Н 3.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2988 с, 1653 ср, 1582 ср, 1526 с, 1474 с, 1394 с, 1365 с, 1227 ср, 1193 ср, 1140 сл, 1076 ср, 1010 ср, 933 ср, 883 ср, 827 ср, 772 ср, 752 с, 593 ср, 463 с.

Синтез  $[EuCd_2(H_2O)_2(EtOH)_2(dtbbnz)_7] \cdot 3EtOH$  (**6.2Eu**). К раствору 0.066 г (0.036 ммоль) комплекса  $[Cd_3(EtOH)_3(H_2O)(dtbbnz)_6] \cdot EtOH$  (**1.2**) в 10 мл  $EtOH$  приливали суспензию 0.031 г (0.036 ммоль)  $Eu(dtbbnz)_3$  в 15 мл  $EtOH$ , полученную при взаимодействии 0.016 г (0.036 ммоль)  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и 0.029 г (0.109 ммоль)  $Kdtbbnz$ . Реакционную смесь перемешивали при  $75^\circ C$  в течение 30 минут, после охлаждали до комнатной температуры,

отфильтровывали белый осадок  $\text{KNO}_3$  и выдерживали фильтрат при медленном испарении растворителя в течение трех суток. Выпавшие бесцветные кристаллы комплекса **6.2Eu**, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным  $\text{EtOH}$  ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход комплекса **6.2Eu** 0.053 г (42.4% в расчёте на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): С 60.7; Н 7.5.

Для  $\text{C}_{117}\text{H}_{185}\text{O}_{21}\text{EuCd}_2$

вычислено (%): С 60.9; Н, 8.0.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3675 ср., 2962 с., 2902 сл., 1608 сл., 1524 ср., 1477 сл., 1438 сл., 1392 с., 1361 с., 1317 сл., 1289 ср., 1248 ср., 1202 сл., 1163 сл., 1079 сл., 1067 сл., 1047 сл., 923 сл., 894 ср., 823 ср., 791 с., 742 ср., 703 ср., 675 сл., 593 сл., 550 сл., 531 сл., 474 ср., 445 ср., 420 с., 406 ср.

Синтез  $[\text{TbCd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})_3(\text{dtbbnz})_7] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$  (**7.2Tb**). Соединение **7.2Tb** было получено аналогично комплексу **6.2Eu** при использовании 0.017 г (0.036 ммоль)  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вместо  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход соединения **7.2Tb** составил 0.061 г (49.5% в расчёте на  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): С 59.7; Н 7.3.

Для  $\text{C}_{115}\text{H}_{170}\text{O}_{22.7}\text{TbCd}_2$

вычислено (%): С 60.0; Н, 7.4.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962 с., 2902 ср., 1608 сл., 1559 ср., 1527 ср., 1478 сл., 1438 ср., 1395 с., 1361 с., 1289 ср., 1248 ср., 1202 сл., 1164 сл., 1048 ср., 893 ср., 824 ср., 790 с., 746 ср., 703 ср., 655 сл., 584 сл., 531 сл., 506 сл., 472 ср., 426 ср., 419 ср., 413 с.

Синтез  $[\text{EuCd}_2(\text{MeCN})_2(\text{THF})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{EtOH}$  (**8.2**). К раствору 0.300 г (0.163 ммоль) комплекса **1.2** в 20 мл  $\text{EtOH}$  добавляли раствор 0.072 г  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.163 ммоль) в 5 мл  $\text{EtOH}$ . Реакционную смесь перемешивали и упаривали примерно до 5 мл при  $70^\circ\text{C}$  и наблюдали выпадение белого осадка. К реакционной смеси добавляли 10 мл  $\text{MeCN}$  и 10 мл  $\text{THF}$ , перемешивали при  $50^\circ\text{C}$  до растворения белого осадка. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным  $\text{MeCN}$  ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **8.2** составил 0.362 г (56.3% в расчёте на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 59.3; Н 1.7; N 2.0.

Для  $\text{C}_{104}\text{H}_{153}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{EuCd}_2$

вычислено, %: С 59.1; Н 1.9; N 1.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988  $\text{cm}^{-1}$ , 1630  $\text{cm}^{-1}$ , 1596  $\text{cm}^{-1}$ , 1536  $\text{cm}^{-1}$ , 1513  $\text{cm}^{-1}$ , 1475  $\text{cm}^{-1}$ , 1362  $\text{cm}^{-1}$ , 1316  $\text{cm}^{-1}$ , 1156  $\text{cm}^{-1}$ , 1128  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 1062  $\text{cm}^{-1}$ , 1015  $\text{cm}^{-1}$ , 868  $\text{cm}^{-1}$ , 790  $\text{cm}^{-1}$ , 783  $\text{cm}^{-1}$ , 769  $\text{cm}^{-1}$ , 757  $\text{cm}^{-1}$ , 735  $\text{cm}^{-1}$ , 710  $\text{cm}^{-1}$ , 651  $\text{cm}^{-1}$ , 629  $\text{cm}^{-1}$ , 595  $\text{cm}^{-1}$ , 539  $\text{cm}^{-1}$ , 434  $\text{cm}^{-1}$ , 419  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[LnCd<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>(dtbbnz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)]·1.5MeCN (9.2Eu, 9.2Tb)**. К раствору 0.066 г (0.036 ммоль) комплекса **1.2** в 10 мл EtOH добавляли раствор (0.036 ммоль) Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в 10 мл MeCN и 89 мкл py (1.08 ммоль, Cd:L=1:10). Полученную реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 50 минут, после охлаждали до комнатной температуры и выдерживали фильтрат при медленном испарении растворителя в течение 5 суток. Выпавшие бесцветные кристаллы комплекса **9.2Eu**, пригодные для РСА (белый осадок в случае Ln = Tb), отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход составил 0.054 г (51.9%) для **9.2Eu** и 0.047 г (39.1%) **9.2Tb** в расчёте на Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Для соединения **9.2Eu**

Найдено (%): C, 60.8; H, 6.5; N, 3.9.

Для C<sub>113</sub>H<sub>150.5</sub>O<sub>15</sub>N<sub>6.5</sub>Cd<sub>2</sub>Eu

Вычислено, % C, 61.1; H, 6.8; N, 4.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1605  $\text{cm}^{-1}$ , 1537  $\text{cm}^{-1}$ , 1477  $\text{cm}^{-1}$ , 1439  $\text{cm}^{-1}$ , 1397  $\text{cm}^{-1}$ , 1361  $\text{cm}^{-1}$ , 1289  $\text{cm}^{-1}$ , 1247  $\text{cm}^{-1}$ , 1165  $\text{cm}^{-1}$ , 1066  $\text{cm}^{-1}$ , 1049  $\text{cm}^{-1}$ , 922  $\text{cm}^{-1}$ , 897  $\text{cm}^{-1}$ , 889  $\text{cm}^{-1}$ , 822  $\text{cm}^{-1}$ , 792  $\text{cm}^{-1}$ , 750  $\text{cm}^{-1}$ , 730  $\text{cm}^{-1}$ , 700  $\text{cm}^{-1}$ , 628  $\text{cm}^{-1}$ , 524  $\text{cm}^{-1}$ , 484  $\text{cm}^{-1}$ , 425  $\text{cm}^{-1}$ , 419  $\text{cm}^{-1}$ .

Для соединения **9.2Tb**

Найдено (%): C, 61.6; H, 7.5; N, 4.9.

Для C<sub>113</sub>H<sub>150.5</sub>O<sub>15</sub>N<sub>6.5</sub>Cd<sub>2</sub>Tb

Вычислено, % C, 60.9; H, 6.7; N, 4.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2958  $\text{cm}^{-1}$ , 2868  $\text{cm}^{-1}$ , 1602  $\text{cm}^{-1}$ , 1559  $\text{cm}^{-1}$ , 1476  $\text{cm}^{-1}$ , 1442  $\text{cm}^{-1}$ , 1392  $\text{cm}^{-1}$ , 1361  $\text{cm}^{-1}$ , 1305  $\text{cm}^{-1}$ , 1289  $\text{cm}^{-1}$ , 1248  $\text{cm}^{-1}$ , 1220  $\text{cm}^{-1}$ , 1203  $\text{cm}^{-1}$ , 1162  $\text{cm}^{-1}$ , 1071  $\text{cm}^{-1}$ , 1036  $\text{cm}^{-1}$ , 1010  $\text{cm}^{-1}$ , 924  $\text{cm}^{-1}$ , 894  $\text{cm}^{-1}$ , 823  $\text{cm}^{-1}$ , 791  $\text{cm}^{-1}$ , 740  $\text{cm}^{-1}$ , 699  $\text{cm}^{-1}$ , 626  $\text{cm}^{-1}$ , 596  $\text{cm}^{-1}$ , 530  $\text{cm}^{-1}$ , 472  $\text{cm}^{-1}$ , 429  $\text{cm}^{-1}$ , 414  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[EuCd<sub>2</sub>(2,4-lut)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)] (10.2)**. К раствору 0.100 г Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.325 ммоль) в 15 мл EtOH приливали раствор 0.175 г Kdtbbnz (0.649 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали при нагревании ( $t = 70^\circ\text{C}$ ) в течение 15 минут. Образовавшийся белый осадок KNO<sub>3</sub> отфильтровывали, к фильтрату прибавляли навеску 0.048 г Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.108 ммоль) и перемешивали 10 мин при 80 °C. Затем к реакционной смеси добавляли 188 мкл 2,4-lut (1.625 ммоль, Cd : L = 1 : 5) и перемешивали ещё 10 мин. Полученный прозрачный раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 7 суток. Выпавшие кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от

маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход комплекса **10.2** 0.089 г (38.6% в расчете на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено (%): C 60.1; H 7.1; N 1.8.

Для  $\text{C}_{108}\text{H}_{156}\text{O}_{17}\text{N}_3\text{EuCd}_2$

Вычислено, % C 60.5; H 7.3; N 1.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3675 сл, 2962 ср, 2902 ср, 1608 сл, 1524 ср, 1475 ср, 1438 ср, 1392 с, 1362 с, 1317 ср, 1289 ср, 1248 ср, 1202 ср, 1163 сл, 1128 сл, 1079 ср, 1067 ср, 1047 ср, 923 ср, 894 ср, 823 ср, 816 с, 791 с, 742 ср, 703 с, 674 ср, 593 сл, 531 ср, 474 ср, 457 сл, 445 ср, 419 ср, 406 ср.

Синтез **[LnCd<sub>2</sub>(2,4-lut)<sub>4</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>] (11.2Eu, 11.2Tb)**. К раствору 0.100 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.325 ммоль) в 15 мл EtOH приливали раствор 0.175 г Kdtbbnz (0.649 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали при нагревании ( $t = 70^\circ\text{C}$ ) в течение 15 минут. Образовавшийся белый осадок  $\text{KNO}_3$  отфильтровывали и к фильтрату прибавляли суспензию, полученную при взаимодействии  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0.108 ммоль) с 0.088 г Kdtbbnz (0.325 ммоль) в 5 мл EtOH и 5 мл MeCN. Полученную реакцию смесь перемешивали при  $75^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, после отфильтровывали осадок  $\text{KNO}_3$ . К фильтрату добавляли 375 мкл 2,4-lut (3.251 ммоль, Cd : L = 1 : 10), перемешивали реакцию смесь при  $75^\circ\text{C}$  в течение 5 минут, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при медленном испарении растворителя в течение 7 суток. Выпавшие бесцветные кристаллы комплекса **11.2Tb**, пригодные для PCA (белый осадок в случае Ln = Eu), отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход составил 0.109 г (43.4%) для комплекса **11.2Eu** и 0.149 г (56.9%) **11.2Tb** в расчёте на  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Для соединения **11.2Eu**

Найдено (%): C 65.6; H 7.9; N 2.3.

Для  $\text{C}_{133}\text{H}_{183}\text{O}_4\text{N}_4\text{EuCd}_2$

Вычислено, % C 65.7; H, 7.6; N, 2.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1603 ср, 1531 с, 1464 с, 1434 ср, 1396 с, 1362 ср, 1289 ср, 1251 ср, 1247 ср, 1209 ср, 1151 сл, 1127 сл, 1115 сл, 1016 ср, 923 ср, 874 ср, 842 ср, 790 с, 763 ср, 725 с, 704 с, 655 ср, 582 ср, 550 сл, 531 ср, 507 ср, 477 ср, 440 ср, 426 с, 418 с, 412 с.

Для соединения **11.2Tb**

Найдено (%): C 65.0; H 7.3; N 2.1.

Для  $\text{C}_{133}\text{H}_{183}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{TbCd}_2$

Вычислено, % C 65.3; H 7.5; N 2.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3675 сл, 2962 ср, 2901 ср, 1609 ср, 1568 ср, 1475 ср, 1436 ср, 1396 с, 1360 с, 1290 с, 1248 ср, 1204 ср, 1164 сл, 1066 с, 1048 с, 922 ср, 893 ср, 816 с, 789 с, 736 с, 705 с, 599 сл, 535 ср, 473 ср, 441 ср, 418 ср, 414 ср, 406 ср.

Синтез **3[EuCd<sub>2</sub>(phtd)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>]·4phtd (12.2)**. Соединение **12.2** было получено аналогично **11.2** при использовании 0.174 г фенантридина (phtd, 0.974 ммоль, Cd : L = 1 : 3) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход комплекса **12.2** 0.113 г (39.5% в расчете на Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): C 67.4; H 7.0; N 1.8.

Для C<sub>445</sub>H<sub>544</sub>O<sub>48</sub>N<sub>10</sub>Eu<sub>3</sub>Cd<sub>6</sub>

Вычислено, %: C 67.5; H 6.8; N 1.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1558 ср, 1524 ср, 1438 ср, 1394 с, 1361 ср, 1289 ср, 1248 ср, 1202 сл, 1164 сл, 1067 сл, 1048 ср, 923 сл, 893 ср, 824 ср, 789 с, 746 с, 703 с, 655 с, 584 сл, 531 сл, 506 сл, 472 ср, 426 с, 419 с, 413 с.

Синтез **[EuCd<sub>2</sub>(cdpy)(EtOH)<sub>3</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>] (13.2)**. Соединение **13.2** было получено аналогично **11.2** при использовании 0.217 г 2,3-циклододеценопиридина (cdpy, 0.974 ммоль Cd : L = 1 : 3) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 7 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход комплекса **13.2** 0.122 г (47.7% в расчете на Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено, %: C 64.3; H 8.0; N 0.6.

Для C<sub>130</sub>H<sub>198</sub>O<sub>19</sub>NEuCd<sub>2</sub>

Вычислено, % C 64.0; H 8.0; N 0.6.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952 сл, 1608 с, 1562 сл, 1438 сл, 1395 сл, 1361 сл, 1290 сл, 1247 ср, 1203 с, 1164 с, 1044 с, 922 с, 894 ср, 823 ср, 790 сл, 742 сл, 704 сл, 596 с, 531 ср., 475 ср, 416 сл.

Синтез **2[EuCd<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>]·acr (14.2)**. Соединение **14.2** было получено аналогично **11.2** при использовании 0.174 г акридина (acr, 0.974 ммоль, Cd : L = 1 : 3) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 10 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход комплекса **14.2** 0.169 г (63.9% в расчете на Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): C, 63.1; H, 7.6; N, 0.4.

Для C<sub>239</sub>H<sub>352</sub>O<sub>36</sub>N<sub>1</sub>Eu<sub>2</sub>Cd<sub>4</sub>

Вычислено, %: C, 62.8; H, 7.7; N, 0.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3280 сл, 2961 ср, 2867 ср, 1621 ср, 1555 с, 1516 ср, 1477 сл, 1460 ср, 1437 ср, 1393 с, 1361 с, 1316 сл, 1289 с, 1247 ср, 1203 сл, 1162 сл, 1142 сл, 1044 ср, 922 сл, 895 ср, 854 сл, 824 ср, 789 с, 739 с, 703 с, 657 сл, 600 ср, 532 ср, 471 ср, 419 ср, 414 сл, 404 ср.

Синтез **[EuCd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(dtbbnz)<sub>7</sub>]·MeCN·2THF·3H<sub>2</sub>O (15.2)**. Соединение **15.2** было получено аналогично **6.2Eu** при использовании 0.017 г (0.109 ммоль) 2,2'-bpy. Реакционную смесь выдерживали при медленном испарении растворителя в течение 7 суток. Выпавшие бесцветные кристаллы комплекса **15.2**, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход комплекса **15.2** 0.077 г (57.3% в расчёте на Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): C, 62.7; H, 7.7; N, 2,5.

Для C<sub>135</sub>H<sub>191</sub>O<sub>20</sub>N<sub>5</sub>EuCd<sub>2</sub>

Вычислено, % C, 62.8; H, 7.4; N, 2,7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3431 ср., 3073 сл., 2904 ср., 2867 ср., 1602 ср., 1566 с., 1477 с., 1460 с., 1439 с., 1396 с., 1362 с., 1316 сл., 1289 с., 1247 ср., 1202 сл., 1155 сл., 1127 сл., 1115 сл., 1101 сл., 1059 сл., 1016 сл., 923 сл., 896 ср., 823 с., 792 с., 763 с., 738 с., 705 с., 650 ср., 625 сл., 598 сл., 599 сл., 531 сл., 474 сл., 412 сл.

Синтез **[TbCd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(dtbbnz)<sub>7</sub>] (16.2)**. Соединение **16.2** было получено аналогично комплексу **15.2** при использовании 0.017 г (0.036 ммоль) Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O вместо Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Выход комплекса **16.2** 0.050 г (41.1% в расчёте на Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): C, 63.2; H, 7.1; N, 2,9;

Для C<sub>125</sub>H<sub>165</sub>O<sub>15</sub>N<sub>4</sub>TbCd<sub>2</sub>

Вычислено, %: C, 63.9; H, 7.1; N, 2,4;

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3431 ср., 2963 с., 2901 ср., 2865 ср., 1602 сл., 1559 с., 1476 с., 1460 ср., 1438 ср., 1392 с., 1362 с., 1316 сл., 1288 ср., 1247 ср., 1154 сл., 1066 ср., 1028 ср., 1016 ср., 922 сл., 894 ср., 823 с., 792 с., 762 с., 738 с., 705 с., 648 ср., 599 сл., 549 сл., 530 сл., 473 ср., 414 ср.

Синтез **[EuCd<sub>2</sub>(phen)(EtOH)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>] (17.2)**. Соединение **17.2** было получено аналогично **11.2** при использовании 0.059 г phen (0.325 ммоль, Cd:L=1:1) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход комплекса **17.2** 0.168 г (62.3% в расчёте на Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Найдено (%): C 65.2; H 7.3; N 2.2.

Для C<sub>133</sub>H<sub>183</sub>O<sub>14</sub>N<sub>4</sub>EuCd<sub>2</sub>

Вычислено, %: С 65.5; Н 7.6; N 2.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3675 сл, 2964 ср, 2901 ср, 1609 ср, 1566 с, 1477 ср, 1436 ср, 1394 с, 1361 с, 1290 с, 1248 ср, 1203 сл, 1164 сл, 1066 с, 1048 с, 922 ср, 892 ср, 818 с, 790 с, 737 с, 703 с, 599 сл, 533 ср, 473 ср, 440 ср, 419 ср, 414 ср, 407 ср.

Синтез  $[\text{TbCd}_2(\text{phen})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]\cdot\text{MeCN}$  (**18.2**). Соединение **18.2** было получено аналогично **10.2** при использовании 0.058 г phen (0.324 ммоль, Cd : L = 1 : 1) вместо 2,4-lut и 0.050 г  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.108 ммоль) вместо  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **18.2** 0.185 г (78.1% в расчете на  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 62.0; Н 6.3; N 5.4.

Для  $\text{C}_{122}\text{H}_{154}\text{O}_{15}\text{N}_5\text{TbCd}_2$

вычислено, %: С 61.8; Н 6.5; N 5.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1622 сл, 1607 сл, 1591 сл, 1556 с, 1541 с, 1531 с, 1496 сл, 1477 ср, 1461 ср, 1429 с, 1375 о.с, 1361 о.с, 1344 ср, 1284 ср, 1246 ср, 1223 сл, 1201 ср, 1160 сл, 1147 ср, 1125 сл, 1103 ср, 1089 ср, 1049 ср, 994 ср, 969 сл, 950 сл, 922 сл, 896 ср, 890 ср, 864 ср, 855 ср, 847 с, 822 с, 792с, 780 сл, 748 ср, 740 ср, 726 с, 707 с, 641 ср, 603 сл, 578 ср, 547 ср, 534 ср, 510 сл, 489 ср, 473 ср, 420 ср, 414 ср, 406 с.

Синтез  $[\text{EuCd}_2(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]_n$  (**19.2**). К раствору комплекса  $[\text{EuCd}_2(\text{MeCN})_2(\text{THF})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{EtOH}$  (см. синтез **8.2**, при аналогичных навесках) полученному *in situ* добавляли 0.312 г пиразина (pz, 3.896 ммоль, Cd : L = 1 : 8). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 7 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **19.2** составил 0.174 г (48.7% в расчете на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 57.7; Н 6.9; N 2.2.

Для  $\text{C}_{100}\text{H}_{152}\text{O}_{20}\text{N}_3\text{EuCd}_2$

Вычислено, % : С 57.9; Н 7.0; N 2.0.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3277 сл, 2961 ср, 2869 сл, 1609 сл, 1543 ср, 1502 ср, 1438 ср, 1391 с, 1360 ср, 1288 с, 1247 ср, 1202 сл, 1163 ср, 1150 ср, 924 сл, 892 ср, 826 ср, 790 с, 749 с, 741 с, 704 с, 587 сл, 530 сл, 476 ср, 426 ср, 416 с.

Синтез  $[\text{EuCd}_2(\text{pz})_2(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]$  (**20.2**) проводили аналогично получению **19.2**, с увеличением количества 0.584 г pz (7.305 ммоль, Cd : L = 1 : 15). Полученную реакционную смесь нагревали при  $70^\circ\text{C}$  в закрытой виале в течение 48 часов.

Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^{\circ}\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **20.2** составил 0.140 г (41.2% в расчете на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: C 58.4; H 7.1; N 3.4.

Для  $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{O}_{17}\text{N}_5\text{EuCd}_2$

вычислено, %: C 58.5; H 7.0; N 3.4.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3275 сл, 2962 ср, 2869 сл, 1609 сл, 1542 ср, 1501 с, 1440 ср, 1390 с, 1361 с, 1289 с, 1248 ср, 1201 ср, 1158 ср, 1150 ср, 920 сл, 889 ср, 830 ср, 791 с, 745 с, 739 с, 702 с, 587 сл, 530 сл, 475 ср, 426 ср, 414 с.

Синтез  $[\text{EuCd}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  (**21.2**). К раствору 0.150 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.487 ммоль) в 20 мл EtOH добавляли раствор 0.293 г Kdtbbnz (0.974 ммоль) в 15 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при  $70^{\circ}\text{C}$  и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка  $\text{KNO}_3$ . К полученному фильтрату добавляли суспензию, полученную при взаимодействии 0.072 г  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.163 ммоль) и 0.140 г Kdtbbnz (0.487 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 15 мин при  $70^{\circ}\text{C}$ , отфильтровывали белый осадок  $\text{KNO}_3$ , добавляли 0.076 г 4,4'-bpy (0.487 ммоль,  $\text{Cd} : \text{L} = 1 : 1$ ) и перемешивали полученную смесь при  $70^{\circ}\text{C}$  до растворения белого осадка. Полученный в результате реакции раствор выдерживали 5 суток при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^{\circ}\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **21.2** составил 0.139 г (42.3% в расчете на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: C 62.6; H 7.5; N 1.1.

Для  $\text{C}_{115}\text{H}_{159}\text{O}_{16}\text{N}_2\text{EuCd}_2$

вычислено, %: C 62.7; H 7.3; N 1.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3277 сл, 2961 ср, 2911 ср, 2874 ср, 1609 сл, 1555 с, 1478 ср, 1438 ср, 1392 с, 1360 ср, 1288 с, 1249 ср, 1202 сл, 1130 ср, 1068 ср, 1044 ср, 1030 ср, 921 сл, 895 ср, 819 ср, 789 с, 740 с, 703 с, 585 сл, 531 сл, 475 ср, 445 ср, 426 ср, 413 с.

Синтез  $[\text{EuCd}_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  (**22.2**) проводили аналогично синтезу **21.2**, при использовании 0.083 г 1,2-ди-(2-пиридил)этилена (bpe, 0.487 ммоль,  $\text{Cd} : \text{L} = 1 : 1$ ) вместо 4,4'-bpy. Полученный в результате реакции бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении 3 суток. Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^{\circ}\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **22.2** составил 0.136 г (36.5% в расчете на  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 63.3; Н 7.1; N 1.4.

Для  $C_{117}H_{161}O_{16}N_2EuCd_2$

вычислено, %: С 63.0; Н 7.3; N 1.2.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3276 сл, 2960 ср, 2911 ср, 2874 ср, 1605 ср., 1562 сл., 1489с., 1481 ср., 1459 ср., 1438 сл., 1397 сл., 1361 сл., 1290 сл., 1249 ср., 1204 с., 1162 с., 1068 с., 1017 с., 961 с., 920 с., 896 ср., 824 ср., 790 сл., 742 сл., 704 сл., 666 с., 637 с., 598 с., 551 с., 530 с., 446 ср., 425 с., 414 сл., 407 сл.

Синтез  $[EuCd_2(ampy)_2(EtOH)(H_2O)(dtbbnz)_7]$  (**23.2**) проводили аналогично синтезу **21.2**, при использовании 0.157 г 4-метил-2-аминопиридина (ампу, 1.461ммоль, Cd : L = 1 : 3) вместо 4,4'-бпу. К раствору добавили 5 мл бензола и 5 мл ацетонитрила и выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 10 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ C$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **23.2** составил 0.120 г (32.1% в расчете на  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ).

Найдено, %: С 63.8; Н 7.4; N 2.2.

Для  $C_{119}H_{171}Cd_2EuN_4O_{16}$

вычислено, %: С 62.5; Н 7.6; N 2.4.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3389ср, 2973 сл, 1594 ср, 1545 ср, 1491 с, 1475 ср, 1439с, 1392 с, 1317 ср, 1291 с, 1176 с, 1156ср, 1071 с, 1040 с, 1019 ср, 942 ср, 879 ср, 848 ср, 814 ср, 765 ср, 716 с, 688 ср, 676 ср, 650 ср, 628сл, 551сл, 427ср, 415 с.

Синтез  $[Ln_2Cd_2(2,2'\text{-bpy})_2(fur)_8(NO_3)_2] \cdot 2MeCN$  (Ln(III)= Eu (**24.2Eu**), Tb (**24.2Tb**), Gd(**24.2Gd**)). К раствору 0.398 г комплекса  $[Cd(H_2O)_3(fur)_2] \cdot H_2O$  (**5.2**) (0.975 ммоль) в 30 мл EtOH добавляли суспензию, полученную при взаимодействии  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.975 ммоль) и 0.442 г фуранкарбоксилата калия ( $Kfur$ , 2.925 ммоль) в 15 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали при нагревании ( $t = 50^\circ C$ ) в течение 20 минут. Образовавшийся белый осадок нитрата калия отфильтровывали, к полученному раствору прибавляли 0.154 г (0.975 ммоль) 2,2'-бпу в 10 мл EtOH. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали от бесцветного осадка и оставляли медленно испаряться на воздухе при комнатной температуре. Через 48 часов выпали ромбические бесцветные кристаллы, пригодные для РСА (белый осадок в случае Ln = Tb, Gd), которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ C$ ).

Для комплекса **24.2Eu** выход составил 0.381 г (42.0% в пересчёте на исходное количество  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ).

Найдено, %: С, 39.8; Н, 2.6; N, 5.6.

Для  $C_{64}H_{51}O_{30}N_8Eu_2Cd_2$

Вычислено, %: С, 39.7; Н, 2.4; N, 5.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3133 сл, 2249 сл, 1639 ср, 1581 с, 1564 с, 1543 ср, 1473 с, 1461 с, 1441 ср, 1416 с, 1395 с, 1368 с, 1312 с, 1246 сл, 1227 ср, 1199 с, 1148 ср, 1140 ср, 1105 ср, 1036 ср, 1016 с, 933 ср, 883 ср, 846 сл, 815 ср, 796 ср, 783 с, 765 с, 747 с, 737 с, 651 с, 629 с, 615 ср, 595 ср, 586 ср, 564 ср, 551 ср, 463 с, 416 с.

Для комплекса **24.2Gd** выход составил 0.292 г (32.1% в пересчёте на исходное количество  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ).

Найдено, %: С, 39.5; Н, 2.5; N, 5.7.

Для  $C_{64}H_{51}O_{30}N_8Gd_2Cd_2$

Вычислено, %: С, 39.5; Н, 2.4; N, 5.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3134 сл, 2987 сл, 1644 ср, 1590 с, 1583 с, 1564 с, 1546 ср, 1473 с, 1463 с, 1441 ср, 1416 с, 1395 с, 1365 с, 1311 с, 1247 сл, 1227 ср, 1197 с, 1163 сл, 1148 ср, 1139 ср, 1105 сл, 1073 ср, 1035 ср, 1016 с, 933 ср, 883 ср, 846 сл, 814 ср, 796 ср, 783 с, 766 ср, 746 с, 738 сл, 651 ср, 629 ср, 614 с, 594 с, 584 сл, 566 сл, 464 с, 416 ср.

Для комплекса **24.2Tb** выход составил 0.448 г (48.9% в пересчёте на исходное количество  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ).

Найдено, %: С, 39.3; Н, 2.5; N, 5.6.

Для  $C_{64}H_{51}O_{30}N_8Tb_2Cd_2$

вычислено, %: С, 39.4; Н, 2.4; N, 5.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3137 сл, 2249 сл, 1733 сл, 1647 ср, 1590 с, 1582 с, 1565 с, 1546 ср, 1473 с, 1465 с, 1440 ср, 1416 с, 1395 с, 1365 с, 1311 с, 1247 сл, 1226 ср, 1195 с, 1162 ср, 1148 ср, 1140 ср, 1126 ср, 1073 ср, 1015 с, 932 ср, 883 ср, 847 сл, 814 ср, 796 сл, 783 с, 765 с, 745 с, 737 с, 650 с, 629 сл, 614 ср, 594 ср, 566 сл, 550 сл, 465 с, 417 с, 406 ср.

Синтез **[Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(bnz)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (25.2)**. К раствору 0.100 г  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (0.324 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.090 г бензоата калия (Kbnz который был получен ранее, 0.649 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при 70 °С и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка  $KNO_3$ . К полученному фильтрату добавляли суспензию, полученную при взаимодействии 0.049 г  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.108 ммоль) и 0.045 г Kbnz (0.324 ммоль в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали 15 мин при 70 °С, отфильтровывали белый осадок  $KNO_3$ , добавляли навеску 0.051 г 2,2'-bpy (0.324 ммоль) и перемешивали полученную смесь при 70 °С до растворения белого осадка. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА,

отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **25.2** составил 0.078 г (27.4% в расчете на  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 47.8; Н 3.3; N 4.3.

Для  $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{O}_{24}\text{N}_6\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 47.6; Н 3.3; N 4.2.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3389ср, 2973 сл, 1594 ср, 1545 ср, 1491 с, 1475 ср, 1439с, 1392 с, 1317 ср, 1291 с, 1176 с, 1156ср, 1071 с, 1040 с, 1019 ср, 942 ср, 879 ср, 848 ср, 814 ср, 765 ср, 716 с, 688 ср, 676 ср, 650 ср, 628сл, 551сл, 427ср, 415 с.

Синтез **[Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(Tfmbz)<sub>10</sub>] (26.2Eu, 26.2Tb)**. К раствору 0.100 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.324 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.135 г 4-трифторметилбензоата калия (K(Tfmbz), 0.649 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при 70 °С и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка  $\text{KNO}_3$ . К полученному фильтрату добавляли суспензию, полученную при взаимодействии  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.108 ммоль) и 0.067 г K(Tfmbz) (0.324 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали 15 мин при 70 °С, отфильтровывали белый осадок  $\text{KNO}_3$ , добавляли навеску 0.051 г 2,2'-bpy (0.324 ммоль) и перемешивали полученную смесь при 70 °С до растворения белого осадка. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, пригодные для PCA (белый осадок в случае Ln = Tb), отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и сушили на воздухе. Выход составил 0.235 г (61.3% в расчете на  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) для соединения **26.Eu** и 0.259 г (67.2% в расчете на  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) для соединения **26.Tb**.

для соединения **26.Eu**:

Найдено, %: С 44.2; Н 2.3; N 2.2.

Для  $\text{C}_{100}\text{H}_{56}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{30}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

Вычислено, %: С 43.9; Н 2.1; N 2.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988 ср, 1630 ср, 1596 ср, 1536 с, 1513 ср, 1475 ср, 1362 оч. с, 1316 оч. с, 1156 ср, 1128 с, 1100 с, 1062 с, 1015 ср, 868 с, 790с, 783 с, 769 ср, 757 ср, 735 сл, 710 с, 651 ср, 629 сл, 595 сл, 539 сл, 434 ср, 419 ср.

для соединения **26.Tb**:

Найдено, %: С 44.1; Н 2.2; N 2.0.

Для  $\text{C}_{100}\text{H}_{56}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{30}\text{Tb}_2\text{Cd}_2$

Вычислено, %: С 43.8; Н 2.0; N 2.0.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2991 сл, 1633 с, 1592 ср, 1535 с, 1517 ср, 1474 с, 1359 с, 1316 оч. с, 1154 ср, 1129 ср, 1098 сл, 1061 с, 1019 ср, 864 ср, 788 ср, 785 ср, 771 ср, 757 ср, 741 ср, 711 с, 652 ср, 627 ср, 594 ср, 541 ср, 431 ср, 422 ср.

Синтез  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**27.2**) К раствору 0.200 г соединения  $[\{\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pfbnz})\}^+_n \cdot n(\text{pfbnz})^-]$  (**2.2**) (0.332 ммоль) в 35 мл MeCN прибавляли 0.060 г phen (0.332 ммоль) и перемешивали при 70 °С в течение 7 минут. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **27.2** 0.154 г (64.8%) в расчете на соединение **2.2**.

Найдено, %: С 44.0; Н 1.0; N 3.9.

Для  $\text{C}_{26}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{F}_{10}\text{Cd}$

Вычислено, %: С 43.7; Н 1.1; N 3.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3059 сл, 2292 сл, 2252 ср, 1621 сл, 1594 ср, 1546 ср, 1490 с, 1471 ср, 1427 с, 1374 с, 1343 с, 1290 с, 1223 сл, 1141 ср, 1101 ср, 1039 с, 918 ср, 879 ср, 845 ср, 814 ср, 772 ср, 728 с, 689 ср, 676 ср, 637 сл, 550 ср, 425 сл, 411 ср.

Синтез  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (**28.2**) проводили по методу, аналогичному для **27.2**, с использованием 0.120 г phen (0.664 ммоль). Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **28.2** 0.133 г (42.3%) в расчете на соединение **2.2**.

Найдено, %: С 52.1; Н 2.5; N 8.9.

Для  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_6\text{F}_{10}\text{Cd}$

вычислено, %: С 51.8; Н 2.3; N 8.6.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3321 сл, 3068 сл, 2984 сл, 1987 сл, 1618 с, 1590 с, 1514 с, 1484 с, 1425 с, 1357 с, 1344 с, 1338 с, 1279 ср, 1224 сл, 1145 сл, 1102 ср, 1092 ср, 1051 сл, 986 с, 916 с, 848 с, 828 ср, 811 сл, 784 сл, 775 сл, 749 с, 739 ср, 722 с, 692 ср, 637 ср, 581 ср, 549 ср, 505 сл, 466 ср.

Синтез  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**29.2**). К суспензии 0.050 г  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (0.342 ммоль) в 20 мл воды добавляли 0.133 г 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты ( $\text{H}(\text{tfbnz})$ , 0.685 ммоль) и перемешивали при 80 °С до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор упаривали досуха и образовавшийся осадок растворяли в 15 мл MeCN при 70 °С. К смеси добавляли 0.062 г phen (0.342 ммоль), перемешивали 5 минут при 70 °С и полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении.

Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **29.2** 0.122 г (51.2%) в расчете на Cd(OH)<sub>2</sub>.

Найдено, %: C 45.1; H 1.9; N 3.9.

Для C<sub>52</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>F<sub>16</sub>Cd<sub>2</sub>

Вычислено, %: C 44.8; H 1.7; N 4.0.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3304 с, 3065 ср, 2975 ср, 1980 сл, 1579 с, 1516 с, 1471 с, 1424 ср, 1374 с, 1345 с, 1322 ср, 1286 ср, 1260 ср, 1222 сл, 1998 сл, 1181 сл, 1143 сл, 1095 с, 1029 с, 909 с, 896 ср, 863 ср, 844 с, 803 ср, 772 с, 759 с, 727 ср, 720 ср, 710 с, 692 с, 635 ср, 626 ср, 521 сл, 496 сл, 469 сл.

Синтез [Cd(phen)<sub>2</sub>(tfbnz)<sub>2</sub>]:Htfbnz (**30.2**) проводили по методу, аналогичному для **29.2**, с использованием 0.124 г phen (0.684 ммоль). Образовавшиеся через 8 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **30.2** 0.158 г (32.9%) в расчете на H(tfbnz).

Найдено, %: C 51.6; H 1.9; N 5.5.

Для C<sub>45</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>F<sub>12</sub>Cd

вычислено, %: C 51.3; H 1.8; N 5.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3079 ср, 2972 ср, 1952сл, 1728 сл, 1684 ср, 1574 с, 1523 с, 1500 ср, 1476 с, 1430 ср, 1388 с, 1338 ср, 1315 ср, 1288 сл, 1244 сл, 1230 сл, 1195 ср, 1162 сл, 1147 сл, 1118 сл, 1028 с, 951 ср, 913 с, 863 ср, 807 с, 799 ср, 784 с, 750 с, 729 ср, 703 с, 688 ср, 627 ср, 610 ср, 565 сл, 520 сл, 481 ср, 470 сл.

Синтез [Zn(phen)(H<sub>2</sub>O)(pfbnz)<sub>2</sub>] (**31.2**). К свежесажденному 0.075 г Zn(OH)<sub>2</sub> (0.757 ммоль) в 25 мл воды добавляли 0.322 г H(pfbnz) (1.515 ммоль) и перемешивали при 80 °C до полного растворения реагентов. Бесцветный раствор упаривали досуха и полученный осадок растворяли в 20 мл MeCN при 70 °C. К реакционной смеси добавляли навеску 0.136 г phen (0.757 ммоль) и перемешивали 5 минут при 70 °C. Полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **31.2** 0.362 г (69.7%) в расчете на Zn(OH)<sub>2</sub>.

Найдено, %: C 45.1; H 1.3; N 4.1.

Для C<sub>26</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>F<sub>10</sub>Zn

Вычислено, %: C 45.5; H 1.5; N 4.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437  $\text{cm}^{-1}$ , 3036  $\text{cm}^{-1}$ , 1645  $\text{cm}^{-1}$ , 1604  $\text{cm}^{-1}$ , 1551  $\text{cm}^{-1}$ , 1528  $\text{cm}^{-1}$ , 1476  $\text{cm}^{-1}$ , 1338  $\text{cm}^{-1}$ , 1296  $\text{cm}^{-1}$ , 1142  $\text{cm}^{-1}$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$ , 988  $\text{cm}^{-1}$ , 939  $\text{cm}^{-1}$ , 808  $\text{cm}^{-1}$ , 774  $\text{cm}^{-1}$ , 713  $\text{cm}^{-1}$ , 672  $\text{cm}^{-1}$ , 607  $\text{cm}^{-1}$ , 513  $\text{cm}^{-1}$ , 488  $\text{cm}^{-1}$ , 459  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[Zn<sub>2</sub>Cd(phen)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (32.2)**. К суспензии 0.075 г Zn(OH)<sub>2</sub> (0.757 ммоль) в 25 мл воды добавляли 0.322 г H(pfbnz) (1.515 ммоль) и перемешивали при 80 °С до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор упаривали досуха и образовавшийся осадок растворяли в 30 мл MeCN при 70 °С. К реакционной смеси добавляли 0.456 г соединения **2.2** (0.757 ммоль) и перемешивали при 70 °С до растворения исходных реагентов. После прибавляли 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 0.136 г phen (0.757 ммоль) и перемешивали 10 минут при 70 °С. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 8 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **32.2** - 0.824 г (53.7% ) в расчете на Zn(OH)<sub>2</sub>.

Найдено, %: С 46.5; Н 1.3; N 2.9.

Для C<sub>78</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>F<sub>30</sub>CdZn<sub>2</sub>

Вычислено, %: С 46.3; Н 1.4; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988  $\text{cm}^{-1}$ , 1623  $\text{cm}^{-1}$ , 1521  $\text{cm}^{-1}$ , 1488  $\text{cm}^{-1}$ , 1429  $\text{cm}^{-1}$ , 1379  $\text{cm}^{-1}$ , 1283  $\text{cm}^{-1}$ , 1225  $\text{cm}^{-1}$ , 1146  $\text{cm}^{-1}$ , 1107  $\text{cm}^{-1}$ , 990  $\text{cm}^{-1}$ , 928  $\text{cm}^{-1}$ , 870  $\text{cm}^{-1}$ , 845  $\text{cm}^{-1}$ , 822  $\text{cm}^{-1}$ , 768  $\text{cm}^{-1}$ , 744  $\text{cm}^{-1}$ , 726  $\text{cm}^{-1}$ , 705  $\text{cm}^{-1}$ , 644  $\text{cm}^{-1}$ , 612  $\text{cm}^{-1}$ , 584  $\text{cm}^{-1}$ , 507  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[Cd(2,4-lut)(pfbnz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (33.2)** К раствору 0.100 г комплекса **2.2** (0.166 ммоль) в 5 мл MeCN добавляли 97 мкл 2,4-lut (0.832 ммоль, Cd:L = 1:5). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 минут и выдерживали при 70 °С в закрытой вialsе. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ).

Выход соединения **33.2** составил 0.187 г (38.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 39.2; Н 1.4; N 2.0.

Для C<sub>21</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NF<sub>10</sub>Cd

Вычислено, %: С 39.3; Н 1.4; N 2.2.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1647  $\text{cm}^{-1}$ , 1601  $\text{cm}^{-1}$ , 1520  $\text{cm}^{-1}$ , 1489  $\text{cm}^{-1}$ , 1441  $\text{cm}^{-1}$ , 1371  $\text{cm}^{-1}$ , 1305  $\text{cm}^{-1}$ , 1291  $\text{cm}^{-1}$ , 1180  $\text{cm}^{-1}$ , 1140  $\text{cm}^{-1}$ , 1114  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 990  $\text{cm}^{-1}$ , 928  $\text{cm}^{-1}$ , 831  $\text{cm}^{-1}$ , 822  $\text{cm}^{-1}$ , 767  $\text{cm}^{-1}$ , 755  $\text{cm}^{-1}$ , 742  $\text{cm}^{-1}$ , 701  $\text{cm}^{-1}$ , 692  $\text{cm}^{-1}$ , 619  $\text{cm}^{-1}$ , 582  $\text{cm}^{-1}$ , 561  $\text{cm}^{-1}$ , 541  $\text{cm}^{-1}$ , 506  $\text{cm}^{-1}$ , 481  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[Cd(iquin)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(pfbnz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (34.2)**. Соединение **34.2** было получено аналогично комплексу **33.2** при использовании 98 мкл изохинолина (iquin, 0.832 ммоль,

Cd:L = 1:5) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **34.2** составил 0.106 г (79.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 47.9; H 2.1; N 3.3.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{F}_{10}\text{Cd}$

вычислено, %: C 47.5; H 2.0; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3005 сл, 2293сл, 2253 ср, 1654 ср, 1513 ср, 1492 с, 1443 ср, 1374 с, 1319 ср, 1285 ср, 1109 с, 1038 сл, 992 с, 955ср, 918 ср, 812 ср, 783 ср, 743 ср, 635 ср, 516 ср, 489 ср, 466 ср.

Синтез  $[\text{Cd}_2(\text{quin})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**35.2**) проводили по методу, аналогичному для **29.2**, с использованием 116 мкл хинолина (quin, 1.027 ммоль, Cd:L = 1:3) вместо phen. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **35.2** 0.106 г (47.9%) в расчете на  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

Найдено, %: C 42.6; H 1.6; N 2.3.

Для  $\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{F}_{16}\text{Cd}_2$

Вычислено, %: C 42.8; H 1.7; N 2.2.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 ср, 1719 ср, 1578 с, 1518 с, 1473 с, 1391 с, 1359 с, 1350 с, 1322 ср, 1286 сл, 1262 ср, 1254 ср, 1224 ср, 1202 ср, 1143 ср, 1096 ср, 1025 с, 908 ср, 883 сл, 864 ср, 802 ср, 795 с, 771 ср, 759 ср, 752 с, 686 ср, 639 ср, 617 сл, 555 сл, 521 сл, 469 сл, 455 сл.

Синтез  $[\text{Cd}(\text{biquin})(\text{pfbnz})_2]$  (**36.2**). Соединение **36.2** было получено аналогично комплексу **33.2** при использовании 0.043 г 2,2'-бихинолина (biquin, 0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **36.2** составил 0.106 г (79.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 48.1; H 1.7; N 3.7.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{F}_{10}\text{Cd}$

Вычислено, %: C 48.5; H 1.5; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2919 сл, 1653 ср, 1584 с, 1520 ср, 1490 с, 1421 ср, 1400 ср, 1379 с, 1340 ср, 1296 ср, 1186 сл, 1142 сл, 1103 с, 992 с, 950ср, 936 ср, 824 ср, 767ср, 747 ср, 694 ср, 656 сл, 619 сл, 584 сл, 507 ср, 488 ср, 479 сл.

Синтез  $[\text{Cd}(\text{pfbnz})_3]_n \cdot n\text{Hbquin}^+$  (**37.2**). Соединение **37.2** было получено аналогично комплексу **33.2** при использовании 0.149 г 7,8-бензохинолина (bquin, 0.831 ммоль, Cd:L =

1:5) вместо 2,4-lut. Образовавшиеся через 8 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = -5^{\circ}\text{C}$ ). Выход соединения **37.2** составил 0.055 г (35.9% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 47.9; H 2.1; N 3.3.

Для  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{F}_{10}\text{Cd}$

вычислено, %: C 47.5; H 1.9; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3070 сл, 2628 сл, 2243 сл, 1661 ср, 1643 ср, 1591 с, 1566 ср, 1523 ср, 1490 с, 1480 с, 1443 ср, 1391 с, 1371 с, 1291 с, 1277с, 1269ср, 1208 с, 1146 сл, 1112 с, 1104 с, 990 с, 928 с, 876 ср, 832 ср, 823 ср, 771 ср, 742 ср, 706 ср, 697 ср, 684 ср, 652 ср, 616 сл, 583 ср, 533 ср, 505 ср, 477 ср.

Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_4(\text{pfbnz})_{10}]$  (**38.2**). К раствору 0.100 г комплекса **2.2** (0.166 ммоль) в 5 мл MeCN добавили навеску соединения **4.2** (0.083 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 минут при  $70^{\circ}\text{C}$  и полученный бесцветный раствор выдерживали при  $70^{\circ}\text{C}$  в закрытой виале. Образовавшиеся через 10 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = -5^{\circ}\text{C}$ ). Выход соединения **38.2** составил 0.169 г (72.4% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 33.4; H 0.1; N 2.0.

Для  $\text{C}_{78}\text{H}_{12}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

Вычислено, %: C 33.6; H 0.2; N 2.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_4(\text{pfbnz})_{10}]$  (**39.2**). К свежесажденному 0.075 г  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (0.742 ммоль) в 20 мл воды добавили 0.314 г (1.485 ммоль)  $\text{H}(\text{pfbnz})$  и перемешивали до полного растворения осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов, после чего упаривали досуха. Полученный осадок растворяли в 15 мл MeCN и добавляли навеску соединения **4.2** (0.371 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 10 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход соединения **39.2** составил 0.827 г (82.1% в расчете на  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

Найдено, %: C 34.4; H 0.5, N 2.3.

Для  $\text{C}_{78}\text{H}_{12}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Zn}_2$

вычислено, %: C 34.6; H 0.4, N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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.

Синтез **[Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>] (40.2)**. К раствору 0.100 г комплекса **2.2** (0.166 ммоль) в 5 мл MeCN добавляли соединение **4.2** (0.083 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 минут при 70 °С и к горячему раствору добавляли 27 мкл пиридина (0.322 ммоль, Cd:L= 1:2). Полученный бесцветный раствор выдерживали при 70 °С в закрытой виае. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **40.2** составил 0.187 г (38.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 37.0; Н 0.4; N 1.8.

Для C<sub>90</sub>H<sub>20</sub>O<sub>20</sub>N<sub>4</sub>F<sub>50</sub>Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>

Вычислено, %: С 36.7; Н 0.7; N 1.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1651 ср, 1585 с, 1525 с, 1488 с, 1449 сл, 1385 с, 1293 ср, 1224 сл, 1142 сл, 1108 ср, 1070 ср, 1040 ср, 991 с, 933 с, 829 ср, 767 ср, 743 с, 700 с, 681 ср, 631 ср, 609 сл, 583 ср, 507 ср.

Синтез **[Cd(py)<sub>3</sub>(pfbnz)<sub>2</sub>] (41.2)** проводили по методу, аналогичному для **40.2**, с использованием 130 мкл пиридина (1.663 ммоль). Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединения **41.2** 0.106 г (47.9%) в расчете на соединение **2.2**.

Найдено, %: С 45.0; Н 2.1; N 5.3.

Для C<sub>29</sub>H<sub>15</sub>CdO<sub>4</sub>N<sub>3</sub>F<sub>10</sub>

Вычислено, %: С 45.3; Н 2.0; N 5.4.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3036 сл, 1649 с, 1613 с, 1571 ср, 1496 с, 1447 ср, 1376 с, 1321 ср, 1287 ср, 1249 сл, 1218 сл, 1171 сл, 1151 сл, 1102 ср, 1070 ср, 1037 ср, 1027 сл, 991 с, 926 ср, 844 сл, 824 сл, 764 с, 751 с, 702 с, 675 ср, 652 ср, 628 ср, 583 сл, 505 ср, 462 сл.

Синтез **[Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2-phpy)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>]·MeCN (42.2)**. Соединение **42.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 47 мкл 2-фенилпиридина (2-phpy, 0.322 ммоль, Cd:L = 1:2) вместо ру. Образовавшиеся через 10 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **42.2** составил 0.168 г (62.3% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 39.3; Н 1.4; N 3.6.

Для  $C_{108}H_{39}O_{20}N_5F_{50}Eu_2Cd_2$

вычислено, %: C 39.6; H 1.2; N 3.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3451 сл, 2630 сл, 2253 сл, 1650 ср, 1627 ср, 1598 с, 1574 ср, 1521 ср, 1493 с, 1454 ср, 1426 ср, 1402 с, 1297 ср, 1158 ср, 1118 ср, 1108 с, 994 с, 942 с, 935 ср, 895 сл, 831 ср, 771 ср, 747 с, 695 с, 639 ср, 626 сл, 582 с, 549 сл, 507 ср, 481 ср.

Синтез  $[Eu_2Cd(etyру)(H_2O)_2(pfbnz)_8]_n \cdot 3nMeCN \cdot n(etyру)$  (**43.2**). Соединение **43.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при комнатной температуре и использовании 0.104 г 3-этинилпиридина (etyру, 0.998 ммоль, Cd:L = 1:6) вместо ру. Полученную реакционную смесь выдерживали 30 суток при 10°C. Образовавшиеся бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения **43.2** составил 0.132 г (32.4% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 36.8; H 1.0; N 2.8.

Для  $C_{76}H_{22}O_{18}N_5F_{40}Eu_2Cd$

Вычислено, %: C 37.0; H 0.9; N 2.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2819 сл, 2546 сл, 2294 сл, 2252 ср, 1652 ср, 1610 с, 1523 ср, 1494с, 1392 с, 1293 ср, 1192 сл, 1108 с, 994 с, 931 ср, 826 ср, 769 ср, 742 с, 699 ср, 674 сл, 647 сл, 583 сл, 508 ср, 487 ср, 477 ср, 458 ср, 418сл.

Синтез  $[EuCd_2(2,2'-bpy)_2(pfbnz)_6(NO_3)_2]$  (**44.2**). К раствору 0.100 г  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (0.324 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.163 г  $Kpfbnz$  (0.649 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. при 70°C и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка  $KNO_3$ . К полученному фильтрату добавляли раствор 0.049 г  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (0.108 ммоль) в 10 мл MeCN, навеску 0.051 г 2,2'-bpy (0.324 ммоль) и перемешивали полученную смесь в течение 10 мин. при 70°C. Полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре. Образовавшиеся через 6 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ C$ ), и высушивали на воздухе. Выход соединения **44.2** 0.128 г (58.8% в расчете на  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ).

Найдено, %: C 37.1; H 0.9; N 3.5.

Для  $C_{62}H_{16}O_{15}N_5F_{30}EuCd_2$

Вычислено, %: C 36.9; H 0.8; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3188 с, 1653 ср, 1593 сл, 1519 сл, 1488 сл, 1477 сл, 1442 сл, 1397 сл, 1367 сл, 1318 ср, 1286 ср, 1181с, 1161 ср, 1121 с, 1101 сл, 1062 с, 1043 с, 1018 ср, 989 сл, 932 сл, 828 сл, 763 сл, 734 сл, 698 сл, 649 сл, 627 сл, 582 ср, 479 ср, 458 с, 442 с, 425

Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{pfbnz})_{10}]\cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{45.2})$ . Соединение **45.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.025 г 2,2'-bpy (0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо ru. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **45.2** составил 0.191 г (74.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 37.6; H 0.7; N 3.5.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{28}\text{O}_{20}\text{N}_7\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 37.8; H 1.0; N 3.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3639 ср, 3424 сл, 2267 сл, 1678 ср, 1652 ср, 1624 ср, 1605 ср, 1589 ср, 1523 сл, 1490 с, 1397 с, 1380 с, 1290 сл, 1247 ср, 1221 сл, 1170 сл, 1157 сл, 1141 сл, 1103 с, 1061 сл, 1043 сл, 1026 сл, 993 с, 935 с, 829 ср, 770 с, 765 с, 742 ср, 693 сл, 653 сл, 631 сл, 621 сл, 583 сл, 506 ср, 487 сл.

Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]\cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{46.2})$ . Соединение **46.2** было получено аналогично комплексу **39.2** при добавлении 0.115 г 2,2'-bpy (0.742 ммоль, Cd:L = 1:1). Реакционную смесь выдерживали при  $80^\circ\text{C}$  в закрытой виае. Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **46.2** составил 0.775 г (71.1% в расчете на соединение  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

Найдено, %: C 38.3; H 0.5; N 2.8.

Для  $\text{C}_{94}\text{H}_{22}\text{Zn}_2\text{Eu}_2\text{F}_{50}\text{N}_6\text{O}_{10}$

вычислено, %: C 38.1; H 0.8; N 3.0.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1718 сл, 1681 ср, 1650 ср, 1627 ср, 1588 с, 1574 ср, 1521 ср, 1489 с, 1444 ср, 1426 ср, 1397 с, 1374 с, 1320 с, 1295 ср, 1249 ср, 1171 сл, 1160 сл, 1145 сл, 1108 с, 1059 ср, 1027 ср, 990 с, 845 сл, 823 ср, 766 ср, 749 с, 704 с, 653 ср, 632 сл, 614 сл, 584 сл, 549 сл, 506 ср, 463 ср.

Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]\cdot 4\text{nMeCN}(\mathbf{47.2})$ . Соединение **47.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.030 г  $\text{Me}_2\text{bpy}$  (0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо ru. Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **47.2** составил 0.183 г (69.8% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 38.8; H 1.5; N 3.7.

Для  $\text{C}_{102}\text{H}_{36}\text{O}_{20}\text{N}_8\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 38.6; H 1.1; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988 сл, 1651 ср, 1633 ср, 1589 с, 1574 ср, 1521 ср, 1488 с, 1444 ср, 1426 ср, 1373 с, 1321 сл, 1287 ср, 1249 сл, 1160 ср, 1108 ср, 1108 с, 1059 ср, 1027 сл, 990 с, 933 сл, 823 ср, 766 ср, 750 с, 743 ср, 704 с, 659 ср, 615 сл, 584 с, 549 сл, 511 ср, 440 ср, 461 сл.

Синтез  $[\text{EuZn}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_7] \cdot 4\text{MeCN}$  (**48.2**). Соединение **48.2** было получено аналогично комплексу **46.2** при использовании 0.138 г  $\text{Me}_2\text{bpy}$  (0.742 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо 2,2'-bpy. Образовавшиеся через 4 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **48.2** составил 0.462 г (54.3% в расчете на соединение  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

Найдено, %: С 42.1; Н 1.5; N 5.1.

Для  $\text{C}_{81}\text{H}_{36}\text{O}_{12}\text{N}_8\text{F}_{35}\text{EuZn}_2$

вычислено, %: С 42.4; Н 1.6; N 4.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2874 сл, 2806 сл, 2751 сл, 1643 ср, 1630 с, 1598 с, 1519 ср, 1487 с, 1446 ср, 1386 ср, 1361 с, 1278 ср, 1161 ср, 1115 ср, 1098 с, 998 с, 936 с, 826 ср, 767 ср, 746 с, 704 сл, 653 ср, 632 сл, 583 ср, 562 сл, 505 ср, 481 ср.

Синтез  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2Eu**, **49.2Tb**). К раствору 0.100 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.324 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.163 г  $\text{Kpfbnz}$  (0.649 ммоль) в 10 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. при  $70^\circ\text{C}$  и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка  $\text{KNO}_3$ . К полученному фильтрату добавили суспензию, полученную при взаимодействии  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.324 ммоль) и 0.244 г  $\text{Kpfbnz}$  (0.972 ммоль) в 10 мл EtOH. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин. при  $70^\circ\text{C}$  и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка  $\text{KNO}_3$ . К фильтрату добавляли навеску 0.058 г phen (0.324 ммоль) и перемешивали реакционную смесь в течение 10 минут. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА (белый осадок в случае Ln = Eu), отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединений **49.2** 0.224 г (49.5%, **49.2Eu**) и 0.237 г (52.7%, **49.2Tb**) в расчете на  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Для соединения **49.2Eu**

Найдено, %: С 35.8; Н 0.9; N 3.7.

Для  $\text{C}_{83}\text{H}_{21}\text{O}_{15}\text{N}_7\text{F}_{40}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

Вычислено, %: С 36.0; Н 0.8; N 3.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977 сл, 1722 сл, 1696 ср, 1649 ср, 1613 с, 1520 ср, 1490 сл, 1477 сл, 1427 ср, 1317 ср, 1294 ср, 1224 сл, 1144 ср, 1103 с, 1047 с, 989 с, 932 сл, 880 сл, 844 ср, 831 ср, 763 ср, 740 сл, 725 с, 640 сл, 627 сл, 582 ср, 554 сл, 472 ср, 459 сл, 442 сл, 425 сл.

Для соединения **49.2Tb**

Найдено, %: С 36.0; Н 1.0; N 3.9.

Для  $\text{C}_{83}\text{H}_{21}\text{O}_{15}\text{N}_7\text{F}_{40}\text{Tb}_2\text{Cd}_2$

Вычислено, %: С 35.9; Н 0.7; N 3.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2977 сл, 1723 сл, 1690 ср, 1649 ср, 1613 с, 1520 ср, 1490 сл, 1477 сл, 1427 ср, 1317 ср, 1294 с, 1224 сл, 1144 ср, 1101 с, 1047 с, 989 с, 932 сл, 880 сл, 844 ср, 833 ср, 763 ср, 740 сл, 724 с, 640 сл, 627 сл, 582 ср, 551 сл, 472 ср, 459 сл, 442 сл, 425 сл.

Синтез  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  (**50.2Eu**, **50.2Tb**, **50.2Gd**). Соединение **50.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.029 г phen (0.166 ммоль,  $\text{Cd:L} = 1:1$ ) вместо ру. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой вials. Образовавшиеся через 2 суток бесцветные кристаллы, (белый осадок в случае  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ) пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединений **50.2** составил 0.177 г (68.9%, **50.2Eu**), 0.209 г (81.4%, **50.2Tb**), 0.200 г (78.1%, **50.2Gd**), в расчете на соединение **2.2**.

Для соединения **50.2Eu**

Найдено, %: С 37.9; Н 0.5; N 2.5.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 38.2; Н 0.8; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1649 ср, 1627 ср, 1589 с, 1574 ср, 1518 ср, 1488 с, 1449 ср, 1433 ср, 1384 с, 1348 ср, 1283 ср, 1222 сл, 1136 ср, 1103 с, 990 с, 930 ср, 864 ср, 846 ср, 826 ср, 759 с, 725 с, 696 с, 650 ср, 639 ср, 619 сл, 556 сл, 545 сл, 504 ср.

Для соединения **50.2Tb**

Найдено, %: С 38.1; Н 0.7; N 2.7.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Tb}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 38.0; Н 0.8; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1649 ср, 1627 ср, 1589 с, 1574 ср, 1518 ср, 1488 с, 1449 ср, 1433 ср, 1384 с, 1348 ср, 1284 ср, 1283 сл, 1222 сл, 1136 ср, 1103 с, 990 с, 930 ср, 864 ср, 846 ср, 826 ср, 759 с, 725 с, 696 с, 650 ср, 640 ср, 619 сл, 556 сл, 546 сл, 505 ср.

Для соединения **50.2Gd**

Найдено, %: С 38.3; Н 0.6; N 2.5.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Gd}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 38.0; Н 0.8; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1649  $\text{cp}$ , 1627  $\text{cp}$ , 1589  $\text{c}$ , 1574  $\text{cp}$ , 1518  $\text{cp}$ , 1488  $\text{c}$ , 1449  $\text{cp}$ , 1433  $\text{cp}$ , 1384  $\text{c}$ , 1345  $\text{cp}$ , 1284  $\text{cp}$ , 1283  $\text{cl}$ , 1221  $\text{cl}$ , 1136  $\text{cp}$ , 1103  $\text{c}$ , 989  $\text{c}$ , 930  $\text{cp}$ , 864  $\text{cp}$ , 846  $\text{cp}$ , 823  $\text{cp}$ , 759  $\text{c}$ , 725  $\text{c}$ , 697  $\text{c}$ , 650  $\text{cp}$ , 640  $\text{cp}$ , 619  $\text{cl}$ , 556  $\text{cl}$ , 546  $\text{cl}$ , 505  $\text{cp}$ .

Синтез  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}](\mathbf{51.2})$ . Соединение **51.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.029 г phen (0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо ру. Реакционную смесь выдерживали при 80°C в закрытой виае. Образовавшиеся через 4 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **51.2** составил 0.109 г (42.5% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 37.3; Н 0.4; N 1.7.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Tb}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 37.4; Н 0.5; N 1.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1723  $\text{cp}$ , 1698  $\text{cp}$ , 1651  $\text{cp}$ , 1613  $\text{c}$ , 1520  $\text{c}$ , 1490  $\text{c}$ , 1430  $\text{cp}$ , 1390  $\text{c}$ , 1316  $\text{cp}$ , 1227  $\text{cp}$ , 1140  $\text{cl}$ , 1103  $\text{c}$ , 989  $\text{c}$ , 929  $\text{cp}$ , 855  $\text{cl}$ , 844  $\text{c}$ , 831  $\text{cp}$ , 761  $\text{cp}$ , 741  $\text{c}$ , 725  $\text{c}$ , 707  $\text{c}$ , 642  $\text{cp}$ , 584  $\text{cl}$ , 504  $\text{cl}$ .

Синтез  $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**52.2Eu**), (**52.2Tb**), (**52.2Gd**). Соединение **52.2** было получено аналогично комплексу **46.2** при использовании 0.133 г phen (0.742 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо 2,2'-bpy. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой виае. Образовавшиеся через 3 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **52.2** составил 0.948 г (83.3%, **52.2Eu**), 0.895 г (78.6%, **52.2Tb**), 0.651 г (58.5%, **52.2Gd**) в расчете на соединение  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Для соединения **52.2Eu**

Найдено, %: С 39.6; Н 0.6; N 2.9.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Zn}_2$

вычислено, %: С 39.4; Н 0.7; N 2.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1723  $\text{cp}$ , 1698  $\text{cp}$ , 1651  $\text{cp}$ , 1613  $\text{c}$ , 1521  $\text{c}$ , 1490  $\text{c}$ , 1427  $\text{cp}$ , 1396  $\text{c}$ , 1316  $\text{cp}$ , 1225  $\text{cp}$ , 1147  $\text{cl}$ , 1103  $\text{c}$ , 988  $\text{c}$ , 932  $\text{cp}$ , 855  $\text{cl}$ , 844  $\text{c}$ , 831  $\text{cp}$ , 761  $\text{cp}$ , 741  $\text{c}$ , 725  $\text{c}$ , 707  $\text{c}$ , 640  $\text{cp}$ , 583  $\text{cl}$ , 507  $\text{cl}$ .

Для соединения **52.2Tb**

Найдено, %: С 39.5; Н 0.9; N 2.7.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Tb}_2\text{Zn}_2$

вычислено, %: С 39.2; Н 0.7; N 2.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1721  $\text{cm}^{-1}$ , 1651  $\text{cm}^{-1}$ , 1613  $\text{cm}^{-1}$ , 1521  $\text{cm}^{-1}$ , 1489  $\text{cm}^{-1}$ , 1427  $\text{cm}^{-1}$ , 1392  $\text{cm}^{-1}$ , 1293  $\text{cm}^{-1}$ , 1225  $\text{cm}^{-1}$ , 1147  $\text{cm}^{-1}$ , 1107  $\text{cm}^{-1}$ , 1047  $\text{cm}^{-1}$ , 990  $\text{cm}^{-1}$ , 932  $\text{cm}^{-1}$ , 855  $\text{cm}^{-1}$ , 848  $\text{cm}^{-1}$ , 827  $\text{cm}^{-1}$ , 769  $\text{cm}^{-1}$ , 755  $\text{cm}^{-1}$ , 741  $\text{cm}^{-1}$ , 725  $\text{cm}^{-1}$ , 697  $\text{cm}^{-1}$ , 635  $\text{cm}^{-1}$ , 583  $\text{cm}^{-1}$ , 506  $\text{cm}^{-1}$ .

Для соединения **52.2Gd**

Найдено, %: C 39.5; H 0.6; N 2.6.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{24}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Gd}_2\text{Zn}_2$

вычислено, %: C 39.3; H 0.7; N 2.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1721  $\text{cm}^{-1}$ , 1651  $\text{cm}^{-1}$ , 1613  $\text{cm}^{-1}$ , 1521  $\text{cm}^{-1}$ , 1489  $\text{cm}^{-1}$ , 1427  $\text{cm}^{-1}$ , 1390  $\text{cm}^{-1}$ , 1293  $\text{cm}^{-1}$ , 1225  $\text{cm}^{-1}$ , 1144  $\text{cm}^{-1}$ , 1107  $\text{cm}^{-1}$ , 1049  $\text{cm}^{-1}$ , 990  $\text{cm}^{-1}$ , 932  $\text{cm}^{-1}$ , 854  $\text{cm}^{-1}$ , 848  $\text{cm}^{-1}$ , 827  $\text{cm}^{-1}$ , 769  $\text{cm}^{-1}$ , 755  $\text{cm}^{-1}$ , 741  $\text{cm}^{-1}$ , 725  $\text{cm}^{-1}$ , 698  $\text{cm}^{-1}$ , 635  $\text{cm}^{-1}$ , 583  $\text{cm}^{-1}$ , 507  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(phen)<sub>4</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>]·4MeCN (53.2)**. К свежесажженному 0.038 г  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (0.371 ммоль) в 20 мл воды добавляли 0.157 г (0.742 ммоль)  $\text{H}(\text{pfbnz})$  и перемешивали до полного растворения осадка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при 80°C в течение 2 часов, после чего упаривали досуха. Полученный осадок растворяли в 40 мл MeCN, добавляли 0.224 г комплекса **2.2** (0.371 ммоль), 0.650 г (0.742 ммоль) соединения **4.2Eu** и 0.267 г (1.484 ммоль) phen. Реакционную смесь перемешивали 5 минут и выдерживали при 80°C и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход комплекса **53.2** составил 0.212 г (32.5% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 43.3; H 1.6; N 4.5;

Для  $\text{C}_{126}\text{H}_{44}\text{O}_{20}\text{N}_{12}\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 42.9; H 1.3; N 4.8;

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3659  $\text{cm}^{-1}$ , 2988  $\text{cm}^{-1}$ , 2901  $\text{cm}^{-1}$ , 1647  $\text{cm}^{-1}$ , 1591  $\text{cm}^{-1}$ , 1518  $\text{cm}^{-1}$ , 1486  $\text{cm}^{-1}$ , 1427  $\text{cm}^{-1}$ , 1383  $\text{cm}^{-1}$ , 1294  $\text{cm}^{-1}$ , 1224  $\text{cm}^{-1}$ , 1137  $\text{cm}^{-1}$ , 1105  $\text{cm}^{-1}$ , 989  $\text{cm}^{-1}$ , 930  $\text{cm}^{-1}$ , 865  $\text{cm}^{-1}$ , 846  $\text{cm}^{-1}$ , 826  $\text{cm}^{-1}$ , 747  $\text{cm}^{-1}$ , 725  $\text{cm}^{-1}$ , 696  $\text{cm}^{-1}$ , 640  $\text{cm}^{-1}$ , 582  $\text{cm}^{-1}$ , 506  $\text{cm}^{-1}$ , 484  $\text{cm}^{-1}$ , 462  $\text{cm}^{-1}$ .

Синтез **[Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(pzphen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (54.2)** Соединение **54.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.038 г пиразино[2,3-f][1,10]фенантролина (pzphen, 0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо ру. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой вials. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **54.2** составил 0.176 г (67.7% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 37.4; H 0.9; N 3.8.

Для  $\text{C}_{98}\text{H}_{20}\text{O}_{22}\text{N}_8\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 37.5; Н 0.6; N 3.6.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3675 сл, 2988 ср, 2630 сл, 1650 ср, 1616 ср, 1588 с, 1521 ср, 1489 с, 1464 ср, 1393 с, 1376 с, 1321 ср, 1286 ср, 1249 сл, 1159 ср, 1171 ср, 1107 с, 1080 ср, 1058 ср, 1027 сл, 992 с, 932 с, 823 ср, 766 ср, 749 с, 742 ср, 704 ср, 653 ср, 632 сл, 615 сл, 583 сл, 506 ср, 483 ср.

Синтез  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{batphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**55.2**). Соединение **55.2** было получено аналогично комплексу **49.2** при использовании 0.044 г батофенантролина (batphen, 0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо phen. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой виае. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **55.2** составил 0.136 г (52.1% в расчете на соединение  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 41.4; Н 1.2; N 3.4.

Для  $\text{C}_{108}\text{H}_{44}\text{O}_{25}\text{N}_8\text{F}_{40}\text{Tb}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 41.1; Н 1.4; N 3.6.

Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Me}_2\text{batphen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (**56.2**). Соединение **56.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.049 г 2,9-диметилбаттофенантролина ( $\text{Me}_2\text{batphen}$ , 0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо ru. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой виае. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **56.2** составил 0.237 г (85.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 43.8; Н 1.4; N 1.6.

Для  $\text{C}_{122}\text{H}_{40}\text{O}_{20}\text{N}_4\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 43.6; Н 1.2; N 1.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988 сл, 2253 сл, 1651 ср, 1640 ср, 1609 с, 1585 с, 1522 ср, 1489 с, 1403 с, 1381 с, 1295 ср, 1201 сл, 1140 сл, 1114 с, 996 с, 940 ср, 930 ср, 889 ср, 856 сл, 832 ср, 824 сл, 764 с, 739 с, 697 ср, 674 сл, 642 ср, 632 ср, 618 сл, 583 сл, 575 сл, 544 сл, 504 сл.

Синтез  $[\text{Cd}(\text{Me}_3\text{triaz})_2(\text{pfbnz})_2]$  (**57.2**). Соединение **57.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.042 г гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина ( $\text{Me}_3\text{triaz}$ , 0.332 ммоль, Cd:L = 1:2) вместо ru. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой виае. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали

холодным MeCN ( $t = \sim 5^{\circ}\text{C}$ ). Выход соединения **57.2** составил 0.052 г (39.1% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: C 39.3; H 4.2; N 10.9.

Для  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6\text{F}_{10}\text{Cd}$

вычислено, %: C 39.4; H 3.9; N 10.6.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2874 сл, 2805 сл, 1624 с, 1598 с, 1519 с, 1484 с, 1446 сл, 1431 сл, 1386 сл, 1352 с, 1276 ср, 1161 ср, 1116 ср, 1096 ср, 1015 ср, 986 с, 934 с, 826 сл, 767 ср, 746 с, 704 сл, 654 сл, 632 сл, 582 сл, 562 сл, 507 ср, 493 сл.

Синтез  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{terpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (**58.2Eu**, **58.2Tb**, **58.2Gd**). Соединение **58.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.038 г terpy (0.166 ммоль, Cd:L = 1:1) вместо ru. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой виае. Образовавшиеся через 12 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, (белый осадок в случае Ln = Eu, Gd) отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN ( $t = \sim 5^{\circ}\text{C}$ ). Выход соединений **58.2** составил 0.147 г (55.6%, **58.2Eu**), 0.240 г (45.2%, **58.2Tb**), 0.131 г (49.6%, **58.2Gd**), в расчете на соединение **2.2**).

Для соединения **58.2Eu**

Найдено, %: C 39.3; H 1.3; N 3.6.

Для  $\text{C}_{100}\text{H}_{22}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 39.2; H 0.9; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3675 сл, 2901 сл, 1651 ср, 1618 ср, 1589 с, 1523 ср, 1491 с, 1449 ср, 1404 с, 1313 сл, 1294 ср, 1162 ср, 1108 с, 993 с, 937 ср, 826 ср, 769 ср, 751 ср, 741 с, 696 с, 652 ср, 634 ср, 583 ср, 507 ср.

Для соединения **58.2Tb**

Найдено, %: C 38.6; H 0.5; N 2.5.

Для  $\text{C}_{100}\text{H}_{22}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Tb}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 38.5; H 0.7; N 2.7.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2901 сл, 1650 ср, 1618 ср, 1590 с, 1523 ср, 1491 ср, 1449 ср, 1403 с, 1313 сл, 1294 ср, 1162 ср, 1109 с, 993 с, 935 сл, 826 ср, 769 ср, 751 сл, 741 с, 696 с, 651 ср, 635 ср, 583 ср, 506 ср.

Для соединения **58.2Gd**

Найдено, %: C 39.1; H 1.0; N 3.4.

Для  $\text{C}_{100}\text{H}_{22}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Gd}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: C 39.0; H 0.9; N 3.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3676 сл, 2901 сл, 1650 ср, 1618 ср, 1590 с, 1523 ср, 1491 ср, 1449 ср, 1405 с, 1313 сл, 1294 ср, 1161 ср, 1108 с, 993 с, 937 ср, 826 ср, 769 ср, 750 ср, 741 с, 696 с, 650 ср, 634 ср, 583 ср, 507 ср.

Синтез  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{py}_4\text{pz})(\text{pfbnz})_{10}]_n$  (**59.2**). Соединение **59.2** было получено аналогично комплексу **40.2** при использовании 0.062 г 2,3,5,6-тетрапиридилпиразина ( $\text{py}_4\text{pz}$ , 0.166 ммоль,  $\text{Cd:L} = 1:1$ ) вместо ру. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в закрытой виае. Образовавшиеся через 7 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным  $\text{MeCN}$  ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ). Выход соединения **59.2** составил 0.201 г (79.6% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 37.2; Н 0.4; N 3.0.

Для  $\text{C}_{94}\text{H}_{16}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{F}_{50}\text{Eu}_2\text{Cd}_2$

вычислено, %: С 37.3; Н 0.5; N 2.8.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2988 сл, 2945 сл, 2901 сл, 1651 ср, 1627 ср, 1606 с, 1526 ср, 1495 с, 1437 ср, 1412 ср, 1375 с, 1297 ср, 1158 ср, 1106 ср, 1038 с, 992 с, 942 с, 918 ср, 895 сл, 849 ср, 749 с, 694 с, 637 ср, 627 сл, 560 с, 462 ср.

Синтез  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfac})_4]$  (**60.2**). К раствору 0.100 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.325 ммоль) в 15 мл  $\text{EtOH}$  приливали раствор 0.175 г пентафторфенилацетата калия ( $\text{Kpfac}$ , 0.649 ммоль) в 10 мл  $\text{EtOH}$  и 10 мл  $\text{MeCN}$ . Реакционную смесь перемешивали при нагревании ( $t = 70^\circ\text{C}$ ) в течение 20 минут. Образовавшийся белый осадок  $\text{KNO}_3$  отфильтровывали, к фильтрату прибавляли 0.059 г  $\text{phen}$  (0.325 ммоль) и перемешивали при  $70^\circ\text{C}$  в течение 25 мин, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при медленном испарении растворителя в течение 5 суток. Выпавшие бесцветные кристаллы комплекса **60.2**, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным  $\text{MeCN}$  ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход **60.2** составил 0.166 г (68.9% в расчёте на  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Найдено, %: С 45.5; Н 1.9; N 3.5;

Для  $\text{C}_{56}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4\text{F}_{20}\text{Cd}_2$

Вычислено, %: С 45.3; Н 1.6; N 3.8;

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

Синтез  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfac})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (**61.2Eu**),  $\text{Tb}$  (**61.2Tb**)). К раствору 0.100 г  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.324 ммоль) в 10 мл  $\text{EtOH}$  добавляли раствор 0.175 г

Krfac (0.649 ммоль) в 20 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. при 70°C и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка KNO<sub>3</sub>. К полученному фильтрату добавили суспензию, полученную при взаимодействии Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.324 ммоль) и 0.263 г Krfac (0.972 ммоль) в 20 мл EtOH. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин. при 70°C и отфильтровывали от образовавшегося белого осадка KNO<sub>3</sub>. К фильтрату добавляли навеску 0.058 г phen (0.324 ммоль) и перемешивали реакционную смесь в течение 10 минут. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре. Образовавшиеся через 12 суток бесцветные кристаллы, пригодные для PCA (белый осадок в случае Ln = Tb), отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным EtOH ( $t = \sim 5^\circ\text{C}$ ) и высушивали на воздухе. Выход соединений **61.2** 0.227 г (42.1%, **61.2Eu**) и 0.280 г (48.7%, **61.2Tb**) в расчете на Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O).

Для соединения **61.2Eu**

Найдено, %: C 40.1; H 1.3; N 3.4.

Для C<sub>112</sub>H<sub>50</sub>O<sub>22</sub>N<sub>8</sub>F<sub>50</sub>Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>

Вычислено, %: C 40.3; H 1.5; N 3.4.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3611 ср, 2253 ср, 1659 ср, 1605 с, 1574 ср, 1499 с, 1424 ср, 1315 с, 1271 ср, 1201 сл, 1124 с, 1104 сл, 1040 сл, 1010 с, 977 с, 915 с, 864 сл, 847 ср, 774 ср, 730 ср, 724 сл, 703 ср, 665 сл, 649 с, 579 ср, 564 ср, 491 сл.

Для соединения **61.2Tb**

Найдено, %: C 39.8; H 1.1; N 3.2.

Для C<sub>112</sub>H<sub>50</sub>O<sub>22</sub>N<sub>8</sub>F<sub>50</sub>Tb<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>

Вычислено, %: C 40.1; H 1.5; N 3.3.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3610 ср, 2253 ср, 1658 ср, 1600 с, 1574 ср, 1499 с, 1424 ср, 1315 с, 1270 ср, 1201 сл, 1124 с, 1104 сл, 1040 сл, 1012 с, 977 с, 915 с, 864 сл, 847 ср, 774 ср, 730 ср, 724 сл, 703 ср, 665 сл, 648 с, 579 ср, 564 ср, 491 сл.

**Синтез** [ $\{\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{bnz})\}^+_n \cdot n(\text{pfbnz}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ](**62.2**). К свежесажженному 0.100 г Cd(OH)<sub>2</sub> (0.720 ммоль) в 30 мл воды добавляли 0.152 г пентафторбензойной (H(pfbnz), 0.720 ммоль) и 0.087 г бензойной (H(bnz), 0.720 ммоль) кислот. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения осадка Cd(OH)<sub>2</sub> при 80°C в течение 4 часов. Полученный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 10 суток бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход соединения **62.2** составил 0.327 г (88.1% в расчете на Cd(OH)<sub>2</sub>).

Найдено, %: C 32.6; H 2.6.

Для  $C_{14}H_{13}O_8F_{10}Cd$

вычислено, %: С 32.5; Н 2.5.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3381 с, 1647 ср, 1566 ср, 1528 с, 1474 с, 1395 с, 1371 с, 1365 с, 1300 ср, 1122 с, 1071 сл, 987 с, 940 ср, 925 ср, 861 сл, 820 сл, 810 сл, 773 ср, 745 ср, 712 ч, 587 ср, 509 ср.

Синтез  $[Tb_2(EtOH)_2(H_2O)_2(pfbnz)_4(bnz)_2] \cdot 2Hbnz$  (**63.2**). К свежееосажденному 0.100 г  $Tb(OH)_3$  (0.540 ммоль) в 20 мл воды добавляли 0.172 г  $H(pfbnz)$  (0.811 ммоль) и 0.098 г  $H(bnz)$  (0.811 ммоль), перемешивали до полного растворения осадка  $Tb(OH)_3$  при  $80^\circ C$  в течение 4 часов и упаривали досуха. Полученный осадок растворяли в 20 мл  $EtOH$  и полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и высушивали на воздухе. Выход соединения **63.2** составил 0.138 г (38.6% в расчете на  $H(pfbnz)$ ).

Найдено, %: С 40.8; Н 0.9.

Для  $C_{60}H_{20}O_{20}F_{20}Tb_2$

вычислено, %: С 41.0; Н 1.1.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3633 сл, 2945 сл, 2901 сл, 1650 ср, 1591 с, 1522 ср, 1489 сл, 1498 с, 1430 с, 1401 с, 1380 с, 1294 с, 1115 с, 991 с, 945 ср, 932 сл, 826 сл, 773 с, 745 с, 703 сл, 654 ср, 619 сл, 583 сл, 507 с, 496 сл, 477 ср.

Синтез  $[Cd(H_2O)_2(pfbnz)(bnz)] \cdot H_2O$  (**64.2**). К раствору 0.100 г комплекса **2.2** (0.166 ммоль) в 10 мл  $H_2O$  добавляли навеску 0.071 г **5.2** (0.166 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 40 минут при  $70^\circ C$  и полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре в закрытой вiale. Образовавшиеся через 7 суток бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодной  $H_2O$  ( $t = \sim 5^\circ C$ ). Выход соединения **64.2** составил 0.133 г (82.5% в расчете на соединение **2.2**).

Найдено, %: С 22.2; Н 2.3.

Для  $C_{12}H_9O_8F_5Cd$

Вычислено, %: С 22.5; Н 1.9.

ИК-спектр (НПВО;  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2988 с, 1653 ср, 1562 ср, 1528 с, 1474 с, 1394 с, 1369 с, 1301 с, 1227 ср, 1130 ср, 1076 ср, 969 ср, 952 ср, 884 ср, 825 ср, 771 ср, 750 с, 590 ср, 463 с.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наши результаты по изучению пивалатных комплексов кадмия [5, 6, 156] и имеющиеся литературные данные показывают, что варьирование карбоксилатного аниона является одним из важнейших подходов не только в исследовании химических особенностей комплексов, но и в установлении корреляций структура-свойство благодаря направленному изменению карбоксилатных лигандов. Широкие возможности для достижения этой цели открывают замещенные бензойные кислоты и некоторые доступные кислоты с ароматическими заместителями другой природы. Подобные кислоты могут содержать заместители различной природы и геометрии, варьирование которых позволяет влиять на свойства и строение синтезируемых комплексов. Кроме того, анионы этих карбоновых кислот достаточно лабильны, в результате на строение соединения можно оказывать влияние как добавлением донорных лигандов, так и проведением реакции в различных средах.

В качестве основных используемых в синтезах монокарбоновых ароматических кислот были выбраны 3,5-ди-*трет*-бутилбензойная (Hdtbbnz) и пентафторбензойная (Hpfbnz) кислоты. Для отдельных экспериментов были использованы анионы 2-фуранкарбоновой (Hfur), бензойной (Hbnz), пентафторфенилуксусной (Hpfac), 4-трифторметилбензойной (HTfmbz), 2,3,4,5-тетрафторбензойной (Htfbnz) кислот.

Комплексы Hdtbbnz, Hfur и Hpfbnz имеют высокую растворимость в органических средах, облегчая процесс получения монокристаллов и чистых поликристаллических образцов синтезируемых соединений. Существенное ограничение конформационной подвижности металлоостова комплексной частицы вследствие стерических затруднений двух объемных *трет*-бутильных заместителей dtbbnz<sup>-</sup> делает возможным получение структур, которые могут рассматриваться в качестве некой граничной ситуации. Возникающая жесткость металлоостова позволяет замещать различные нейтральные лиганды в составе комплекса без заметных изменений геометрических параметров карбоксилатного металлофрагмента. Анионы пентафторбензойной, пентафторфенилуксусной и 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислот способны образовывать комплексы с нетривиальным строением и свойствами за счет стекинг-взаимодействий, а также C-H...F контактов, характерных для фторзамещенных органических соединений [8]. Также замещение водорода на фтор в структуре ароматической кислоты может способствовать усилению люминесцентных свойств образующихся соединений [2] и появлению или усилению гидрофобных свойств [157]. Дополнительное использование бензойной и 4-трифторметилбензойной кислот для отдельных экспериментов позволит

определить влияние заместителей в бензоатном анионе на состав и структуру образующихся комплексов.

Анионы *fig* обладают возможностью дополнительной координации атома кислорода фуранового кольца к атомам металла, например,  $\text{Sr}^{2+}$  в Et-Sr координационном полимере [158], что может не только влиять на упаковку, но и приводить к образованию дополнительных координационных связей.

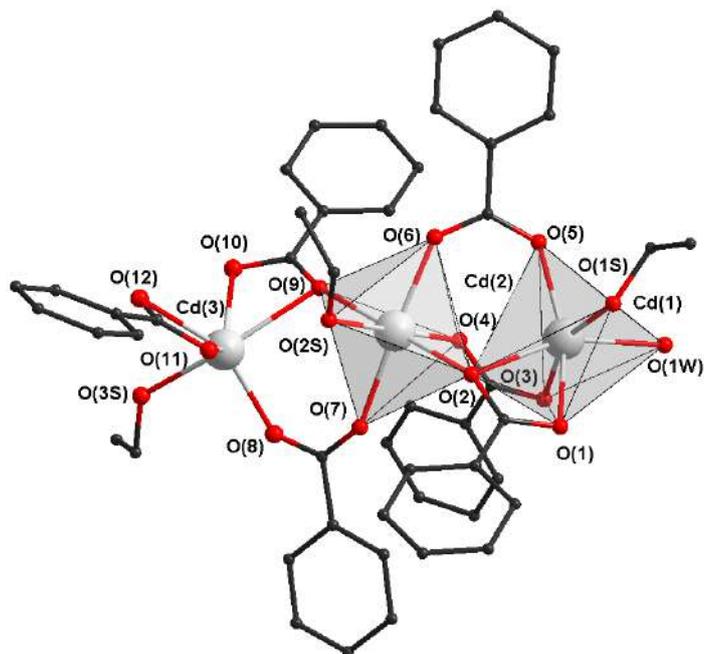
Таким образом, хотя выбранные анионы и не охватывают всего многообразия ароматических монокабоновых кислот, но позволяют на достаточно ограниченном круге объектов исследования увидеть наиболее типичные свойства карбоксилатных комплексов кадмия.

### 3.1. Синтез исходных соединений

Синтезирован ряд гомометаллических солей Cd(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III), Gd(III), которые далее были использованы в качестве исходных соединений в синтезе гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов.

Взаимодействием калиевой соли 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты ( $\text{Kdtbbnz}$ ) с  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в EtOH получен трехъядерный комплекс  $[\text{Cd}_3(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_6] \cdot \text{EtOH}$  (**1.2**, рисунок 34). Три неэквивалентных атома кадмия расположены практически на одной линии (Cd (1) ...Cd (2) 3.6173(4) Å, Cd (2) ...Cd (3) 3.8372(5) Å, угол Cd(1)-Cd(2)-Cd (3) 162.763(8) °). С центральным атомом Cd периферийные атомы металла связаны хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми (Cd(1)) или мостиковым и хелатно-мостиковым карбоксилатными анионами (Cd(3)) (Cd-O 2.159(2) - 2.457(2) Å). К каждому атому металла координирована молекула этанола (Cd-O 2.211(4) - 2.391(3) Å), к одному из периферийных молекула воды (Cd-O 2.295(3)). Окружение атомов кадмия соответствует искаженному октаэдру ( $\text{CdO}_6$ ) в случае Cd (1) и Cd (2) и тригональной призме ( $\text{CdO}_6$ ) в случае Cd (3).

Ранее были описаны близкие по строению трехъядерные комплексы кобальта(II)  $[\text{Co}_3(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_6]$  [159] и цинка  $[\text{Zn}_3(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_6]$  [160], имеющие симметричное строение.



**Рисунок 34** - Структура комплекса **1.2** (*трет*-бутильные заместители, атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

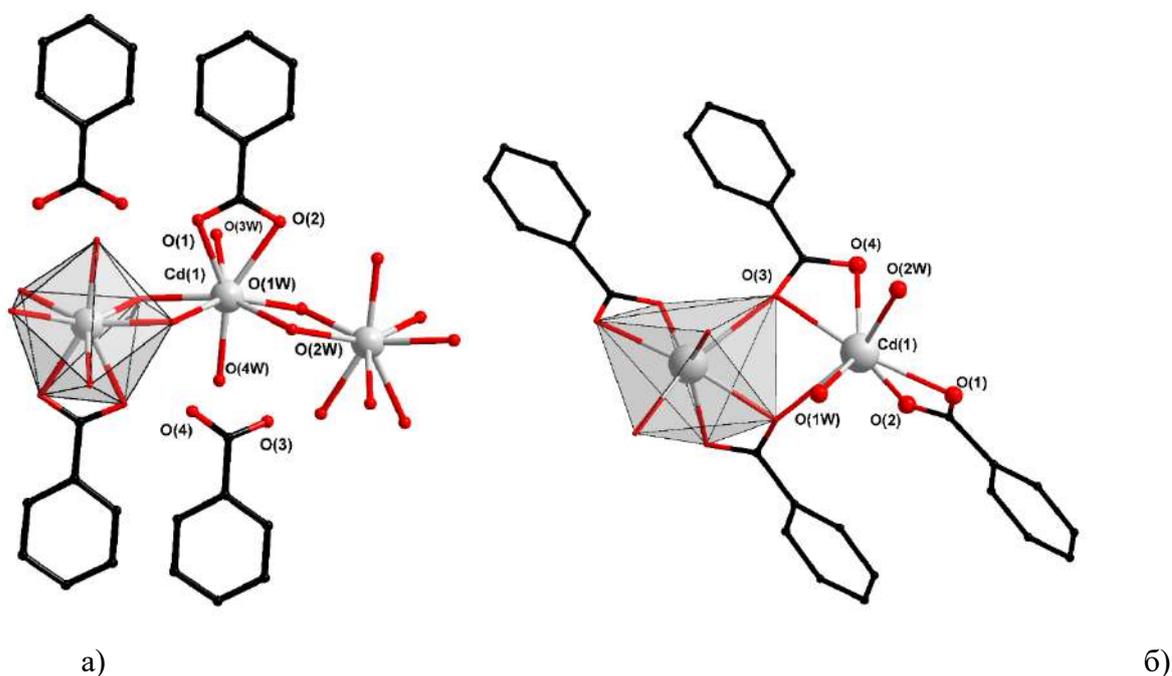
Ионное соединение **2.2** образовано катионным цепочечным координационным полимером  $\{Cd(H_2O)_4(pfbnz)\}_n^+$  ( $Cd..Cd$  4.556 Å,  $Cd-O$  2.310(5)-2.445(4) Å). Положительный заряд атома металла компенсируется за счет *pfbnz* аниона, который связан водородными связями с координированными к атомам кадмия молекулами воды. Координированная молекула воды (O(W4)) участвует в водородном связывании с атомами O *pfbnz* анионов внутри одной цепи, а молекулы воды O(2W) и O(3W) между соседними полимерными цепями (таблица 7).

Аналогичный по строению 1D комплекс был выделен при кристаллизации тетрафтортерефталата кадмия из воды [164], где полимерная цепь, аналогично **2.2**, формируется мостиковыми молекулами воды, а компенсация положительного заряда полимерной цепи происходит за счет второй депротонированной и не участвующей в координации  $COO^-$  группы координированного тетрафтортерефталатного аниона, то есть координационный полимер имеет цвиттер-ионное строение. В случае 4-гидроксibenзойной кислоты (4-OHbnz) образуется мооядерный анионный комплекс  $[Cd(H_2O)_5(4-OHbnz)]^+(H_2O)(4-OHbnz)^-$  [165], где молекулы воды не формируют полимерную цепь.

В биядерном комплексе **3.2** атомы кадмия связаны двумя хелатно-мостиковыми *pfbnz* анионами и каждый атом металла достраивает свое окружение до одношапочного октаэдра ( $CdO_7$ ) координацией двух молекул воды и хелатно-связанного *pfbnz* аниона ( $Cd..Cd$  3.387 Å,  $Cd-O$  2.317(6)-2.490(6) Å). Атомы водорода координированных молекул

воды участвуют во внутримолекулярных С-Н...F контактах и межмолекулярном водородном связывании с образованием супрамолекулярного 2D полимерного слоя (таблица 7). Пентафторфенильные заместители в упаковке соединений **2.2** и **3.2** расположены параллельно, но центры соседних ароматических фрагментов сильно смещены друг относительно друга (расстояние между ближайшими центрами взаимодействующих единиц составляет 4.50 Å для **2.2** и 4.66 Å для **3.2**), что свидетельствует об отсутствии стекинг-взаимодействий.

Соединения **4.2** представляют собой цепочечные 1D полимеры, построенные из  $\{Ln_2(pfbnz)_6\}$  фрагментов, строение которых описано ранее в работах: [148, 149]



**Рисунок 35** - Фрагмент полимерной цепи комплекса **2.2** (а) и строение молекулы **3.2** (б) (сolvатные молекулы, атомы фтора и водорода не показаны).

**Таблица 7** - Параметры водородных связей в кристалле соединений **2.2-3.2**.

Водородная связь	D – H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D - H...A, °
Комплекс <b>2.2</b>				
O(1W)-H...O(4)	0.98	1.79	2.75	151.38
O(2W)-H...O(3)	0.96	1.66	2.72	174.65
O(3W)-H...O(3)	0.91	1.99	2.74	139.80
O(3W)-H...O(4)	0.92	1.97	2.77	144.38
O(4W)-H...O(1)	0.85	1.98	2.81	164
O(4W)-H...O(2)	0.93	1.98	2.57	122
O(2W)-H...O(3W)	0.85	1.99	2.75	149
Комплекс <b>3.2</b>				
O(5)-H(5A)...O(1)	0.85	1.98	2.833(7)	180
O(5)-H(5B)...O(2)	0.85	2.24	2.905(7)	135
O(6)-H(6A)...F(14)	0.85	2.48	2.913(7)	113
O(6)-H(6B)..O(4)	0.85	2.00	2.795(7)	155

Для синтеза комплексов 2-фуранкарбоновой кислоты (Hfur) в качестве исходного получено соединение  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{fur})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**5.2**).

В моноядерном комплексе **5.2** атом кадмия достраивает окружение до пентагонально-бипирамидального ( $\text{CdO}_7$ ) координацией двух хелатно связанных fur анионов ( $\text{Cd-O}$  2.340 - 2.489 Å) и трех атомов O молекул воды ( $\text{Cd-O}$  2.258 - 2.317 Å). [37, 166, 167]

Соли  $\{\text{Cd}(\text{bnz})_2\}$ ,  $\{\text{Cd}(\text{Tfmbz})_2\}$ ,  $\{\text{Ln}(\text{bnz})_3\}$ ,  $\{\text{Ln}(\text{Tfmbz})_3\}$ ,  $\{\text{Ln}(\text{dtbbnz})_3\}$  были получены *in situ* при взаимодействии нитратов соответствующих металлов с калиевой солью кислоты в этаноле и структурно охарактеризованы не были.  $\{\text{Zn}(\text{pfbnz})_2\}$ ,  $\{\text{Cd}(\text{tfbnz})_2\}$ ,  $\{\text{Zn}(\text{tfbnz})_2\}$ ,  $\{\text{Eu}(\text{tfbnz})_3\}$ ,  $\{\text{Cd}(\text{pfac})_2\}$ ,  $\{\text{Eu}(\text{pfac})_3\}$  получены *in situ* взаимодействием гидроксидов металлов с соответствующими кислотами в воде и структурно охарактеризованы не были.

### 3.2. Гетерометаллические $\{\text{LnCd}_2\}$ координационные соединения с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты

#### 3.2.1 Гетерометаллические $\{\text{LnCd}_2\}$ координационные соединения с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты и монодентатными лигандами.

При взаимодействии полученных *in situ* 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатов кадмия (**1.2**) и лантанида ( $\{\text{Eu}(\text{dtbbnz})_3\}$  или  $\{\text{Tb}(\text{dtbbnz})_3\}$ ) при соотношении  $\text{Cd}:\text{Ln} = 3:1$  в этаноле формируются трехядерные гетерометаллические комплексы  $[\text{EuCd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_7]\cdot 3\text{EtOH}$  (**6.2**, рисунок 36(a), схема 2) и  $[\text{TbCd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})_3(\text{dtbbnz})_7]\cdot 2\text{EtOH}\cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$  (**7.2**, схема 2). Тогда как использование в качестве источника РЗЭ  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в реакции аналогичной условиям получения **6.2-7.2** в смеси MeCN-THF-EtOH, приводит к выделению centrosymmetric соединения  $[\text{EuCd}_2(\text{MeCN})_2(\text{THF})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]\cdot 2\text{EtOH}$  (**8.2**, рисунок 36 (б), схема 2).

Таким образом, координация дополнительного нитрат- или карбоксилат-аниона на атоме РЗЭ зависит от выбора исходного соединения лантанида: при использовании нитрата он входит в состав координационной сферы РЗЭ, при введении же  $\{\text{Ln}(\text{dtbbnz})_3\}$  в качестве исходного соединения лантанид достраивает свое окружение за счет хелатной координации карбоксилат-аниона.

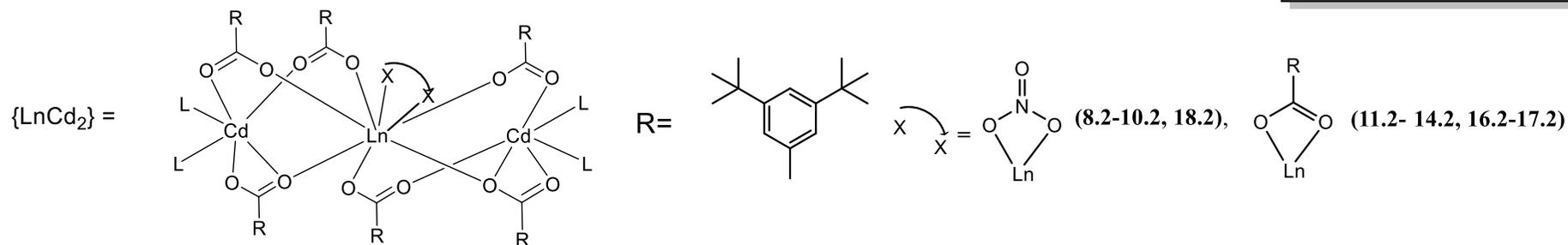
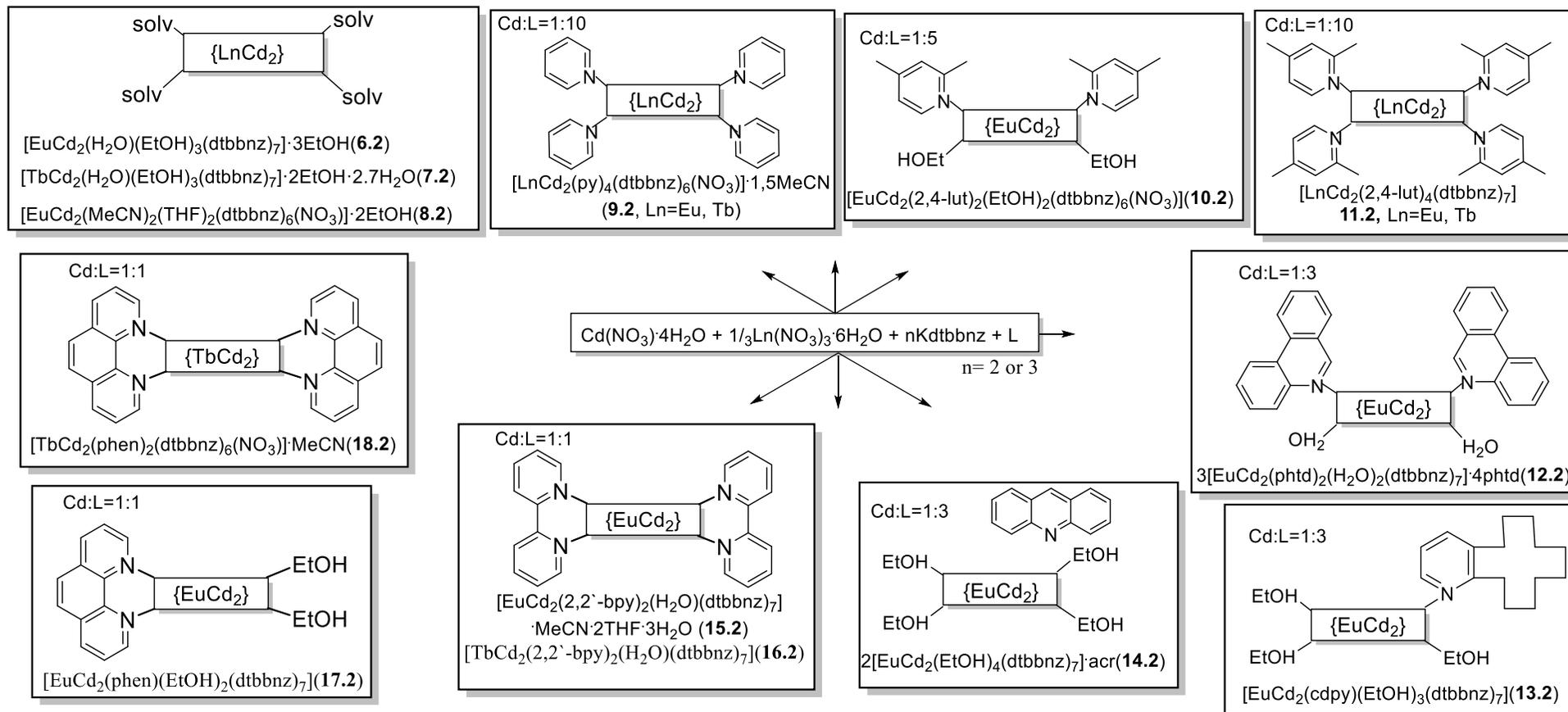


Схема 2 - Синтез и строение комплексов 6.2-14.2.

Комплексы **6.2-8.2** имеют однотипное строение. Трехъядерные молекулы **6.2-8.2** состоят из центрального атома Ln(1) и двух периферийных металлоцентров Cd(1) и Cd(2). Атомы Ln попарно связаны с атомами Cd одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми dtbbnz анионами и достраивают свое окружение (LnO<sub>8</sub>) до додекаэдра с треугольными гранями хелатно-связанным dtbbnz (**6.2-7.2**) или NO<sub>3</sub> анионом (**8.2**). Атомы Cd комплексов **6.2-7.2** достраивают свое окружение (CdO<sub>6</sub>) до искаженного октаэдра координацией двух атомов O молекул этанола для Cd(1) или атомов кислорода молекул этанола и воды(Cd(2)). Периферийные атомы Cd комплекса **8.2** координируют молекулы THF и MeCN, достраивая свое окружение до искаженного октаэдра (CdO<sub>4</sub>N<sub>2</sub>).

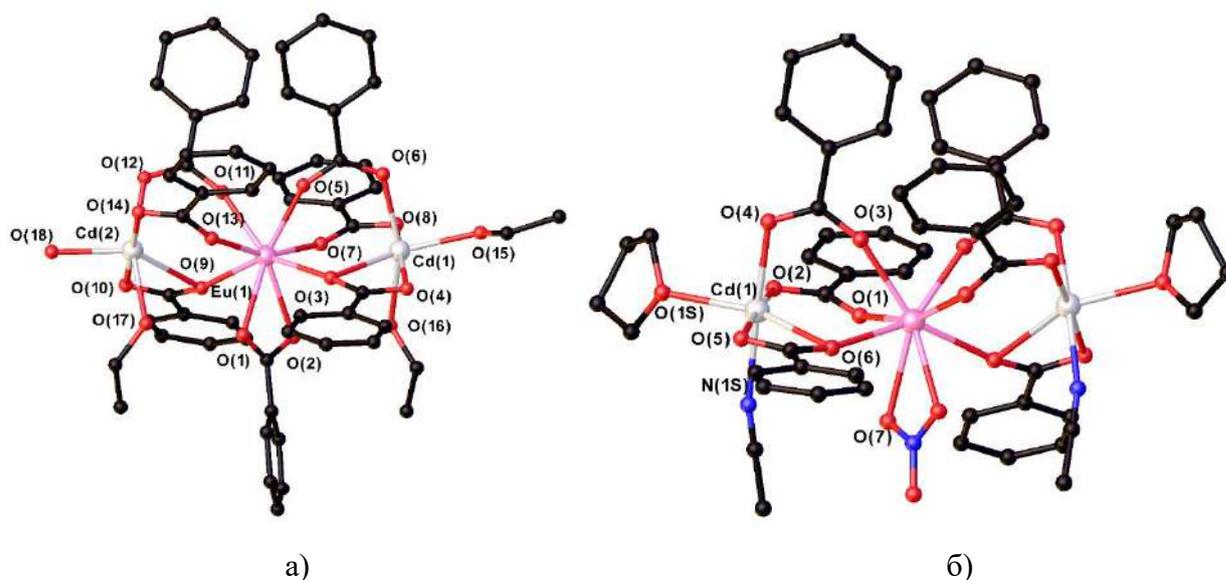
Атомы водорода координированных молекул EtOH участвуют в образовании внутримолекулярных Н-связей с атомами O хелатно-связанного атомом Ln аниона dtbbnz (ОН...O: 2.732(6), 2.768(6) Å, угол С-Н-О 139.71, 161.12° для комплекса **6.2**; ОН...О 2.721(6), 2.757(6) Å угол С-Н-О 152.36, 162.45° для комплекса **7.2**). Основные длины связей и углы для **6.2-8.2** представлены в таблице 8.

**Таблица 8** - Основные длины связей и углы для комплексов **6.2-8.2**.

Связь	d/Å		
	6.2 Ln=Eu	7.2 Ln=Tb	8.2 Ln=Eu
Cd-O (dtbbnz)	2.215(4)-2.590(4)	2.268(4)-2.568(5)	2.219(3)-2.576(3)
Cd-O (solv)	2.255(5)-2.337(5)	2.271(5)- 2.360(4)	Cd-O 2.330(3), Cd-N 2.364(4)
Ln-O (dtbbnz)	2.310(4)-2.510(4)	2.282(3)-2.497(4)	2.303(3)-2.528(4)
Cd...Ln	3.710(5), 3.705(5)	3.734(5), 3.710(5)	3.709(5)
Угол	ω/град		
	175.024(13)°	174.906(11)°	170.300(3)°

Соотношение молекул растворителей, координированных атомом кадмия(II) в получаемых гетерометаллических комплексах, может варьироваться в разных системах при сохранении геометрии металлоостова и типа координации анионов кислоты. Что связано, вероятно, как с условиями кристаллизации, так и с соотношением вводимых растворителей. Так, были выделены кристаллы соединений [EuCd<sub>2</sub>(EtOH)<sub>4</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>], [GdCd<sub>2</sub>(MeCN)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>], [GdCd<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>], аналогичного с **6.2-8.2** строения.

Аналогичные трехъядерные соединения {LnZn<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)} и {LnCo<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)} (где piv- анион пивалиновой кислоты) формируются при взаимодействии пивалата переходного металла с Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O в ацетонитриле, однако каждый атом переходного металла способен координировать только одну молекулу растворителя, тогда как в структуре соединений **6.2-8.2** каждый атом кадмия достраивает свое окружение координацией двух молекул растворителя. [168, 169]



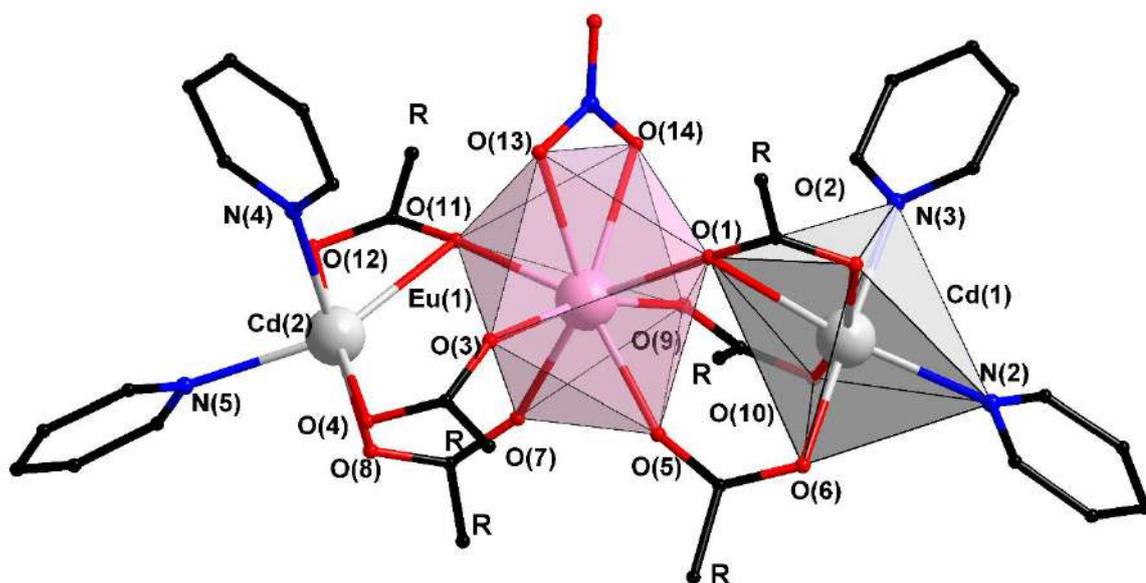
**Рисунок 36** - Структура молекул соединений **6.2** (а) и **8.2** (б) (*tert*-бутильные заместители, сольватные молекулы и атомы водорода не показаны).

Координированные молекулы растворителей достаточно лабильны, поэтому синтезированные комплексы могут быть перспективными исходными для дальнейшего синтеза путем замещения концевых молекул на другие *N*- или *O*-донорные лиганды.

При введении в реакцию смесь **6.2** стехиометрических количеств монодентатных *N*-донорных лигандов (пиридин (py) или 2,4-лутидин (2,4-lut)) в этаноле образуются кристаллы соединения **6.2**, не содержащие молекул *N*-донорного лиганда, что связано с существующей в реакционной смеси конкуренцией между молекулами *N*-донорного лиганда и координирующего растворителя.

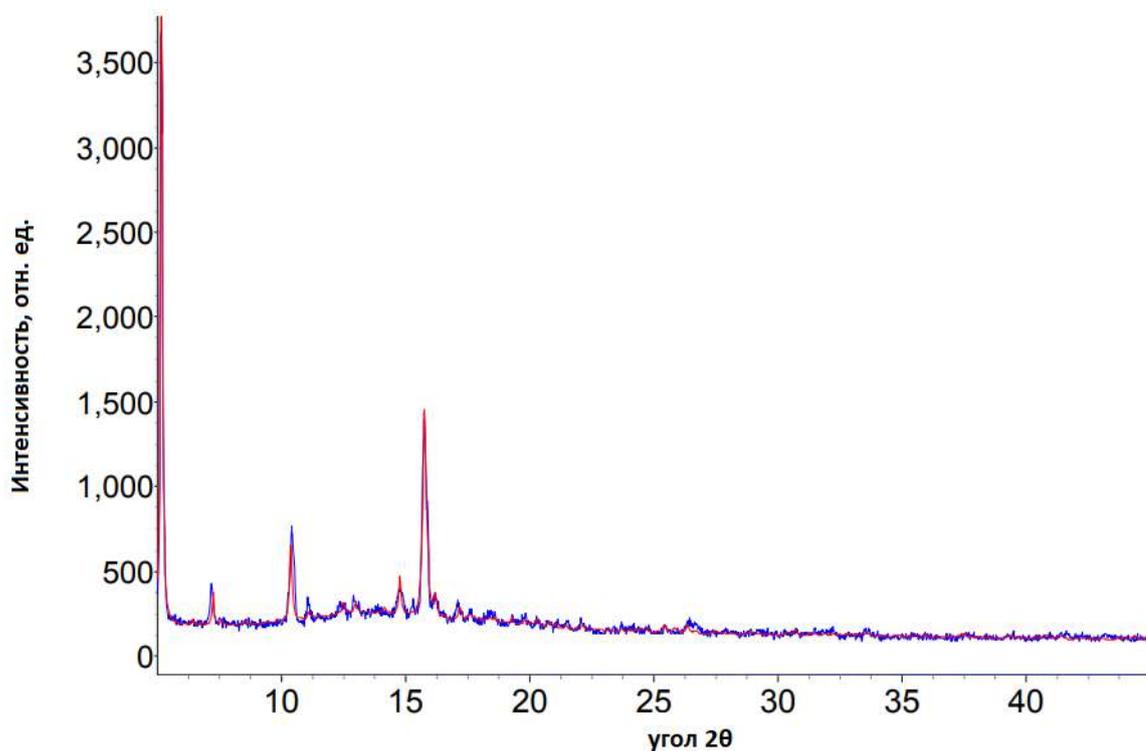
При использовании 10-ти кратного избытка py удалось выделить гетероядерные соединения  $[\text{LnCd}_2(\text{py})_4(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)] \cdot 1.5\text{MeCN}$  (Ln = Eu (**9.2Eu**, рисунок 37), Tb(**9.2Tb**)), в структуре которых все координированные молекулы растворителя замещены молекулами py.

Трехъядерный металлоостов **9.2** идентичен металлоостову соединения **8.2**. Атом европия достраивает свое окружение ( $\text{EuO}_8$ ) до додекаэдра с треугольными гранями хелатно-связанной  $\text{NO}_3$ -группой. Атомы кадмия достраивают свое окружение до искаженного октаэдра ( $\text{CdN}_2\text{O}_4$ ) координацией двух атомов N двух молекул пиридина. Основные длины связей и углы для **6.2-9.2** представлены в таблице 9.



**Рисунок 37** - Структура молекулы комплекса **9.2Eu** (заместители при карбоксильных группах, сольватные молекулы и атомы водорода не показаны).

По данным рентгенофазового анализа поликристаллических образцов комплексы **9.2Eu** и **9.2Tb** изоструктурны (рисунок 38).



**Рисунок 38** - Сравнение расчетной дифрактограммы для комплекса **9.2Eu** (красная) и экспериментальной дифрактограммы для комплекса **9.2Tb** (синяя).

Использование 2,4-лутидина (2,4-lut), в зависимости от соотношения Cd:2,4-lut, позволило выделить гетерометаллические трехъядерные комплексы с полным или частичным замещением координированных молекул растворителя. Использование 5-ти

кратного избытка 2,4-lut (соотношение Cd:Eu:2,4-lut = 3:1:15) приводит к получению комплекса  $[\text{EuCd}_2(2,4\text{-lut})_2(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]$  (**10.2**, рисунок 39(а), схема 2), в структуре которого к каждому атому кадмия координирована молекула 2,4-lut и растворителя, тогда как использование 10-ти кратного избытка лутидина (Cd:Eu:2,4-lut = 3:1:30) позволяет полностью заместить координированные молекулы растворителя и приводит к кристаллизации соединений  $[\text{LnCd}_2(2,4\text{-lut})_4(\text{dtbbnz})_7]$  (**11.2**, рисунок 39(б), схема 2, Ln=Eu(**11.2Eu**), Tb(**11.2Tb**)).

Типы координации dtbbnz анионов и строение трехъядерного металлоостова в комплексах **10.2-11.2** совпадает со строением **6.2-9.2**. Атомы Cd достраивают свое окружение до октаэдрического ( $\text{CdNO}_5$ ) за счет координации кислорода молекулы растворителя и азота молекулы 2,4-lut (соединение **10.2**) или двух атомов N ( $\text{CdN}_2\text{O}_4$ ) молекул 2,4-lut (соединения **11.2**). Основные длины связей и углы для **10.2**, **11.2** представлены в таблице 9. По данным рентгенофазового анализа поликристаллических образцов соединения **11.2Eu** и **11.2Tb** изоструктурны (рисунок 40). Комплексы аналогичного с **11.2** строения для 3d-элементов неизвестны. Для биядерных и линейных трехъядерных карбоксилатных комплексов этих металлов известны примеры связывания с одним атомом металла только одной молекулы лутидина или другого  $\alpha$ -замещенного пиридина [160, 170-173] что связано с меньшим, по сравнению с атомом кадмия, ионным радиусом и большей ролью стерических затруднений, создаваемых  $\alpha$ -заместителями в случае координации двух молекул *N*-донорного лиганда. При этом атомы 3d-элементов находятся в искаженном тетраэдрическом окружении, которое часто дополнено до искаженного тригонально-бипирамидального более длинной связью М-О. Однако, по-видимому, нельзя объяснять отличие в строении комплексов Cd только его большим, по сравнению с атомами 3d металлов, радиусом. В ряде случаев Cd проявляет и небольшие координационные числа, образуя аналоги соединений 3d-металлов [72, 142, 174].

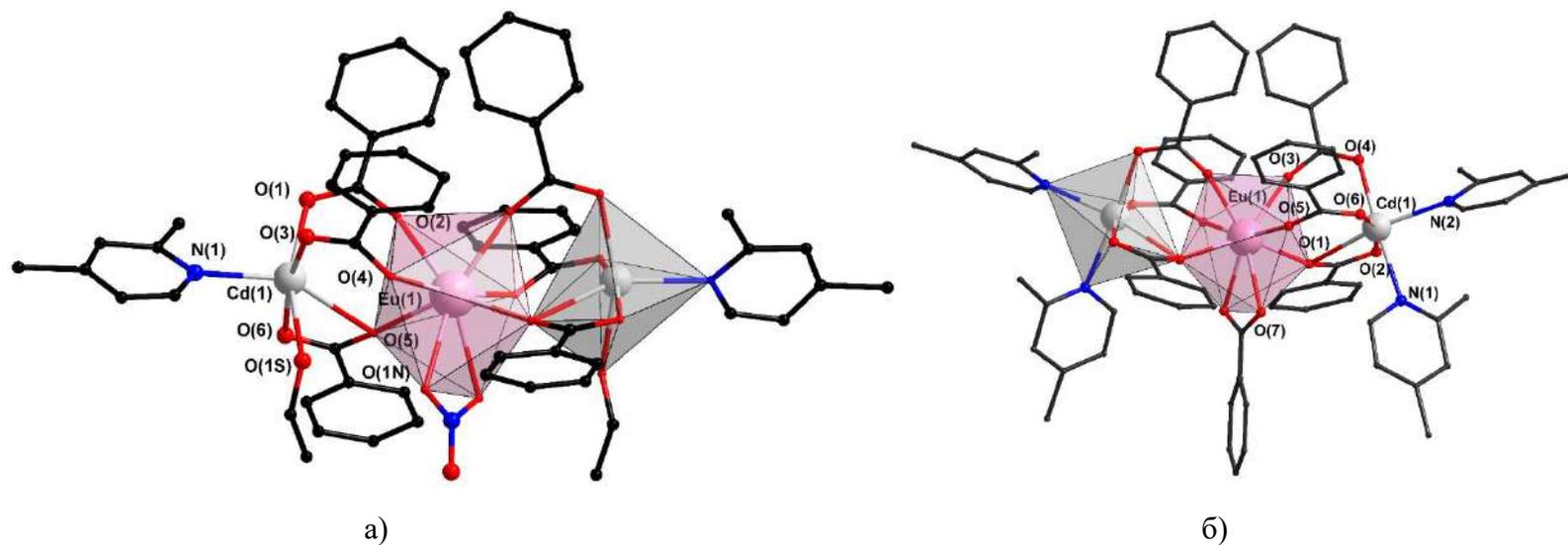


Рисунок 39 - Структура комплексов **10.2** (а) и **11.2Eu** (б) (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны).

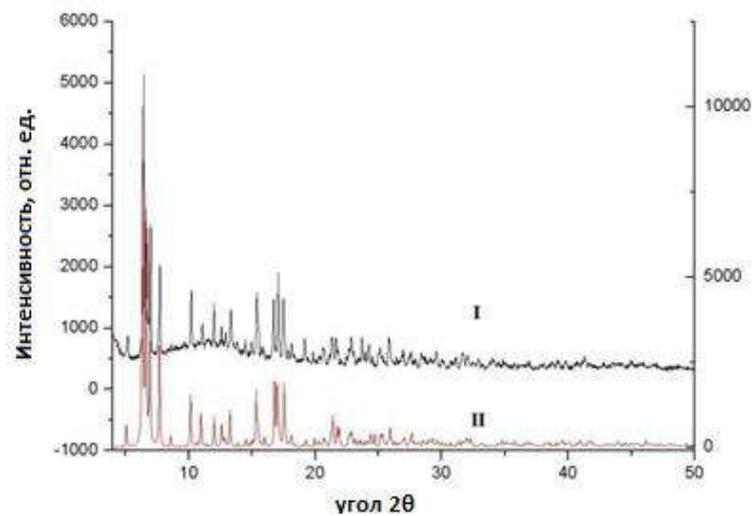


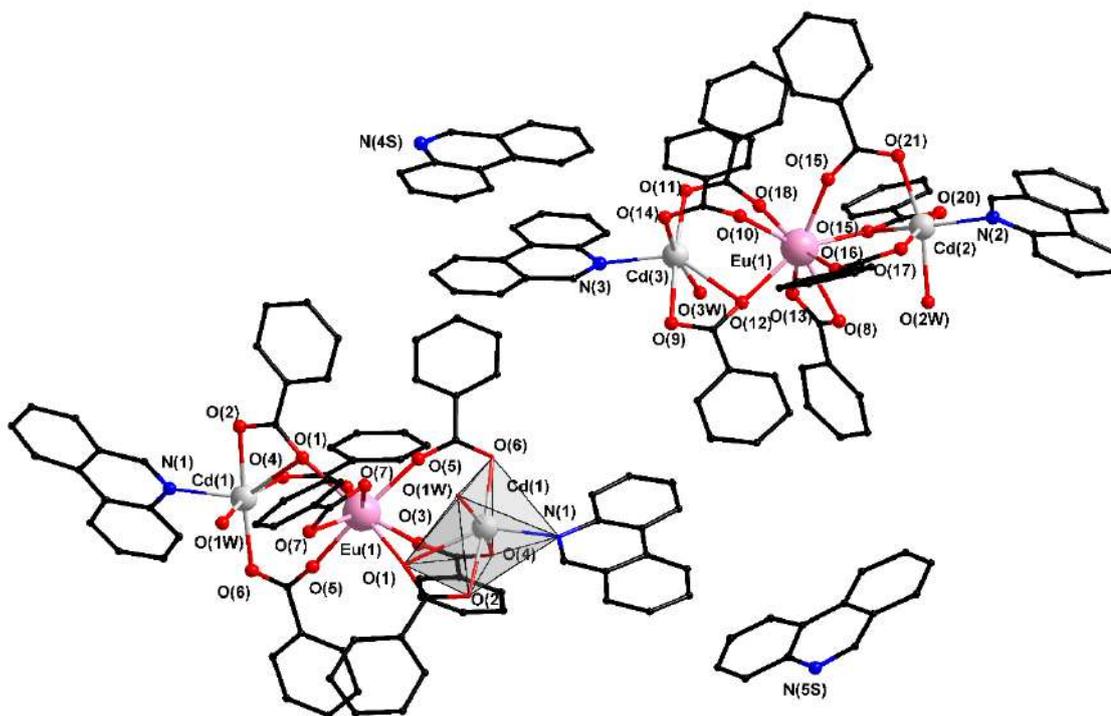
Рисунок 40 - Сравнение расчетной дифрактограммы для комплекса **11.2Eu** (II) и экспериментальной для соединения **11.2Tb** (I).

**Таблица 9** - Основные длины связей и углы для комплексов **9.2Eu**, **10.2**, **11.2Eu**.

Связь	<i>d/Å</i>		
	<b>9.2Eu</b>	<b>10.2</b>	<b>11.2Eu</b>
Cd-O (dtbbnz)	2.236(4)-2.622(3)	2.234(4)-2.714(4)	2.219(3)-2.576(3)
Cd-O (solv)	-	2.398(5)	-
Cd-N (L)	2.324(4)-2.366(4)	2.306(7)	2.382(7)-2.387(9)
Eu-O (dtbbnz)	2.318(3)-2.420(3)	2.403(3)-2.488(4)	2.323(5)-2.503(5)
Eu-O (NO <sub>3</sub> )	2.517(3), 2.555(3)	2.623(5)	-
Cd...Ln	3.898(3), 3.772(3)	3.926(4)	4.022(5)
Угол	<i>ω/град</i>		
	163.00(2) <sup>o</sup>	170.06(11) <sup>o</sup>	170.30(3) <sup>o</sup>

При использовании более объемного *N*-донорного лиганда - фенантридина (phtd) (Cd:phtd =1:3) формируется комплекс  $3[\text{EuCd}_2(\text{phtd})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7] \cdot 4\text{phtd}$  (**12.2**, рисунок 41, схема 2), в котором сохраняется структура трехъядерного металлофрагмента **6.2-11.2** {CdLnCd}. Однако замещение молекул растворителя, координированных атомами Cd, происходит не полностью – каждый металлоцентр Cd координирует атом N только одной молекулы phtd и атом O молекулы воды достраивая свое окружение до искаженного октаэдрического (CdNO<sub>5</sub>). Координационное окружение РЗЭ соответствует додекаэдру с треугольными гранями (EuO<sub>8</sub>). Основные длины связей и углы для **12.2** представлены в таблице 10.

В связи со стерическими затруднениями, создаваемыми молекулой фенантридина, координация второй молекулы *N*-донорного лиганда одним и тем же металлоцентром энергетически и стерически менее выгодна, чем присоединение одной молекулы воды из реакционной смеси. В литературе есть только один пример координации двух молекул phtd к одному атому Cd в случае моноядерного комплекса [Cd(phtd)<sub>2</sub>], где координационное число кадмия равно четырем [175]. Хотя исключать вероятность координации двух молекул phtd к одному атому Cd в {LnCd<sub>2</sub>} комплексах при отсутствии координирующего растворителя в реакционной смеси, по-видимому, нельзя.

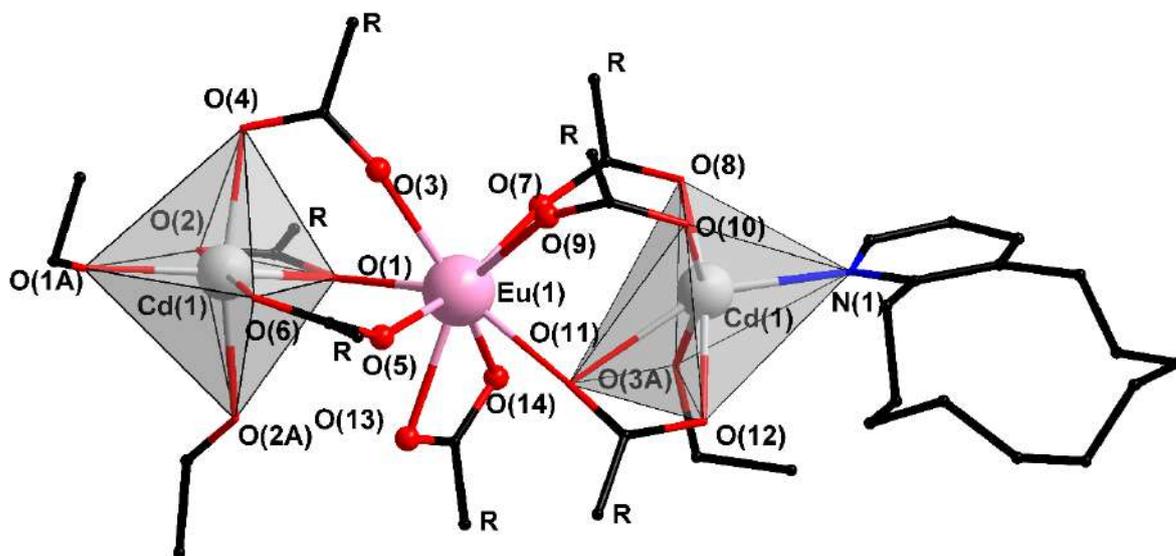


**Рисунок 41** - Фрагмент упаковки соединения **12.2** (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны).

В кристаллической упаковке **12.2** наблюдаются стеклинг-взаимодействия между сольватными и координированными молекулами phtd (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.51 Å и 5° соответственно).

Ранее на примере гомометаллических пивалатных комплексов нами было показано, что 2,3-циклододеценипиридин(cdpy) за счет объемного конформационно подвижного заместителя формирует иные типы структур, чем образующиеся при использовании 2,4-lut и phtd [7]. Предполагалось, что использование лиганда с таким объемным заместителем приведет к получению комплекса, в котором вследствие стерических затруднений к атому кадмия не будет координировано молекул растворителя. Однако, введение избытка cdpy (Cd:L = 1:3) привело к образованию комплекса [EuCd<sub>2</sub>(cdpy)(EtOH)<sub>3</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>] (**13.2**, рисунок **42**), в структуре которого сохраняется трехъядерный металлоостов, аналогичный остовам **6.2-12.2**, но полного замещения молекул растворителя в координационной сфере кадмия не происходит. Более того, только один из двух концевых атомов кадмия (Cd1) координирует молекулу cdpy и молекулу EtOH, а второй (Cd2) – две молекулы этанола. Координационное окружение атомов кадмия соответствует искаженному октаэдру (Cd(1)NO<sub>5</sub>, Cd(2)O<sub>6</sub>). Окружение Eu соответствует додекаэдру с треугольными гранями

(EuO<sub>8</sub>). Основные длины связей и углы для **13.2** представлены в таблице 10.



**Рисунок 42** - Строение молекулы соединения **13.2**. (заместители при карбоксильной группе и атомы водорода не показаны).

В случае использования акридина(acr) получен комплекс  $2[\text{EuCd}_2(\text{EtOH})_4(\text{dtbbnz})_7] \cdot \text{acr}$  (**14.2**). По данным РСА в **14.2** N-донор не входит в координационную сферу Cd в результате стерических затруднений и строение формирующейся трехъядерной гетерометаллической молекулы аналогично комплексам **6.2-13.2**. Основные длины связей и углы для **14.2** представлены в таблице 10. Молекулы комплекса **14.2** в кристалле находятся изолированно за счет отсутствия сольватного acr в межмолекулярном пространстве.

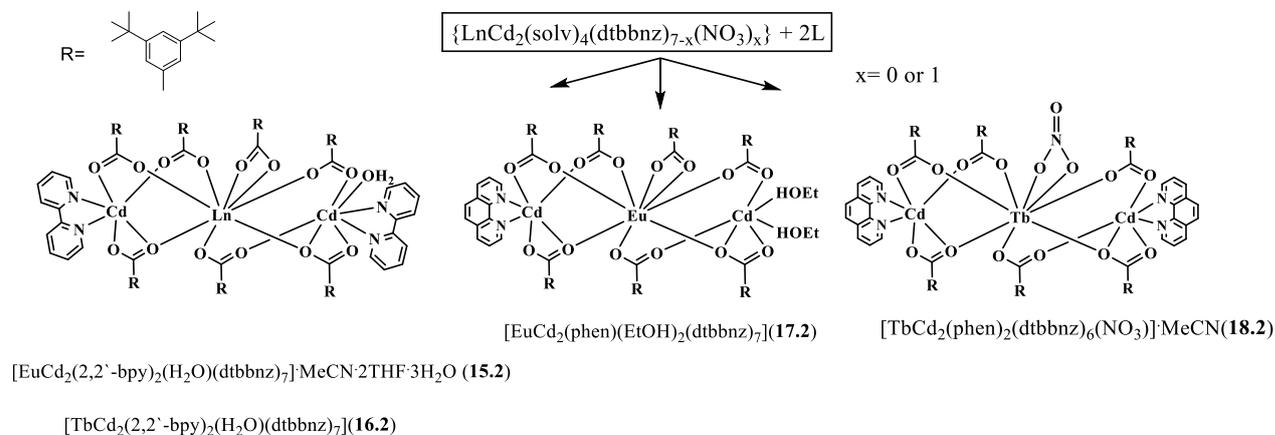
**Таблица 10** - Основные длины связей и углы для комплексов **12.2-14.2**.

Связь	<i>d/Å</i>		
	<b>12.2</b>	<b>13.2</b>	<b>14.2</b>
Cd-O (dtbbnz)	2.233(4)-2.668(5)	2.198(3) - 2.571(3)	2.230(6)-2.613(6)
Cd-O (solv)	2.368(5)	2.273(3)-2.426(4)	2.324(6), 2.351(5)
Cd-N (L)	2.321(5)-2.324(6)	2.329(3)	-
Eu-O (dtbbnz)	2.319(4)- 2.439(4)	2.325(3) - 2.520(3)	2.325(5)-2.553(6)
Cd...Eu	3.707(6), 3.751(6)	3.705(4) Å, 3.852(4)	3.741(9), 3.762(9)
Угол	$\omega/\text{град}$		
Cd-Eu-Cd	173.00(2)°	170.776(8)°	179.34(9)°

### 3.2.2 Гетерометаллические {LnCd<sub>2</sub>} координационные соединения с анионами 3,5-дипрет-бутилбензойной кислоты и хелатирующими лигандами

Исследовано влияние хелатирующих N-донорных лигандов на строение гетерометаллического LnCd<sub>2</sub> металлоостова. При использовании 2,2'-дипиридила (2,2'-bpy) (Cd:Ln:L=3:1:3) формируются комплексы  $[\text{EuCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**15.2**, рисунок 43(a), схема 3) и

[TbCd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(dtbbnz)<sub>7</sub>]Solv (**16.2**, сольватные молекулы удалены функцией SQUEEZ), в структуре которых сохраняется трехъядерный металлоостов, аналогичный **6.2-14.2**, а каждый атом кадмия(II) координирует два атома N молекулы хелатирующего лиганда.



Комплексы являются несимметричными, так как к одному из атомов кадмия (Cd(2)) дополнительно координирована молекула воды, достраивая его окружение до искаженной одношапочной тригональной призмы (CdN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), тогда как окружение Cd(1) соответствует искаженному октаэдру (CdN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Геометрия координационного полиэдра Eu и Tb в комплексах **15.2** и **16.2** соответствует додекаэдру с треугольными гранями (LnO<sub>8</sub>). Основные длины связей и углы для **15.2** и **16.2** представлены в таблице 11.

В кристаллической упаковке соединений **15.2** и **16.2** наблюдается взаимная ориентация ароматических систем молекул 2,2'-дипиридила соседних молекулярных фрагментов, которая может свидетельствовать о наличии стекинг-взаимодействий между ними (рисунок 44). В результате молекулы комплекса в кристалле образуют супрамолекулярные цепи вдоль оси *a* (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями 2,2'-bpy равны 3.25 Å и 1° для **15.2**; 3.31 Å и 2° для **16.2**).

В случае использования 1,10-фенантролина (phen), в аналогичных получении **15.2-16.2** условиях, (Cd:Ln:L = 3:1:3) образуется несимметричный линейный комплекс [EuCd<sub>2</sub>(phen)(EtOH)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>] (**17.2**, схема 3, рисунок 43(б)). Структура гетерометаллического трехъядерного металлоостова {CdLnCd} сохраняется. Однако, только один из атомов кадмия координирует молекулу хелатирующего N-донорного лиганда, достраивая свое окружение до искаженного октаэдра (CdN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), второй атом Cd координирует две молекулы EtOH, находясь в искаженном октаэдрическом окружении (CdO<sub>6</sub>). Атом европия(III) достраивает свое окружение до додекаэдра с треугольными

гранями координацией двух атомов кислорода хелатно-связанного dtbbnz аниона (EuO<sub>8</sub>). Основные длины связей и углы представлены для **17.2** в таблице 11.

При использовании в качестве исходного реагента Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O вместо {Ln(dtbbnz)<sub>3</sub>} в реакции с калиевой солью 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты выделен комплекс [TbCd<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)]·MeCN (**18.2**, схема 3, рисунок 43(в)), в котором все координированные молекулы растворителя замещены на хелатирующий лиганд (phen). Сравнение молекулярных структур комплексов **17.2** и **18.2** показало, что геометрия металлоостова {Cd-Ln-Cd} сохраняется вне зависимости от лиганда, занимающего два координационных места в окружении атома Cd. Геометрия координационного полиэдра атомов Cd соответствует искаженному октаэдру (CdN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Атом Tb находится в додекаэдрическом окружении с треугольными гранями (TbO<sub>8</sub>). Отметим, что в случае цинка ранее был синтезирован аналогичный по составу и строению LnZn комплекс dtbbnz кислоты [LnZn<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)] [173]. Основные длины связей и углы для **18.2** представлены в таблице 11.

Аналогично **15.2-16.2**, в **18.2** ароматические системы координированных phen лигандов соседних молекул комплекса взаимно ориентированы (рисунок 45). В результате молекулярные фрагменты **18.2** образуют в кристалле супрамолекулярные цепи, что может являться признаком стекинг-взаимодействий (расстояние между центрами взаимодействующих единиц, между плоскостями и угол между плоскостями равны 3.54 Å, 3.30 Å и 0° соответственно).

**Таблица 11** - Основные длины связей и углы для комплексов **15.2-18.2**.

Связь	<i>d/Å</i>			
	<b>15.2</b>	<b>16.2</b>	<b>17.2</b>	<b>18.2</b>
Cd-O (dtbbnz)	2.229(6)-2.548(5)	2.173(13)-2.538(10)	2.211(3)-2.641(3)	2.209(4)-2.543(4)
Cd-O (solv)	2.377(6)	2.389(9)	2.264(3), 2.353(3)	-
Cd-N (L)	2.333(6)-2.407(6)	2.334(8)-2.500(16)	2.340(4)-2.364(4)	2.353(5), 2.379(6)
Ln-O (dtbbnz)	2.305(5)-2.523(5)	2.276(10)-2.524(9)	2.375(3)-2.514(3)	2.284(4)-2.482(4)
Cd...Ln	3.734(7), 4.005(7)	3.742(12), 4.045(9)	3.752(5)	3.780(5)
Угол	<i>ω/град</i>			
Cd-Ln-Cd	170.570(10)	172.471(13)	171.440(8)	173.865(8)

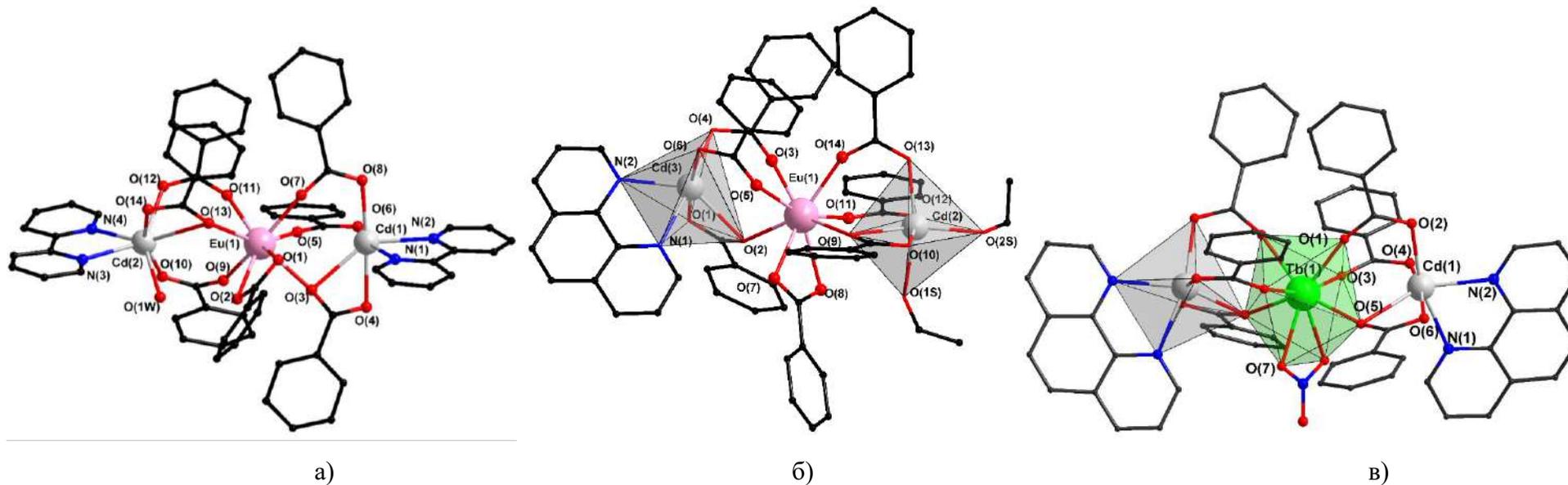


Рисунок 43 - Структура комплексов 15.2(а), 17.2(б) и 18.2(в). (трет-бутильные заместители, атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

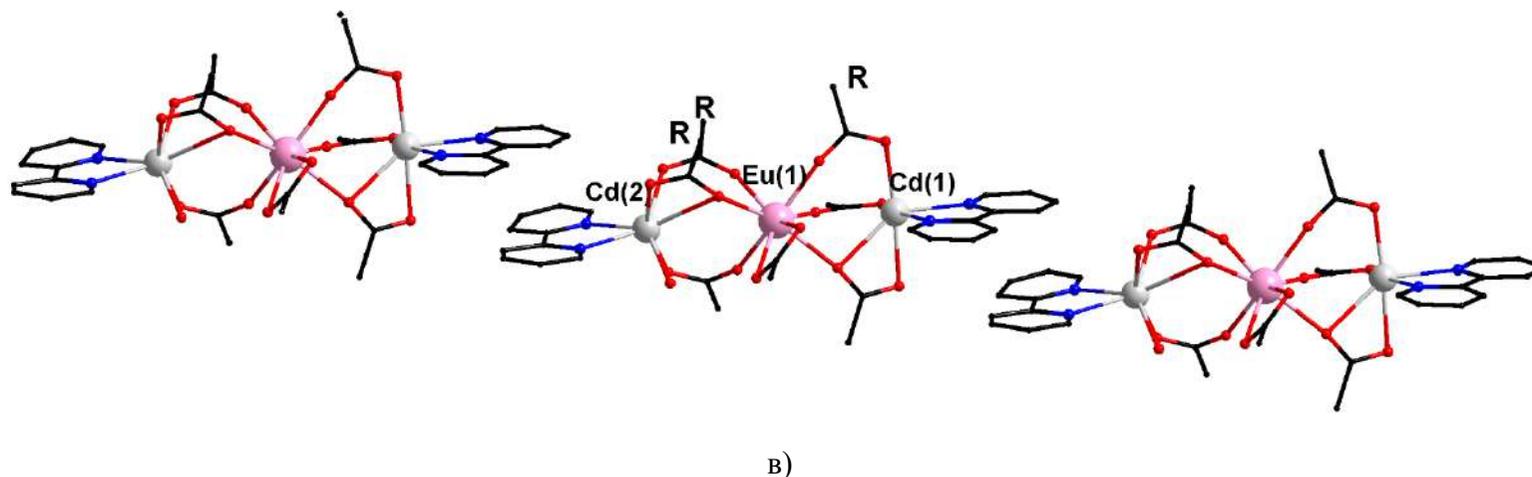
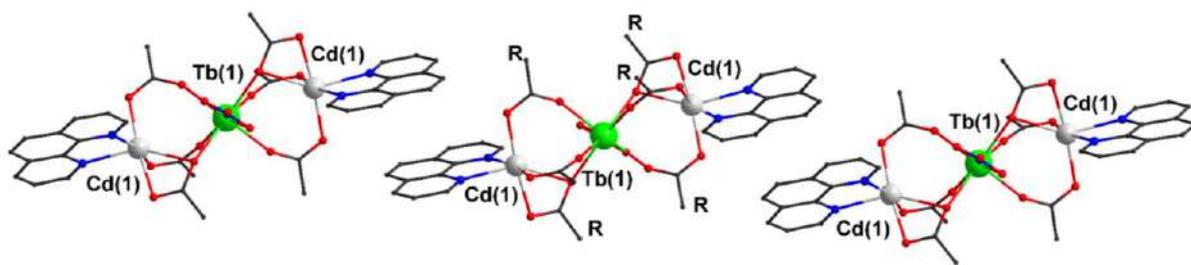


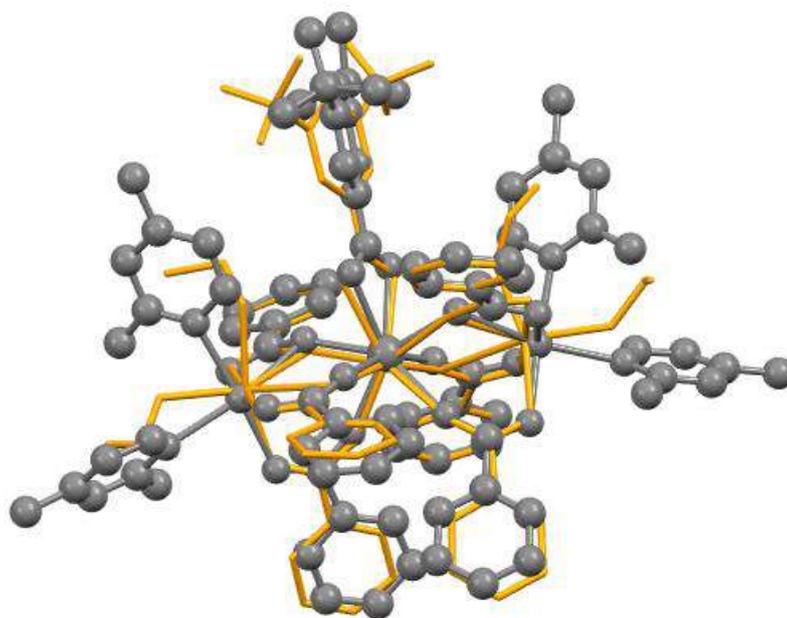
Рисунок 44 - Фрагмент упаковки комплекса 15.2 (заместители при карбоксильных группах, атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).



**Рисунок 45** - Фрагмент упаковки комплекса **18.2** (заместители при карбоксильных группах, атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

Анализ литературных данных по Ln-M гетерометаллическим молекулярным соединениям показал, что образование трехъядерных комплексов  $[\text{LnM}_2\text{L}_2(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{NO}_3)]$  и  $[\text{LnM}_2\text{L}_2(\text{O}_2\text{CR})_7]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{La}, \text{Ce}$ ;  $\text{O}_2\text{CR} = \text{piv}$ , метилакрилат-анион, 4-метилбензоат-анион;  $\text{L} = \text{py}, 2,3\text{-lut}, 2,2'\text{-bpy}, \text{phen}$ ) [17, 160, 168, 176-178] достаточно типично для переходных металлов. Тогда как для соединений Cd(II) большинство известных комплексов имеют би- и тетраядерные структуры, например,  $[\text{LnCdL}(\text{O}_2\text{R})_5]$ , где  $\text{O}_2\text{R}$  – анион 4-метоксибензойной кислоты,  $\text{L} = \text{phen}$  [143] или  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{mbenz})_{10}]$  ( $\text{mbenz} = 4\text{-метилбензоат-анион}$ ;  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ) [133]. Был известен только один пример трехъядерного соединения, сочетающего атомы кадмия и лантанида  $[\text{EuCd}_2(\text{phen})_2(\text{bnz})_7]$  ( $\text{bnz} = \text{анион бензойной кислоты}$ ) [142]. В отличие от 3d-4f комплексов с атомами кобальта, меди, цинка координационное число атомов кадмия равно шести и достигается за счет хелатной координации мостиковых анионов карбоновой кислоты и координации малых молекул, таких как вода или этанол.

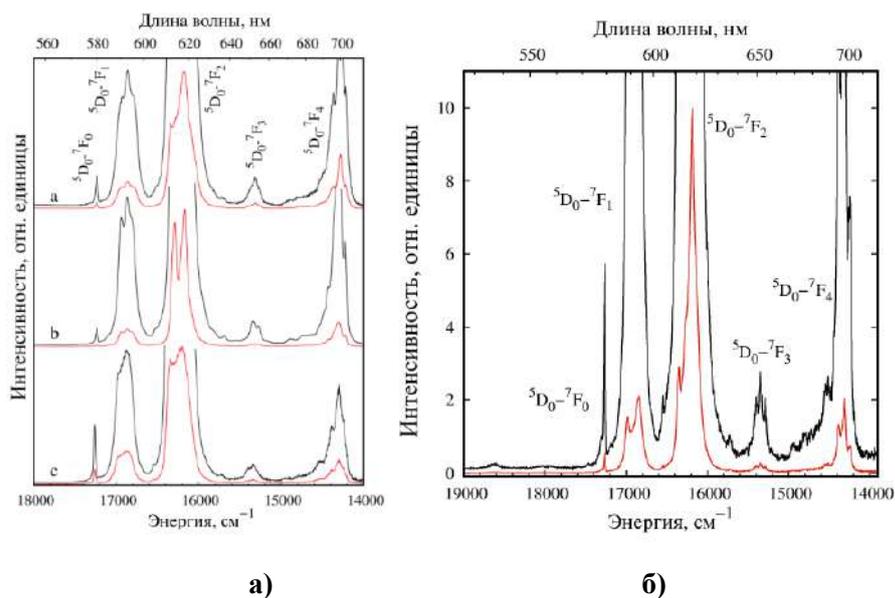
Для проверки влияния объема *N*-донорных лигандов на геометрию металлоостова полученных соединений интересно сравнить их с аналогичной системой без *N*-доноров. Из рисунка 46, на котором приведена схема наложения молекул комплексов **14.2** и **17.2**, видно, что металлоостов остается практически неизменным. На основании рисунка можно сделать вывод, что геометрия  $\{\text{LnCd}_2(\text{dtbbnz})_7\}$  и  $\{\text{LnCd}_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)\}$  фрагментов практически не зависит от координированного к атомам Cd O- или *N*- донорных лигандов.



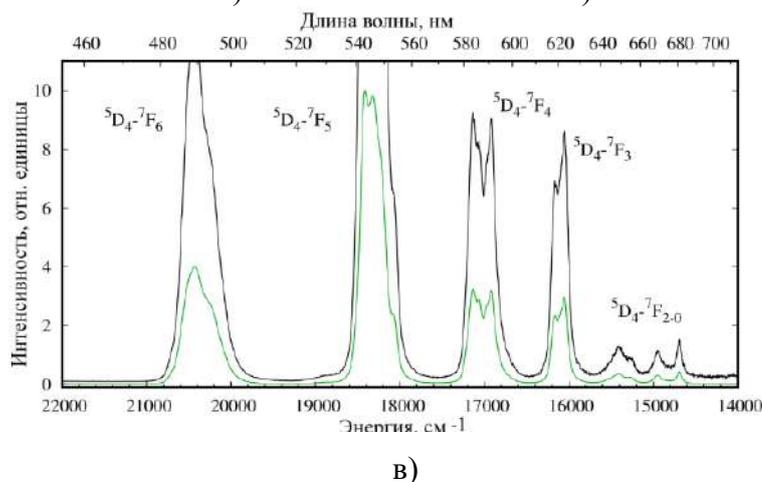
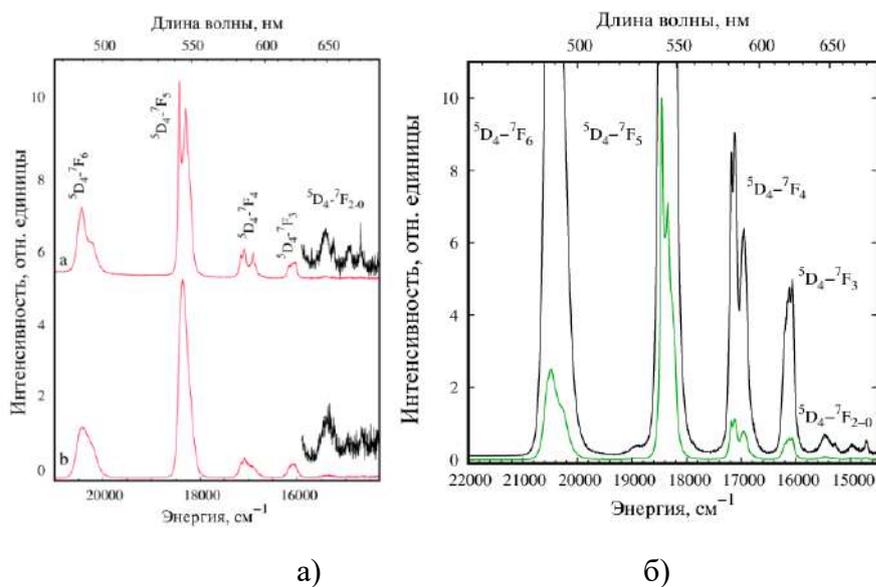
**Рисунок 46** - Сравнение структур **14.2** (серый) и **17.2** (оранжевый) (атомы в комплексе **17.2** показаны шарами). Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

Были изучены люминесцентные свойства для комплексов  $[\text{EuCd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_7] \cdot 3\text{EtOH}$  (**6.2**),  $[\text{TbCd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})_3(\text{dtbbnz})_7] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$  (**7.2**),  $[\text{LnCd}_2(\text{py})_4(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)] \cdot 1.5\text{MeCN}$  (**9.2Eu**, **9.2Tb**),  $[\text{LnCd}_2(2,4\text{-lut})_4(\text{dtbbnz})_7]$  (**11.2Eu**, **11.2Tb**),  $[\text{EuCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**15.2**),  $[\text{TbCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7] \cdot \text{Solv}$  (**16.2**),  $[\text{TbCd}_2(\text{phen})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)] \cdot \text{MeCN}$  (**18.2**). На Рисунке 47 представлены спектры люминесценции комплексов **6.2**, **9.2**, **15.2** с характерными полосами электронных переходов  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $J = 0-4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Для комплекса **11.2** на длине волны 537 нм находится слабая полоса  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  перехода, что свидетельствует о неполной внутренней конверсии  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ .

Спектры люминесценции комплексов **7.2**, **9.2Tb**, **11.2Tb**, **16.2**, **18.2** представлены на рисунке 48. Интенсивные полосы относятся к  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $J = 6-3$  переходам. Полосы  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $J = 2-0$  имеют ожидаемо низкую интенсивность.



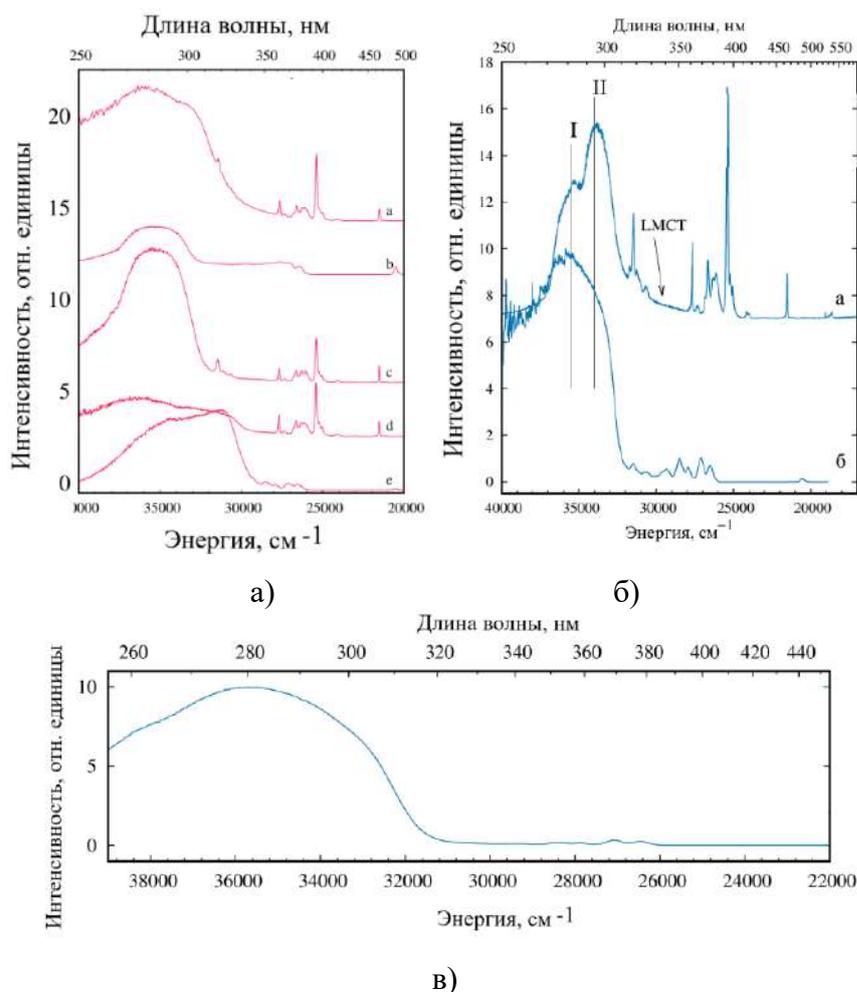
**Рисунок 47(а)** -Спектры люминесценции комплексов **6.2Eu(а)**, **9.2Eu(б)**, **16.2(с)** при  $\lambda_{ex} = 380$  нм и  $T=300$  К; **(б)** и комплекса **11.2Eu** при  $\lambda_{ex} = 300$  нм и  $T=300$  К.



**Рисунок 48(а)** -Спектры люминесценции комплексов **7.2Tb(а)**, **16.2Tb(б)** при  $\lambda_{ex} = 380$  нм и  $T=300$  К; **(б)** комплекса **11.2Tb** при  $\lambda_{ex} = 380$  нм и  $T=300$  К; **(в)** комплекса **18.2Tb** при  $\lambda_{ex} = 280$  нм и  $T=300$  К.

Спектры оптического возбуждения, изображённые на рисунке 49, регистрировали при комнатной температуре. Они содержат как узкие полосы f-f переходов ионов лантанидов, так и широкие полосы, связанные с поглощением лигандов. На рисунке 49(а) резкие линии возбуждения соответствуют f-f-переходам лантанидов. Широкие УФ-полосы относятся к возбуждению лиганда и отличаются по форме и интенсивности, что объясняется различными механизмами возбуждения. Судя по широкой полосе с максимумом при  $35000\text{ см}^{-1}$ , лиганд dtbbnz участвует в возбуждении металлоцентрированной люминесценции **6.2**, **7.2** и **9.2**. Полосы n,  $\pi$ - $\pi^*$ -перехода при  $36300\text{ см}^{-1}$  и S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> одна при  $30300\text{ см}^{-1}$  лиганда 2,2'-bpy [179] наблюдаются в спектрах возбуждения **15.2** и **16.2**. На Рисунке 49(б) широкополосное возбуждение представлено двумя близкорасположенными полосами I и II с максимумами на длинах волн 280 и 295 нм соответственно, которые вероятно относятся к переходам S<sub>0</sub>→S<sub>1</sub> лигандов 2,4-lut и dtbbnz. Интенсивность полос прямого f-f возбуждения иона тербия гораздо слабее интенсивности лигандного возбуждения, что свидетельствует об эффективной сенсбилизации возбуждения иона лантанида в комплексе **11.2Tb** через d-блок. Антенный эффект в комплексе **11.2Eu** выражен значительно слабее, судя по интенсивностям f-f и лигандных переходов, что вызвано большой разницей  $\Delta E$  между энергиями триплетного уровня лигандов и возбуждённым состоянием <sup>5</sup>D<sub>0</sub> иона европия. Согласно эмпирическому правилу для эффективного переноса энергии от лиганда к ионам европия и тербия значения  $\Delta E$  должны находиться в диапазонах 2000-2500 и 2000-4000  $\text{см}^{-1}$  соответственно [132, 180]. В исследуемых комплексах значения  $\Delta E$  превышают 6000  $\text{см}^{-1}$  для **11.2Tb** и 9000  $\text{см}^{-1}$  для **11.2Eu**, то есть для комплекса европия значительно больше оптимального [160]. В результате квантовый выход люминесценции комплекса **11.2Eu** (10%) значительно ниже, чем у **11.2Tb** (24%).

Тербий(III)-содержащий комплекс **18.2Tb** демонстрирует выраженный антенный эффект. Широкополосное возбуждение **18.2Tb** возможно до 310 нм с максимумом при 280 нм, соответствующему уровню S<sub>1</sub> аниона dtbbnz. Спектр люминесценции комплекса **18.2Tb** содержит слабые широкополосные переходы, вызванные переносом заряда с лиганда на лиганд (LLCT) в d-блоке (рисунок 49).



**Рисунок 49** – (а) Спектры оптического возбуждения комплексов **6.2Eu** (а,  $\lambda_{em}$ = 615 nm), **7.2Tb** (b,  $\lambda_{em}$ = 545 nm), **11.2Eu** (c,  $\lambda_{em}$ = 615 nm), **15.2** (d,  $\lambda_{em}$ = 615 nm), **16.2** (e,  $\lambda_{em}$ = 545 nm) (б) комплексов **11.2Eu** (а,  $\lambda_{em}$  = 615 nm) и **11.2Tb** (б,  $\lambda_{em}$  = 545 nm) и (в) комплекса **18.2** ( $\lambda_{em}$ = 545 nm) при T=300 K.

Большое время жизни люминесценции  $\tau_{obs}$  возбужденных состояний ионов лантанидов при T=300 K в комплексах **6.2**, **7.2**, **11.2**, **15.2**, **16.2**, **18.2** обусловлено отсутствием высокочастотных осциллирующих связей во внутренней координационной сфере ионов лантаноидов (таблица 12), которые приводят к тушению люминесценции.

**Таблица 12** - Значения времен жизни ( $\tau$ ), внутренние ( $Q_{Ln}^{Ln}$ ) и общие ( $Q_L^{Ln}$ ) квантовые выходы комплексов **6.2Eu**, **7.2Tb**, **9.2Tb**, **11.2**, **15.2**, **16.2**, **18.2**.

Комплекс	$\tau_{obs}$ , ms	$Q_{Ln}^{Ln}$ , %	$Q_L^{Ln}$ , %
<b>6.2Eu</b>	1.31	56	2.5
<b>7.2Tb</b>	1.21	–	–
<b>9.2Tb</b>	1.76	26*	–
<b>11.2Eu</b>	–	–	10
<b>11.2Tb</b>	–	–	24
<b>15.2</b>	1.36	60	14
<b>16.2</b>	1.59	–	14.5
<b>18.2</b>	1.63	–	13

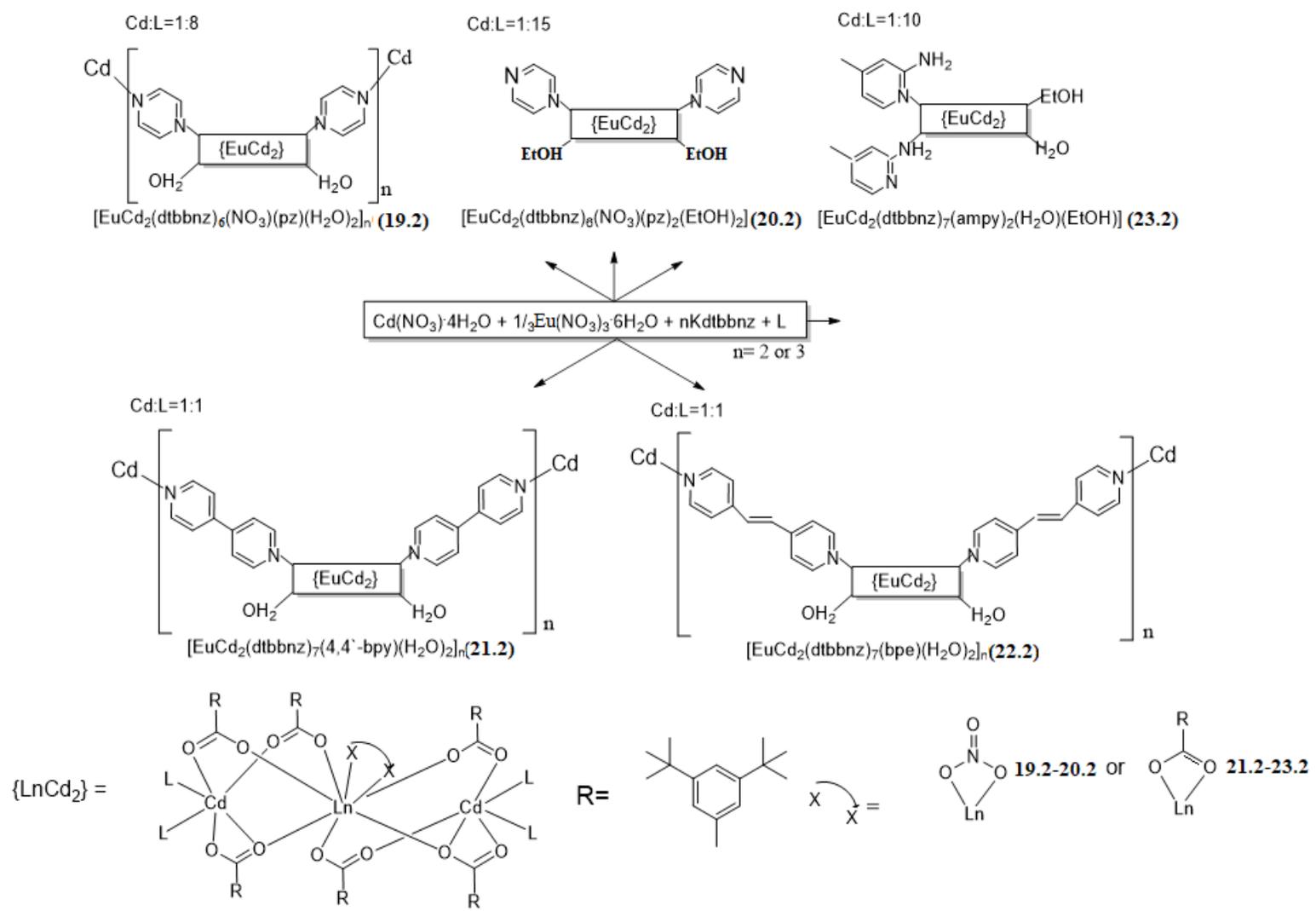
Интересно отметить, что удаление из координационной сферы ионов кадмия молекул воды или этанола способствует увеличению квантового выхода с 2.5 до 14 процентов. Замещение 2,2'-bpy на phen или две молекулы 2,4-lut в составе комплекса  $[\text{TbCd}_2(\text{phen})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]$  уже незначительно сказывается на значении квантового выхода.

### 3.2.3 Гетерометаллические $\{\text{LnCd}_2\}$ координационные полимеры с анионами 3,5-дипрот-бутилбензойной кислоты и мостиковыми лигандами

Исследована возможность замещения молекул растворителей в трехъядерных фрагментах  $\{\text{CdLnCd}\}$  на молекулы мостиковых *N*-донорных лигандов. Способность атома кадмия, входящего в состав гетерометаллических металлоостовов  $\{\text{LnCd}_2(\text{dtbbnz})_7\}$  и  $\{\text{LnCd}_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)\}$  координировать две молекулы монодентатного лиганда позволяла ожидать образования как минимум 2D координационных полимеров при использовании мостиковых лигандов. Примеры связывания гетерометаллических фрагментов в координационные полимеры были описаны ранее для соединений 3d металлов [13-15]. Данное предположение было проверено в реакциях с пиразином(pz), 4,4'-дипиридиллом(4,4'-bpy), 1,2-ди-(2-пиридил)этиленом (bpe), 4-метил-2-аминопиридином (ampy).

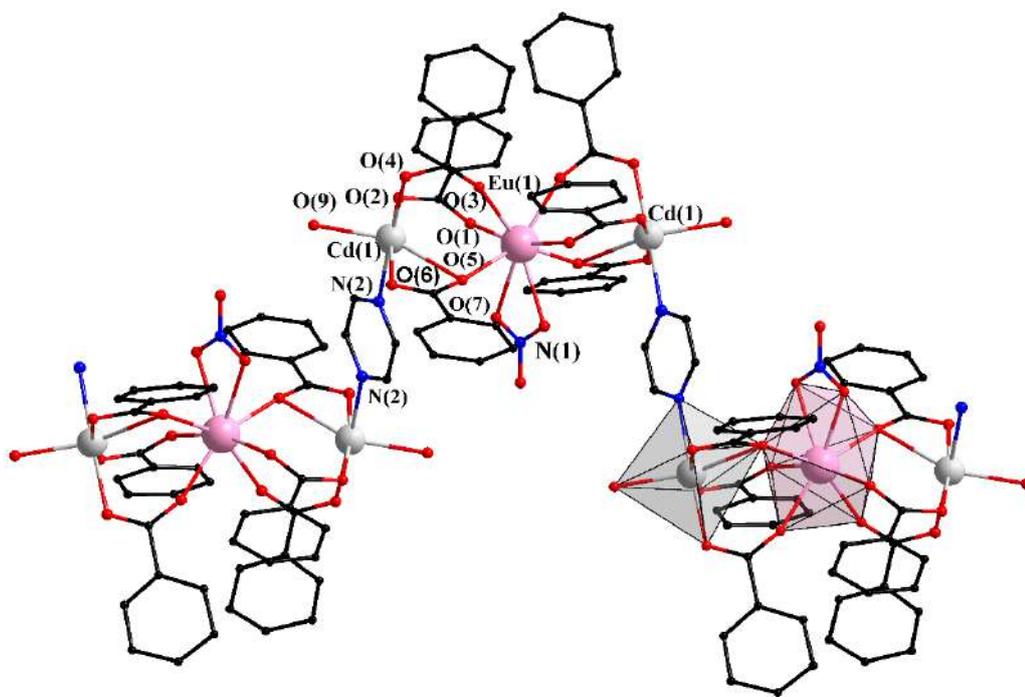
При взаимодействии  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с Kdtbbnz и мостиковыми *N*-донорными лигандами в зависимости от соотношения Cd:L или природы лиганда кристаллизуются гетерометаллические молекулярные и полимерные комплексы:  $[\text{EuCd}_2(\text{pz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]_n$  (19.2),  $[\text{EuCd}_2(\text{pz})_2(\text{EtOH})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)]$  (20.2),  $[\text{EuCd}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  (21.2),  $[\text{EuCd}_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  (22.2),  $[\text{EuCd}_2(\text{ampy})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7]$  (23.2) (Схема 4). Использование стехиометрического количества пиразина в качестве мостикового лиганда приводит к выделению описанного выше молекулярного комплекса  $[\text{EuCd}_2(\text{MeCN})_2(\text{THF})_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)] \cdot 2\text{EtOH}$  (8.2) с координированными к атому кадмия молекулами растворителя.

Особенностью синтеза координационных полимеров, рассмотренных в данной работе, является необходимость использования значительного избытка пиразина для его координации к атому Cd в связи с конкуренцией молекул координирующих растворителей (EtOH, MeCN, THF и H<sub>2</sub>O).



**Схема 4 - Синтез комплексов 19.2-23.2.**

В условиях, аналогичных синтезу **8.2**, использование восьмикратного избытка *prz* позволяет заместить половину молекул растворителей в трехъядерном  $\{LnCd_2\}$  фрагменте и приводит к кристаллизации 1D-полимера  $[EuCd_2(prz)(H_2O)_2(dtbbnz)_6(NO_3)]_n$  (**19.2**, рисунок 50, схема 4), где молекулы пиразина связывают трехъядерные фрагменты в зигзагообразные цепи (угол Eu1-Eu1-Eu1 между атомами металлов трех соседних  $\{EuCd_2\}$  фрагментов цепи составляет  $112.93^\circ$ ). Строение centrosymmetric трехъядерного металлоостова  $\{CdLnCd\}$  в **19.2** идентично комплексам **6.2-18.2**. Каждый атом Cd достраивает свое окружение до искаженного октаэдра координацией атома O молекулы воды и атома N молекулы пиразина ( $CdNO_5$ ). Геометрия координационного полиэдра Eu соответствует додекаэдру с треугольными гранями ( $EuO_8$ ). В кристалле цепи изолированы друг от друга вследствие присутствия объемных *трет*-бутильных заместителей. Основные длины связей и углы для **19.2** представлены в таблице 13.



**Рисунок 50** -Фрагмент полимерной цепи комплекса **19.2** (*трет*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны).

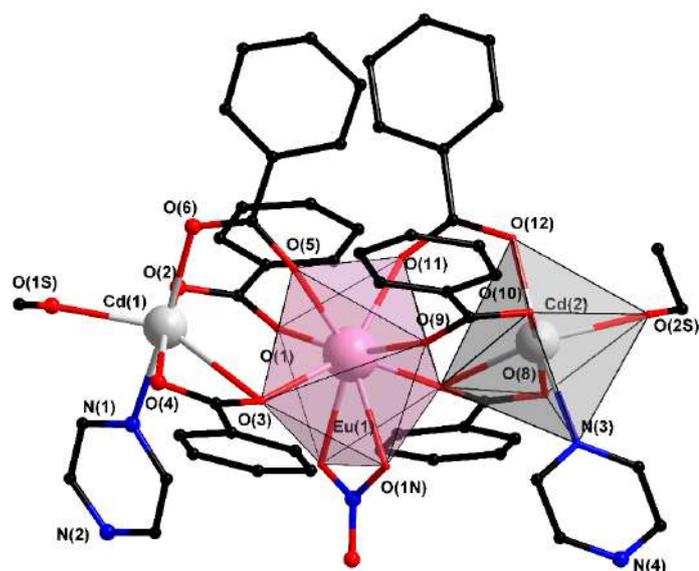
В соединении **19.2** у каждого атома кадмия сохранилась координированная молекула воды, тогда как полное замещение их на молекулы мостиковых лигандов, вероятно, позволило бы получать координационные полимеры более высокой размерности. Увеличение избытка мостикового лиганда может способствовать решению такой задачи, однако это может, с другой стороны, обеспечить монодентатную координацию пиразина [181, 182]. Для проверки этой возможности реакцию, аналогичную получению **19.2**, вводили 15-ти кратный избыток *prz* и осуществляли кристаллизацию при  $T=70^\circ C$  в закрытой

виале. В этих условиях происходит координация второй молекулы pz к гетерометаллическому фрагменту {EuCd<sub>2</sub>}, но не за счет замещения координированных молекул воды, а вследствие разрушения полимерной структуры. В результате формируется молекулярный комплекс [EuCd<sub>2</sub>(pz)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(dtbbnz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)] (**20.2**, схема 4, рисунок 51(a)), в котором молекулы pz координированы только одним атомом азота. Не участвующий в координации к атому металла атом N пиразина участвует в межмолекулярном водородном связывании с атомом Н молекулы спирта соседнего {EuCd<sub>2</sub>} молекулярного фрагмента (N...H-O 2.696 и 2.722 Å, угол N-НО 179.94 и 179.88 соответственно). Таким образом, каждая молекула комплекса образует четыре Н-связи с четырьмя соседними {EuCd<sub>2</sub>} молекулами, что приводит к формированию супрамолекулярного слоя (рисунок 51(б)). Каждый атом кадмия достраивает свое окружение до искаженного октаэдрического за счет координации атома О молекулы EtOH и N молекулы pz (CdNO<sub>5</sub>). Координационный полиэдр Eu имеет геометрию додекаэдра с треугольными гранями (EuO<sub>8</sub>). Основные длины связей и углы комплекса **20.2** представлены в таблице 13.

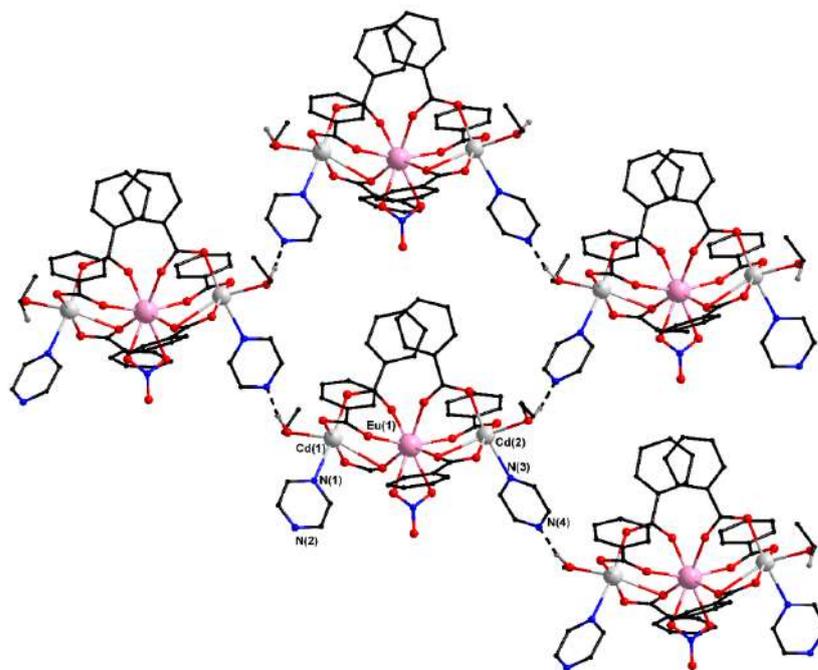
Другим возможным путем решения задачи получения 2D полимеров является проведение синтеза в среде некоординирующего растворителя. Однако синтез в среде алканов приводил к образованию аморфных нерастворимых продуктов, а использование ароматических углеводородов – к выделению смолоподобных продуктов. В качестве одной из причин трудности удаления координированных молекул этанола или воды можно предположить возникновение стерических затруднений при координации второй молекулы мостикового N-донорного лиганда к атому кадмия.

**Таблица 13** - Основные длины связей и углы для комплексов **19.2** и **20.2**.

Связь	d/Å	
	<b>19.2</b>	<b>20.2</b>
Cd-O (dtbbnz)	2.249(8)- 2.649(7)	2.229(5)- 2.780(6)
Cd-O (solv)	2.306(7)	2.320(5) - 2.331(7)
Cd-N (L)	2.347(7)	2.360(7)-2.377(7)
Eu-O (dtbbnz)	2.273(8)-2.354(8)	2.280(7)-2.354(6)
Eu-O (NO <sub>3</sub> )	2.561(7)	2.482(6), 2.495(6)
Cd...Eu	3.786	3.748(7), 3.751(7)
Угол	ω/град	
Cd-Eu-Cd	173.593	167.69(2)°



a)



б)

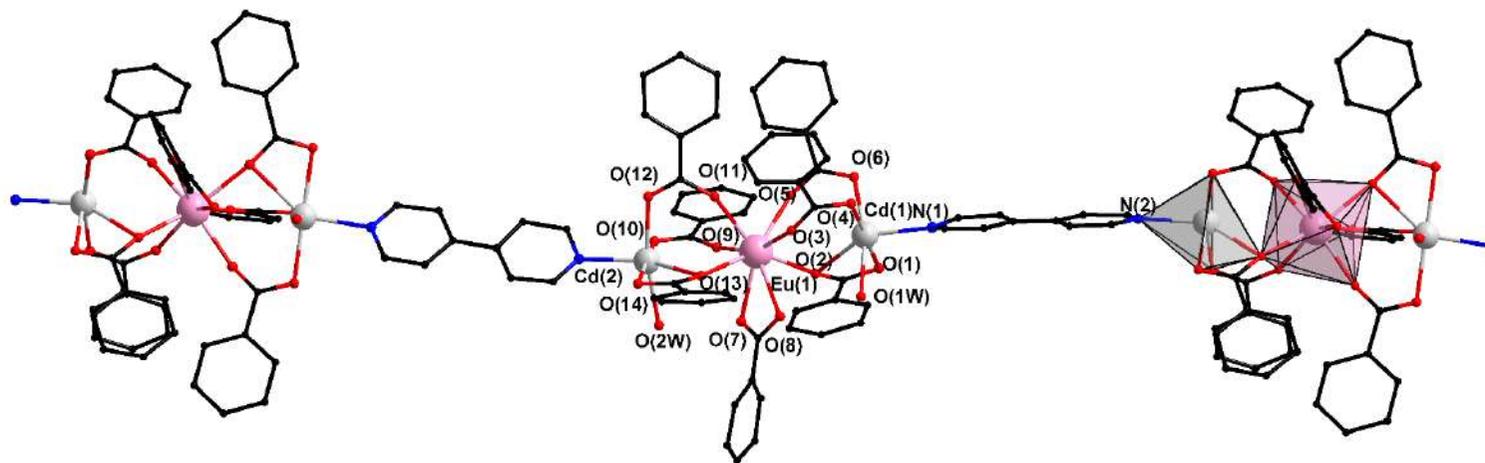
**Рисунок 51** - Структура молекулы (а) и фрагмент упаковки комплекса **20.2** (*трет*-бутильные заместители не показаны. На рисунке б показаны только атомы водорода участвующие в водородном связывании).

При использовании более протяженного 4,4'-дипиридила или 1,2-бис(2-пиридил)этилена в реакции с 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатом кадмия(II) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатом европия(III) (Cd:Eu:L = 3:1:6) были получены цепочечные полимеры  $[\text{EuCd}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  (**21.2**, схема 4, рисунок 52(a)),  $[\text{EuCd}_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  (**22.2**, схема 4, рисунок 52(б)), в структуре которых образуется линейная полимерная цепь, состоящая из трехъядерных  $\{\text{EuCd}_2(\text{dtbbnz})_7\}$  фрагментов,

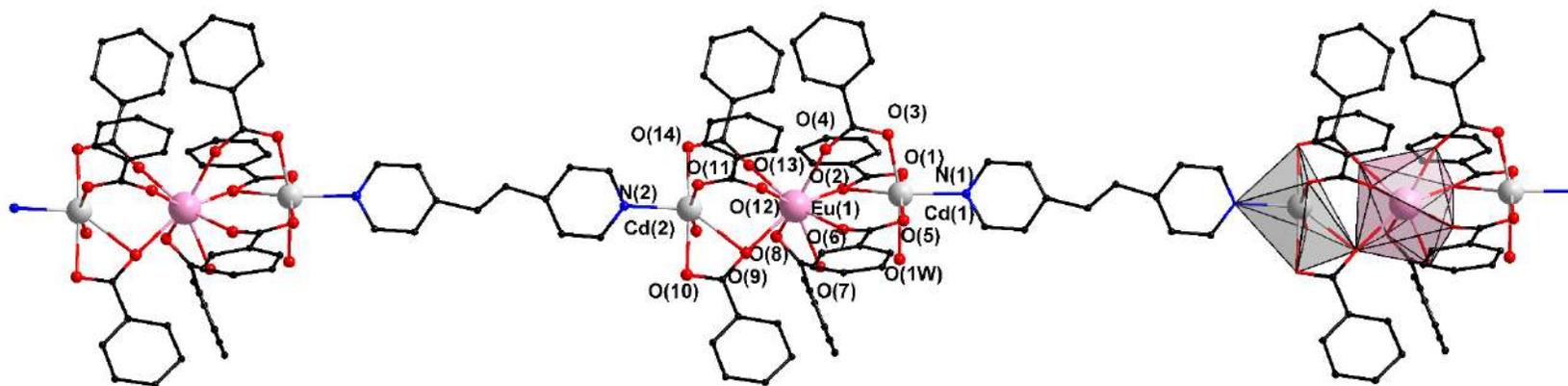
соединённых между собой молекулами 4,4'-bpy или bpe. Атомы кадмия координируют по одному атому О молекулы H<sub>2</sub>O и одному атому N мостикового лиганда, достраивая свое окружение до октаэдрического (CdO<sub>5</sub>N). В упаковке комплекса **21.2** трансляция органического мономерного фрагмента по цепи осуществляется с его поворотом относительно условной оси, вдоль которой вытянута цепь на угол равный 46.6(3)°. По-видимому, образование линейной цепи, в отличие от соединения **19.2**, связано с использованием более длинного мостикового лиганда. Координационное окружение Eu соответствует додекаэдру с треугольными гранями (EuO<sub>8</sub>). Атомы водорода координированных молекул воды участвуют в внутримолекулярном водородном связывании с атомами кислорода координированных карбоксильных групп (O-H...O 2.64, 2.74 Å угол O-H-O составляет 134°, 172 для **21.2** и O-H...O 2.775, 2.801 Å, угол O-H...O составляет 161, 163 для **22.2**) Попытки заместить координированные молекулы H<sub>2</sub>O на мостиковый лиганд путем введения в реакционную смесь избытка N-донора с целью получения полимеров более высокой размерности пока не привели к успеху. Однако можно отметить образование малорастворимых продуктов, элементный анализ которых показывал большее содержание азота, по сравнению с **21.2**, что может свидетельствовать о том, что в принципе такое возможно. Основные длины связей и углы для **21.2** и **22.2** представлены в таблице 14.

Ранее был синтезирован близкий по составу и строению комплекс {LnZn<sub>2</sub>} [EuZn<sub>2</sub>(4,4'-bpy)(dtbbnz)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>], в структуре которого, в отличие от соединения **21.2** трехъядерные {LnZn<sub>2</sub>} фрагменты связаны в зигзагообразные цепи и каждый атом переходного металла координирует только одну молекулу N-донорного лиганда [160, 173]. Также описан пример 1D полимерного комплекса α-метилакриловой кислоты [Tb<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(RCOO)<sub>10</sub>(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, где тетраядерные {Ln<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>} фрагменты связаны мостиковыми молекулами 4,4'-bpy в полимерную цепь [183].

Известно, что лиганд bpe широко используется как линейный фрагмент в реакции фотодимеризации [184] (оптимальное расстояние между этиленовыми фрагментами этого лиганда для такой реакции должно составлять не более 4.2 Å («Правило Шмидта»)[185]. Такие реакции могут проводиться для получения аддуктов сокристаллизации bpe и C=C-содержащих молекул [185], а также синтеза координационных полимеров с близко расположенными в кристаллической решетке C=C-фрагментами [186, 187]. Анализ расстояния между этиленовыми фрагментами в кристаллической решетке **22.2** показывал, что осуществить твердофазную реакцию фотодимеризации невозможно из-за большого расстояния между этиленовыми фрагментами составляющего около 16 Å.



a)



б)

Рисунок 52 -. Фрагмент полимерной цепи комплексов 21.2(а) и 22.2(б) (*трет*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны).

В литературе описаны примеры гетерометаллических координационных полимеров с молекулами 2-амино-5-метилпиридина(5-Meampy) в качестве мостикового лиганда  $[\text{Li}_2\text{Co}_2(5\text{-Meampy})_2(\text{piv})_6]_n$  (где piv – пивалат-анион) [188] и  $[\text{Na}_2\text{Ag}_{18}(5\text{-Meampy})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4(2\text{-Hstp})_4(2\text{-stp})_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]_n$  [189] (где 2-stp – анион 2-сульфотерефталевой кислоты).

При использовании трехкратного избытка 2-амино-4-метилпиридина (ampy) формируется молекулярный комплекс  $[\text{EuCd}_2(\text{ampy})_2(\text{EtOH})(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7]$  (**23.2**, схема 4, рисунок 53). Структура комплекса несимметрична: Cd(1) достраивает свое окружение до искаженного октаэдрического координацией двух атомов N молекул ampy ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ). Причем связывание одной из молекул N-донорного лиганда осуществляется посредством пиридинового атома N ( $\text{Cd-N } 2.294(4)\text{ \AA}$ ), а вторая молекула ampy координирована атомом N аминогруппы ( $\text{Cd-N } 2.389(4)\text{ \AA}$ ). Тогда как второй атом кадмия (Cd2) достраивает свое окружение до искаженного октаэдрического ( $\text{CdO}_6$ ) за счет координации атомов O молекул воды и этанола ( $\text{Cd-O } 2.270(5), 2.305(4)\text{ \AA}$ ). Атомы водорода аминогрупп двух координированных молекул ampy участвуют во внутримолекулярном водородном связывании с атомами кислорода карбоксильных групп ( $\text{N-H}\dots\text{O } 2.69\text{ \AA}, 2.87\text{ \AA}$  угол N-H-O составляет  $163^\circ, 167^\circ$  соответственно). Основные длины связей и углы для **23.2** представлены в таблице 14.

У одного из атомов кадмия в молекуле **23.2** сформировалось именно то координационное окружение, которое могло обеспечить образование координационного полимера: одна молекула 2-амино-4-метилпиридина была координирована пиридиновым атомом азота, вторая – первичной аминогруппой. Фактически был получен требуемый для ожидаемого координационного полимера состав –  $\{\text{EuCd}_2(\text{ampy})_2(\text{dtbbnz})_7\}$ , но второй атом кадмия в этом комплексе оказывается заблокирован координированными молекулами воды и этанола.

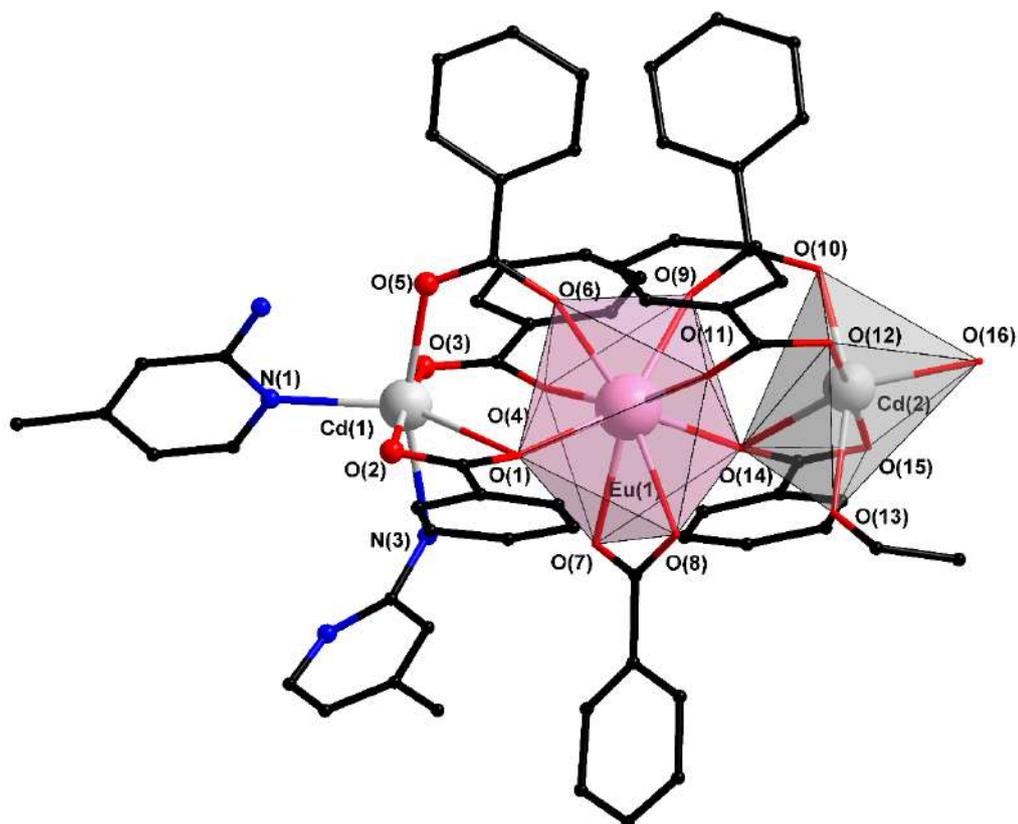
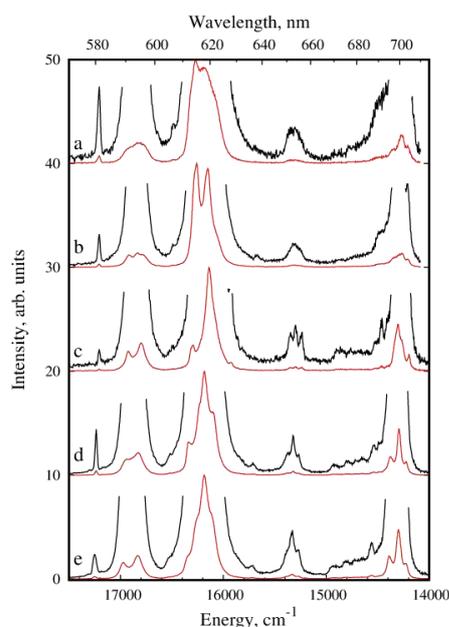


Рисунок 53 -. Структура комплекса **23.2** (*tert*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны).

Таблица 14 - Основные длины связей и углы для комплексов **21.2-23.2**.

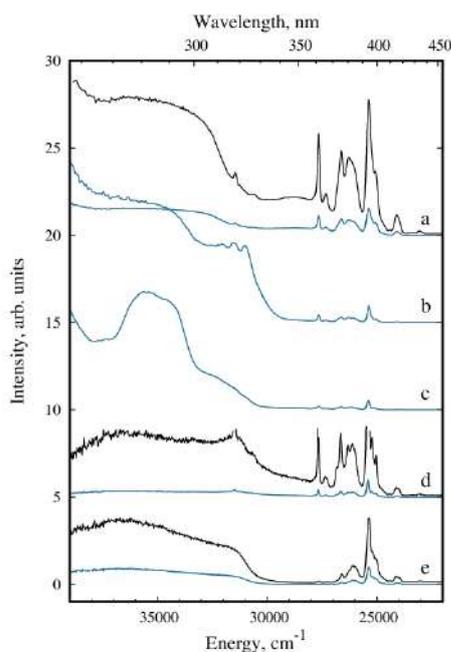
Связь	<i>d/Å</i>		
	<b>21.2</b>	<b>22.2</b>	<b>23.2</b>
Cd-O (dtbbnz)	2.203 (10) - 2.507(7)	2.236(4)– 2.256(4)	2.226(4)- 2.746(4)
Cd-O (solv)	2.268(9), 2.289(8)	2.346(5)-2.391(4)	2.270(5), 2.305(4)
Cd-N (L)	2.292(8), 2.296(9)	2.277(5)-2.286(5)	2.294(4), 2.389(4)
Eu-O (dtbbnz)	2.320(8)- 2.538(7)	2.316(4)-2.538(4)	2.310(3)-2.520(4)
Cd...Ln	3.6439(10)	3.665(5)	3.759(4), 3.789(4)
Угол	$\omega$ /град		
Cd-Ln-Cd	176.21(3)°	174.98°	174.07(2)°

На спектрах люминесценции соединений **8.2**, **19.2-22.2** присутствуют узкие полосы при 579, 584-595, 609-625, 645-658 и 685-705 нм, которые соответствуют электронным переходам между возбужденным состоянием  $^5D_0$  и  $^7F_J$ , ( $J = 0-4$ ) (рисунок 54). Соотношение интегральной интенсивности магнитного дипольного перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и интенсивности перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  соответствует 6,09, 7,24, 3,64, 5,08 и 4,90 для **8.2**, **19.2-22.2** соответственно, что указывает на отсутствие центра инверсии на атоме европия [190].



**Рисунок 54** - Спектры люминесценции для **8.2** (a), **19.2** (b), **20.2** (c), **21.2** (d) и **22.2** (e) при  $\lambda_{ex}=280$  nm и T=300 K.

Спектры возбуждения **8.2**, **19.2-22.2** представляют набор широких полос, обусловленных передачей энергии от d-блока на РЗЭ, а также узких линий f-f переходов, интенсивность которых сопоставима с поглощением органических лигандов, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации металлоцентрированной люминесценции окружением лиганда (рисунок 55). Интенсивная широкая полоса, с максимумом на 280 нм, связана с поглощением dtbbnz лиганда.



**Рисунок 55** - Спектры возбуждения для **8.2** (a), **19.2** (b), **20.2** (c), **21.2** (d) и **22.2** (e) при  $\lambda_{em}=615$  nm и T=300 K.

Наблюдаемые времена жизни **20.2** и **22.2** достаточно велики ( $> 2$  мс) и близки к значениям для свободных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в отсутствие тушителей. На уменьшение времени жизни люминесценции других соединений может влиять более короткое расстояние Eu-Eu. Безызлучательные процессы в **21.2** более выражены чем в **22.2**, несмотря на схожее координационное окружение ионов европия этих соединений. Поскольку лиганд *bpe* обеспечивает более длинный мостик между ионами лантанидов, чем *4,4'-bpy*, расстояния Eu-Eu увеличиваются, и тушение соседними ионами лантанидов оказывает меньшее влияние. Это приводит к увеличению собственного квантового выхода **22.2** почти до 100%. Это же причина, а также зигзагообразная 1D-цепь в **19.2** приводят к уменьшению расстояния между соседними ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и уменьшению времени жизни возбужденного состояния  $^5\text{D}_0$  до 0.85 мс.

Низкие значения общих квантовых выходов исследуемых соединений являются разумными, учитывая неэффективный перенос энергии от d-блока к ионам европия из-за большой энергетической “щели” между триплетными уровнями лигандов и возбужденным состоянием  $^5\text{D}_0$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  [132, 160]. Более того, широкая полоса при 320-500 нм на спектрах возбуждения указывает на неполный перенос энергии на ион  $\text{Eu}^{3+}$  из-за потерь на излучение d-блока.

**Таблица 15** - Излучательные ( $A_{\text{rad}}$ ) и безызлучательные ( $A_{\text{nrad}}$ ) скорости затухания, времена жизни ( $\tau$ ), внутренние ( $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ) и общие ( $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ) квантовые выходы, а так же эффективность сенсibilизации люминесценции ( $\eta_{\text{sens}}$ ) комплексов **8.2, 19.2-22.2**.

Комплекс	$A_{\text{rad}}, \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{s}^{-1}$	$\tau^{\text{obs}}, \text{ms}$	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}, \%$	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}, \%$	$\eta_{\text{sens}}, \%$
<b>8.2</b>	440	520	1.04±0.05	46	1±0.15	2
<b>19.2</b>	480	700	0.85±0.04	41	7±1.05	16
<b>20.2</b>	320	170	2.05±0.10	66	7±1.05	10
<b>21.2</b>	410	220	1.58±0.08	65	11±1.65	17
<b>22.2</b>	400	30	2.33±0.12	93	1±0.15	1

Наибольший квантовый выход был получен для полимера  $[\text{LnCd}_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dtbbnz})_7]_n$  и составил 11% , что сопоставимо с квантовым выходом для  $\text{EuCd}_2$  комплекса с молекулами *2,2'-bpy*  $[\text{EuCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7]\cdot\text{MeCN}\cdot 2\text{THF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**15.2**).

По результатам исследования комплексов с *dtbbnz* анионом обнаружена возможность введения в структуру гетерометаллических соединений  $\{\text{LnCd}_2\}$  мостиковых лигандов или лигандов со стерически нагруженными заместителями как с частичным, так и с полным замещением координированных молекул растворителя с сохранением геометрии трехъядерного металлоостова и координационных полиэдров металлов.

Большой избыток монодентатных *N*-донорных лигандов, необходимый для замещения координированных молекул растворителя свидетельствует об устойчивости и заметно большей инертности комплексов кадмия по сравнению с соединениями 3d-элементов. Получение продуктов с разным соотношением координированных молекул *N*-донорного лиганда и молекул растворителя, вероятно, позволяет говорить о ступенчатом характере реакции замещения лигандов. Кроме того, возможно образование необычных продуктов частичного замещения, перспективных для дальнейшего конструирования фотоактивных молекул, в том числе, для создания устойчивых разнолигандных комплексов, в составе которых могут сочетаться разные *N*-донорные лиганды.

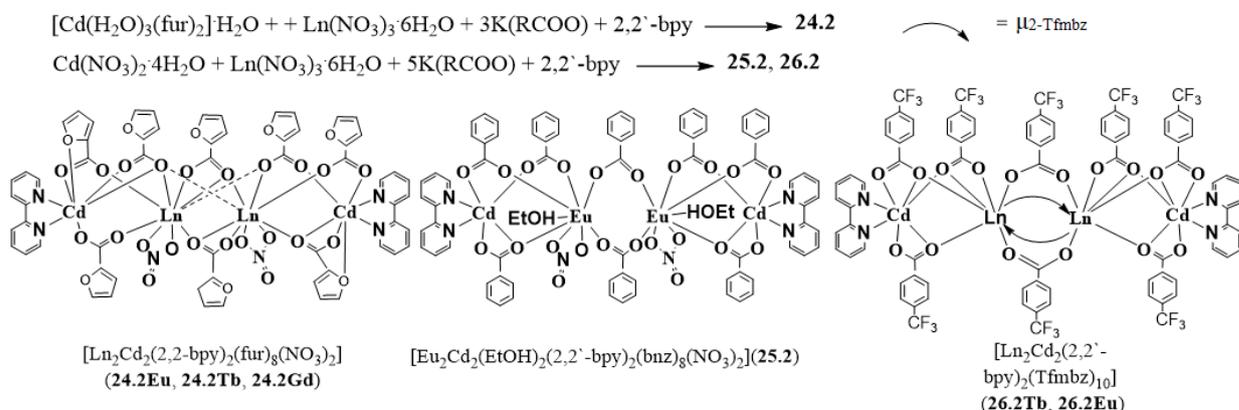
### 3.3. Гетерометаллические {LnCd} комплексы с анионами 2-фуранкарбоновой, бензойной, 4-трифторметилбензойной кислот

Рассмотренные в этой главе комплексы имеют в своем составе анионы монокарбоновых кислот, содержащие плоские ароматические заместители или, в случае 4-трифторметилбензоата, заместитель, значительно менее объемный по сравнению с *трет*-бутильным. Переход к более «компактным» ароматическим заместителям привел к образованию других типов металлоостовов и увеличил структурное разнообразие.

Попытки получения {LnCd} комплексов 2-фуранкарбоновой кислоты с монодентатными и мостиковыми лигандами не привели к желаемому результату. При взаимодействии фуранкарбоксилата Cd (**5.2**) и Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O с этилендиамином, 1,3-диаминопропаном, триэтиламином, или 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октаном формируются гомометаллические фуранкарбоксилаты РЗЭ с координированными молекулами растворителя {Ln<sub>2</sub>(fur)<sub>6</sub>(solv)<sub>x</sub>}, либо поликристаллические или аморфные осадки.

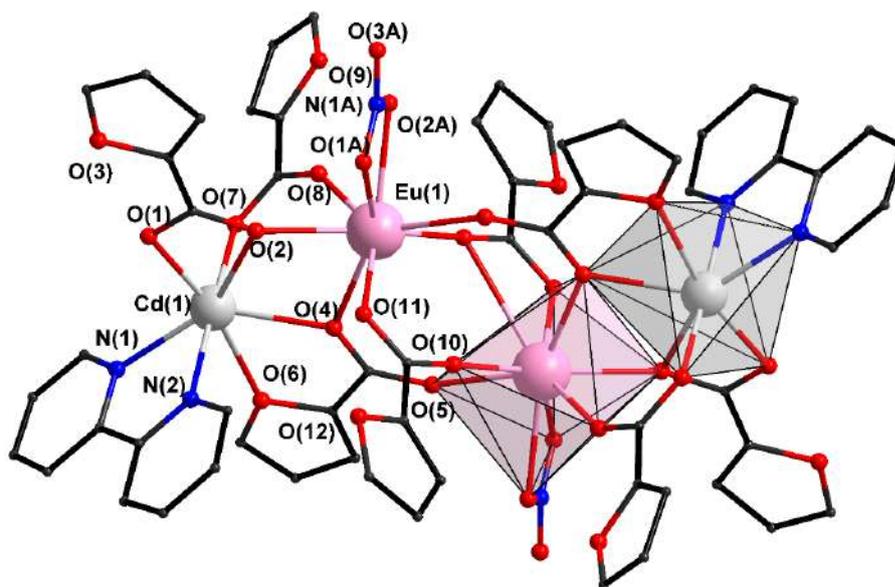
При взаимодействии [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(fur)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O с Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ln= Eu, Tb, Gd) и калиевой солью 2-фуранкарбоновой кислоты в присутствии 2,2'-дипиридила (Cd:Ln:Kfur:2,2'-bpy = 1:1:3:1) были получены кристаллы тетраядерного гетерометаллического соединения [Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(fur)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2MeCN (Ln(III)= Eu (**24.2Eu**), рисунок 56, схема 5, Tb (**24.2Tb**), Gd (**24.2Gd**)). При использовании Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, калиевых солей бензойной кислоты или ее замещенного аналога (4-трифторметилбензойной кислоты), в аналогичных условиях, формируются тетраядерные гетерометаллические комплексы [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(EtOH)<sub>2</sub>(bnz)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**25.2**, рисунок 58, схема 5)) и [Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2,2'-bpy)<sub>2</sub>(Tfmbz)<sub>10</sub>] (Ln(III)= Eu (**26.2Eu**), рисунок 59, Tb(**26.2Tb**), схема 5).

Комплексы **24.2—26.2** построены на основе тетрадерных  $\{Ln_2Cd_2\}$  фрагментов, в которых наблюдается различные типы координации карбоксилат-анионов в отличие от описанных выше dtbbnz комплексов, для которых характерны трехъядерные соединения.



**Схема 5** - Синтез комплексов **24.2-26.2**.

В структуре centrosymmetricного комплекса **24.2** концевые атомы Cd(II) связаны с атомами Eu(III) мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми анионами кислоты, образуя биядерные металлофрагменты. Атомы Eu(III) связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми карбоксилат-анионами и двумя атомами O двух  $\mu_3$ -анионов кислоты, формируя тетрадерный металлоостов. Каждый атом европия(III) достраивает свое окружение до девятивершинного полиэдра “muffin” ( $EuO_9$ ) за счет координации хелатного нитрат-аниона.

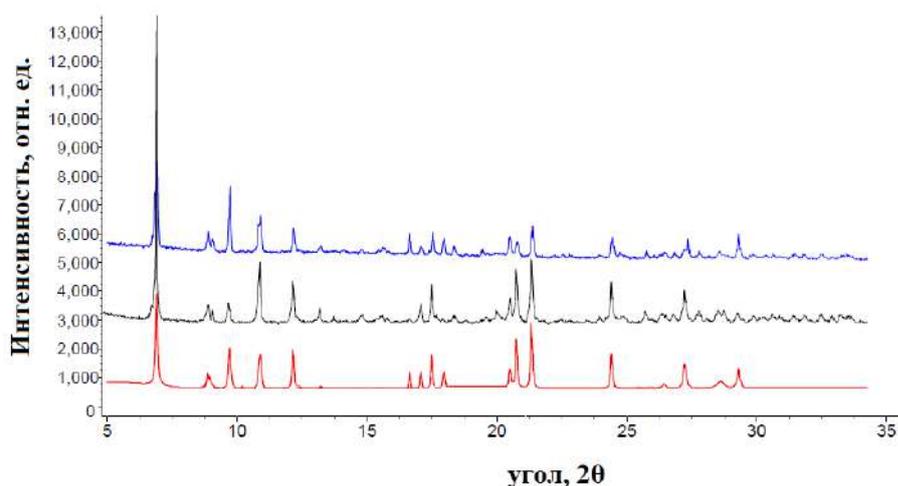


**Рисунок 56** - Строение молекулы комплекса **24.2** (атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

В структуре **24.2** наблюдается дополнительное взаимодействие между атомом кадмия(II) и атомом O фуранового кольца одного из fur анионов (Cd–O 2.576(4) Å). Каждый

атом Cd(II) достраивает свое окружение до пентагональной бипирамиды ( $\text{CdN}_2\text{O}_5$ ) за счет координации двух атомов N молекулы 2,2'-bpy. Основные длины связей и углы для **24.2** представлены в таблице 16.

Структура комплекса **24.2Eu** определена методом монокристалльного РСА. Данные РФА показали идентичность поликристаллических образцов **24.2Gd**, **24.2Tb** и полученных кристаллов **24.2Eu** (рисунок 57).



**Рисунок 57** - Сравнение расчетной для комплекса **26.2Eu** (красная) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца **26.2Tb** (синяя) и **26.2Gd** (черная).

В структуре тетрадерного centrosymmetric соединения **25.2** центральные атомы Ln связаны за счет координации двух мостиковых bnz анионов. Атомы Eu связаны с атомами Cd двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым bnz анионами (рисунок 58).

Каждый атом кадмия координирует молекулу 2,2'-bpy, достраивая свое окружение до искаженного октаэдра ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ). Каждый атом РЗЭ дополнительно координирует атом кислорода молекулы EtOH и хелатно связанный  $\text{NO}_3$  анион, достраивая окружение до двухшапочной тригональной призмы ( $\text{EuO}_8$ ). Основные длины связей и углы для **25.2** представлены в таблице 16.

В соединениях **26.2** РЗЭ связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми и двумя мостиковыми Tfmbz анионами (рисунок 59). Атомы Cd и Eu связаны тремя хелатно-мостиковыми или двумя хелатно-мостиковыми и одним мостиковым Tfmbz анионами. Атомы Cd координируют молекулу 2,2'-bpy, достраивая свое окружение до тригонально-призматического ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ) или искаженного пентагонально-бипирамидального ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ ). Координационное окружение атомов РЗЭ соответствует одношапочной квадратной антипризме ( $\text{EuO}_8$ ). Основные длины связей и углы для **26.2** представлены в таблице 16.

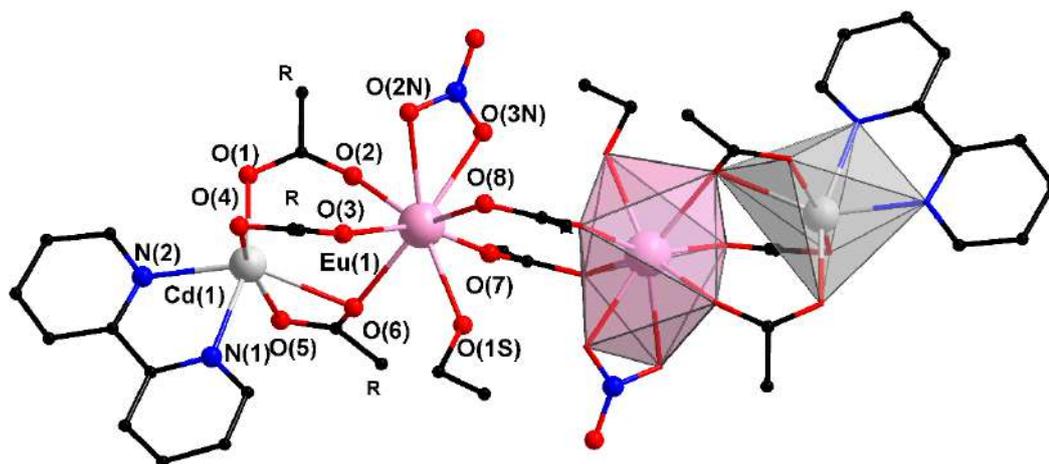
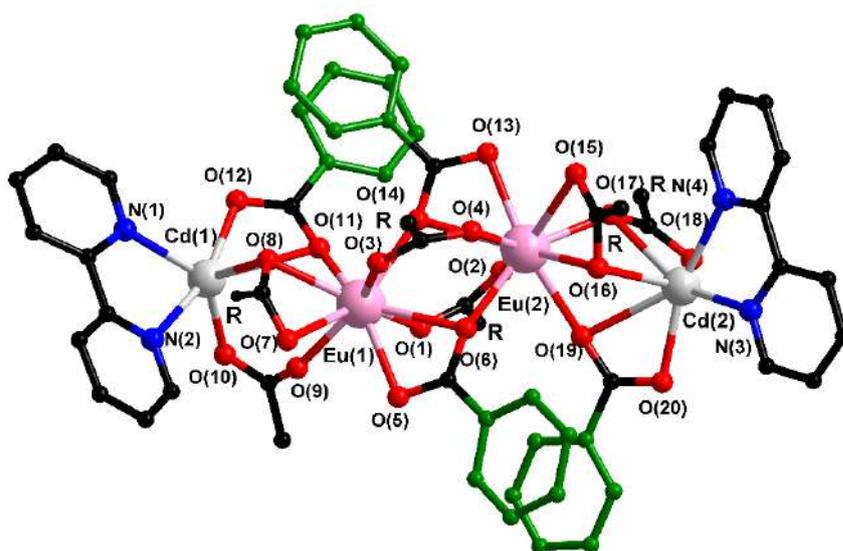
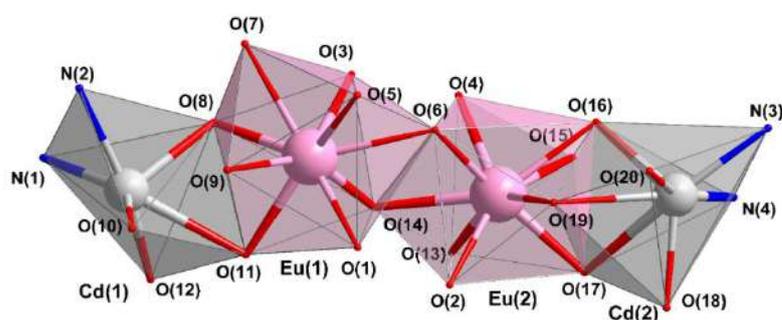


Рисунок 58 - Строение комплекса 25.2 (заместители при карбоксильной группе и атомы водорода не показаны).



а)



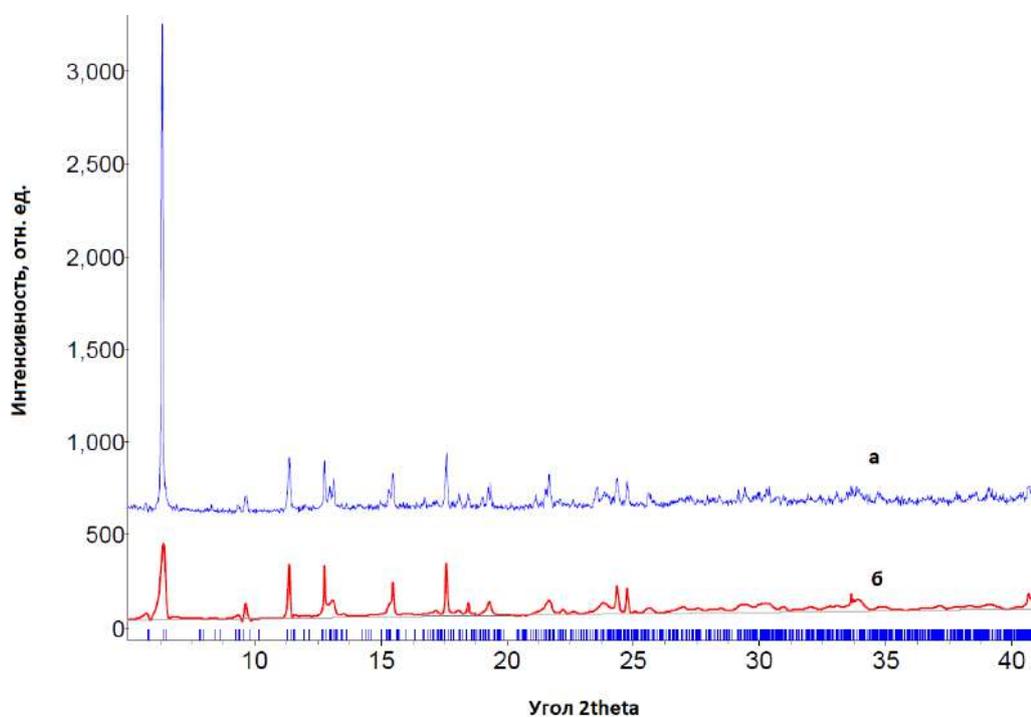
б)

Рисунок 59(а) - Строение молекулы 26.2 (зеленым цветом выделены ароматические заместители, участвующие в  $\pi$ - $\pi^*$  взаимодействиях), атомы водорода и трифторметильные заместители не показаны; (б) координационные полиэдры ионов Cd и Eu комплекса 26.2.

**Таблица 16** - Основные длины связей и углы для комплексов **24.2Eu**, **25.2**, **26.2Eu**.

Связь	$d/\text{Å}$		
	<b>24.2Eu</b>	<b>25.2</b>	<b>26.2Eu</b>
Cd-O (RCOO)	2.197(4)- 2.576(4)	2.209(2)-2.456(2)	2.229(6)–2.721(6)
Cd-N (L)	2.274(4), 2.332(4)	2.310(2), 2.331(3)	2.286(7)-2.387(9)
Ln-O (RCOO)	2.296(4)- 2.450(3)	2.242(2)-2.346(2)	2.318(7)–2.621(6)
Ln-O (NO <sub>3</sub> )	2.481(4), 2.514(4)	2.458(2)-2.540(3)	2.341(6)–2.582(5)
Ln-O (solv)	-	2.458(3)	-
Cd...Ln	3.801(6)	3.805(3)	3.673(7), 3.748(7)
Ln...Ln	4.236(6)	4.846(4)	3.962(7)
Угол, $\omega$ /град			
Cd-Ln-Ln	105.74(12)	156.01(7)	147.82(2)

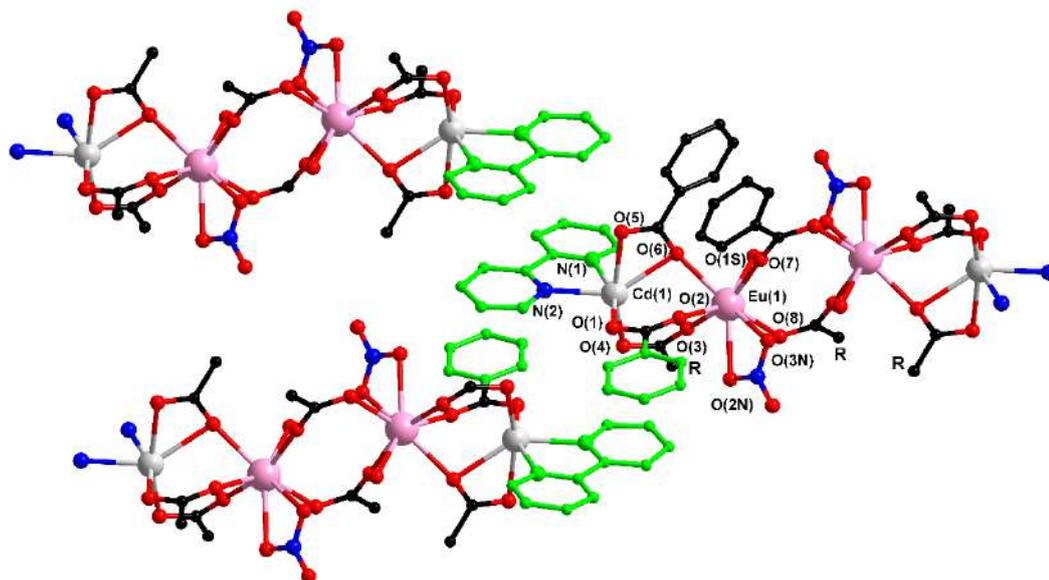
Данные РФА показали идентичность поликристаллического образца **26.2Tb** и полученных кристаллов **26.2Eu** (рисунок 60).



**Рисунок 60** - Сравнение расчетной для комплекса **26.2Eu** (красная, б) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца **26.2Tb** (синяя, а).

Кристаллическая упаковка синтезированных комплексов также зависит от строения анионов монокарбоновой кислоты. В кристалле **25.2** наблюдаются стекинг-взаимодействия между  $\pi$ -системами 2,2'-бру соседних молекул комплекса (кратчайшее расстояние между плоскостями лиганда, расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.30 Å, 3.72 Å, и  $0^\circ$  соответственно) (рисунок 61). Ароматические фрагменты 2,2'-бру участвуют также в межмолекулярных взаимодействиях с ароматическим циклом бензоатного аниона (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.64 Å и  $6^\circ$  соответственно).

Дополнительно наблюдаются стекинг-взаимодействия между бензоатными анионами двух соседних тетраэдерных молекул в кристалле **25.2** (кратчайшее расстояние между плоскостями лиганда, расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями составляют 3.40 Å; 3.83 Å и 0°).



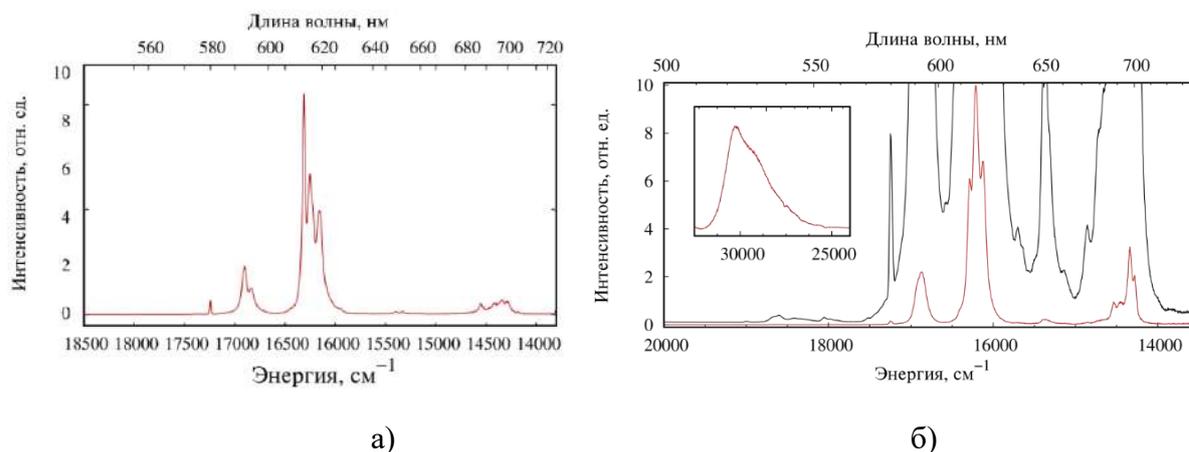
**Рисунок 61** - Фрагмент кристаллической упаковки соединения **25.2**. Зеленым цветом выделены ароматические фрагменты, участвующие в внутри- и межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиях (заместители при карбоксильной группе, не принимающие участие в стекинг-взаимодействиях, атомы водорода и сольватные молекулы не показаны).

Присутствие трифторметилзамещенной бензойной кислоты в **26.2** приводит к тому, что в кристаллической упаковке межмолекулярных взаимодействий не наблюдается и молекулы комплекса находятся изолированно, тогда как внутримолекулярный стекинг имеет место между двумя Tfmbz анионами (кратчайшее расстояние между плоскостями лиганда, расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями равны 3.53 Å, 3.72 Å, 4° и 3.44 Å, 3.83 Å и 6° соответственно) В случае же fur содержащего комплекса **24.2** ароматические фрагменты лигандов оказываются полностью изолированными – отсутствуют как меж-, так и внутримолекулярные стекинг-взаимодействия.

В литературе описано только несколько примеров тетраэдерных  $\{Ln_2Cd_2\}$ -комплексов с анионами ароматических монокарбоновых кислот, например,  $[Ln_2Cd_2(phen)_2(RCOO)_{10}]$  (Ln = Nb, Pr, Sm, RCOOH – 4-метилбензойная кислота) и  $[Cd_2Ho_2(phen)_2(RCOO)_{10}]$  [133], где RCOO – 4-хлорбензойная кислота). Тогда как тетраэдерных гетерометаллических комплексов 3d-металлов с РЗЭ описано достаточно большое количество: Zn [3, 16, 142], Co [191-194], Ni [195, 196], Mn [197].

$[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{fur})_8(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (**24.2**) и  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{Tfmbz})_{10}]$  (**26.2**). При возбуждении УФ излучением соединения **24.2Eu** и **26.2Eu** демонстрируют характерную для Eu(III) металл-центрированную люминесценцию. Полосы эмиссии при 580 нм, 594 нм, 617 нм, 653 нм, 694 нм (рисунок 62(а), **24.2Eu**) и 580 нм, 593 нм, 617 нм, 650 нм, 697 нм (рисунок 62(б), **26.2Eu**) могут быть отнесены к переходам из возбужденного состояния  $^5\text{D}_0$  в основное состояние  $^7\text{F}_J$  ( $J=0-4$ ) иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

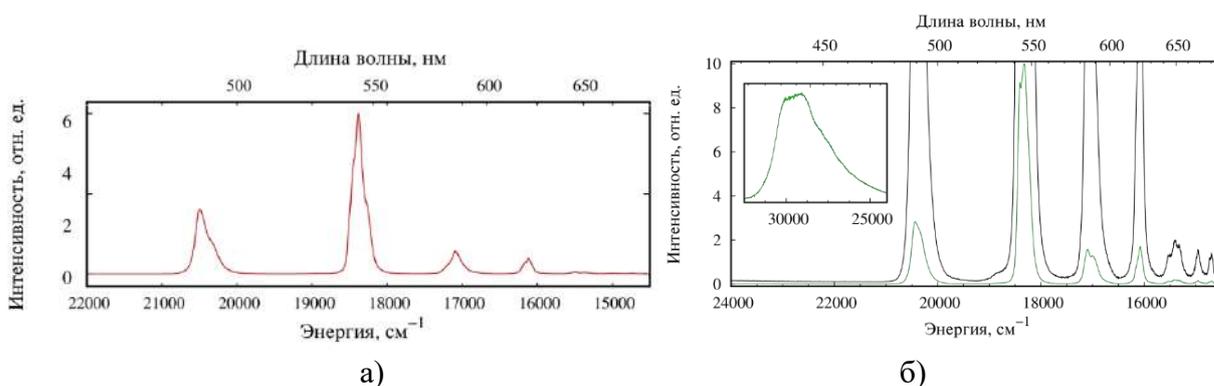
Набор слабых полос в диапазоне длин волн 520-560 нм на рисунке 62(б) относится к излучательным переходам с более высокого  $^5\text{D}_1$  возбужденного состояния иона  $\text{Eu}^{3+}$  комплекса **26.2Eu**. Синглет-синглетный переход  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  в спектре люминесценции **24.2Eu** представлен единственной симметричной полосой, что свидетельствует об одинаковом координационном окружении ионов европия (III) в молекуле.



**Рисунок 62** - Спектры эмиссии **24.2Eu** (а) и **26.2Eu**(б) полученные при комнатной температуре,  $\lambda_{\text{ex}}=330$  нм(а) или 280 нм(б). На вставке – фрагмент спектра с лиганд-центрированной люминесценцией.

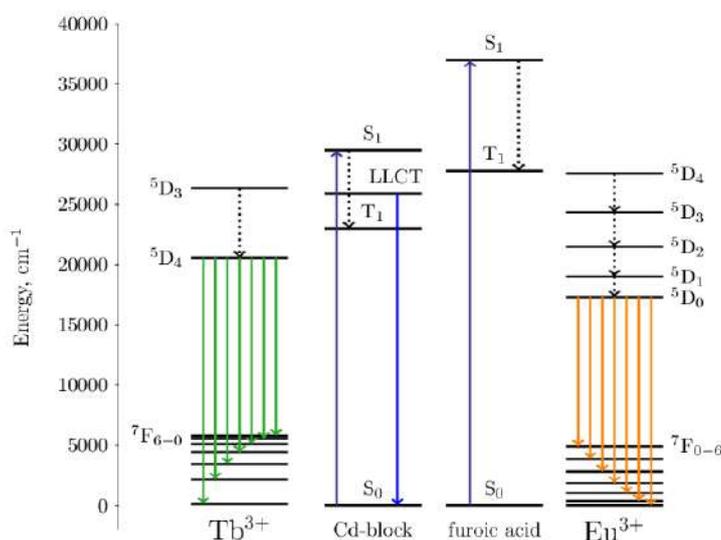
Отношение интегральной интенсивности дипольного перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  к магнитному дипольному переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  для **26.2Eu** составляет 5.54, что согласуется с отсутствием центра инверсии на ионе  $\text{Eu}^{3+}$ . [190]

Спектры эмиссии **24.2Tb** и **26.2Tb** (рисунок 63) представляют набор типичных линий при 488, 542, 585, 620 нм (**24.2Tb**) 490, 546, 585, 622 нм (**26.2Tb**), связанных с переходами  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=6-3$ )  $\text{Tb}^{3+}$ . Переходы  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=2-0$ ) очень слабые и почти незаметные.



**Рисунок 63** - Спектры люминесценции комплекса **24.2Tb** (а) и **26.2Tb**(б) при комнатной температуре,  $\lambda_{ex}$ = 330 нм(а) или 280 нм(б). На вставке – фрагмент спектра с лиганд-центрированной люминесценцией.

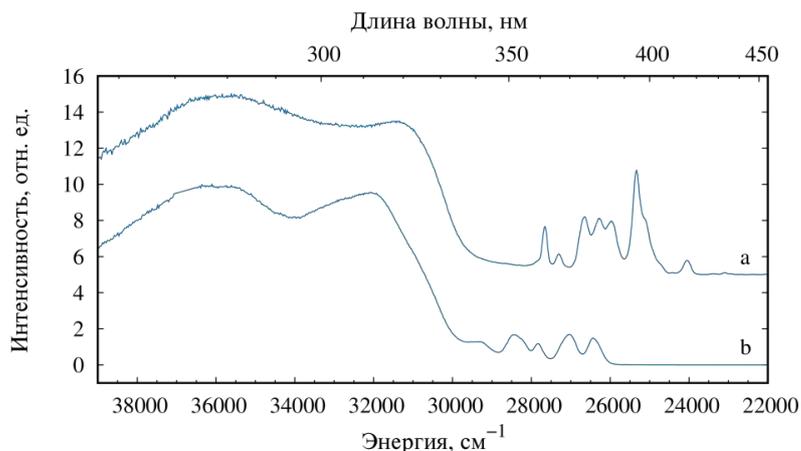
На рисунке 64 показана структура уровней энергии комплексов **24.2** и некоторых электронных переходов. Эффективный перенос энергии от 2-фуранкарбоновой кислоты к ионам лантанидов не возможен, поскольку энергия триплетного уровня  $n\pi\pi$  составляет  $29155 \text{ cm}^{-1}$  [198], что является слишком высоким значением для эффективного возбуждения большинства лантанидов [132, 180]. Тогда как введение d-блока в структуру комплекса способствует снижению энергии триплетного уровня  $\text{Cd}(2,2\text{-bpy})$ , которая была определена из спектра фосфоресценции комплекса **24.2Gd** и составляет  $22100 \text{ cm}^{-1}$ , что намного лучше подходит для эффективной сенсбилизации  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ (таблица 17).



**Рисунок 64** - Диаграмма энергетических уровней ионов лантанидов, d-блока и  $n\pi\pi$  в комплексах **24.2**.

Спектры оптического возбуждения люминесценции комплексов **26.2Eu** и **26.2Tb** приведены на рисунке 65. Широкие полосы, относящиеся к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходам лигандов, свидетельствуют о сенсбилизации люминесценции ионов лантанидов d-блоком. Узкие линии относятся к f-f поглощению соответствующих ионов лантанидов. Как следует из

представленных спектров, возбуждение ионов через лиганд в случае исследуемых комплексов более эффективно, чем прямое возбуждение  $\text{Ln}^{3+}$ , т.е. наблюдается ярко выраженный “антенный эффект”.



**Рисунок 65** - Спектры возбуждения люминесценции комплексов **26.2Eu** (а,  $\lambda_{\text{em}}=617$  нм) и **26.2Tb** (б,  $\lambda_{\text{em}}=545$  нм) при комнатной температуре.

Комплексы **26.2Eu** и **26.2Tb** демонстрируют невысокий квантовый выход люминесценции (13 и 7% соответственно). Внутренний квантовый выход комплекса **26.2Eu** равен 81%, что свидетельствует об эффективности процесса люминесценции иона европия (III) и отсутствии тушителей люминесценции в ближайшем окружении иона, например, высокочастотных осцилляторов O-H и C-H [199]. Следовательно, низкий абсолютный квантовый выход люминесценции связан с неэффективным переносом энергии от d-блока к центральному иону. На низкую эффективность передачи энергии также указывают широкие полосы в диапазоне длин волн 310-440 нм в спектрах люминесценции комплексов **26.2Eu** и **26.2Tb** (вставки на рисунке 62(б) и 63(б) соответственно), относящиеся к излучательным переходам d-блока в основное состояние.

**Таблица 17** - Времена жизни ( $\tau$ ), внутренние ( $Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ ) и общие ( $Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ ) квантовые выходы, а также эффективность сенсibilизации люминесценции ( $\eta_{\text{sens}}$ ) комплексов **24.2** и **26.2**.

Комплекс	$\tau$ , ms	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ , %	$Q_{\text{Ln}}^{\text{L}}$ , %	$\eta_{\text{sens}}$ , %
<b>24.2Eu</b>	1.34 <sup>a</sup>	61	46	75
<b>24.2Tb</b>	1.26 <sup>b</sup>	-	33	-
<b>26.2Eu</b>	-	81	13	14
<b>26.2Tb</b>	-	-	7	-

<sup>a</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 615$  nm; <sup>b</sup>  $\lambda_{\text{ex}} = 330$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 545$  nm

### 3.4. Гомометаллические комплексы Cd и Zn с анионами фторзамещенных бензойных кислот.

#### 3.4.1 Гомометаллические комплексы Cd и Zn с анионами пентафторбензойной и 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислот и N-донорными лигандами.

На данный момент комплексы переходных металлов с анионами пентафторбензойной кислоты представлены ограниченным кругом соединений. По данным КБСД (Nov. 2019 + 1upd) описано только 3 соединения Cd(II) [8, 200] и 3 соединения Zn(II) [200-203]. При этом следует отметить способность фторзамещенного ароматического фрагмента вступать в сильные стекинг-взаимодействия и C-H...F контакты, которые могут приводить к получению соединений с нетривиальным строением и свойствами. В литературе описан пример цепочечного полимера кадмия с 2,2'-bpy  $\{Cd(H_2O)(2,2\text{'-bpy})(pfbnz)_2\}_n$  [8], тогда как для комплексов Cd(II) с 2,2'-bpy и анионами монокарбоновых кислот, как было показано в литературном обзоре, более характерны молекулярные соединения [73-79]. Стабилизацию полимерной структуры  $\{Cd(H_2O)(2,2\text{'-bpy})(pfbnz)_2\}_n$  авторы связывают с внутримолекулярными водородными связями, C-H...F контактами и стекинг-взаимодействиями. Аналогичные меж- и внутримолекулярные взаимодействия наблюдались и в синтезированных нами комплексах.

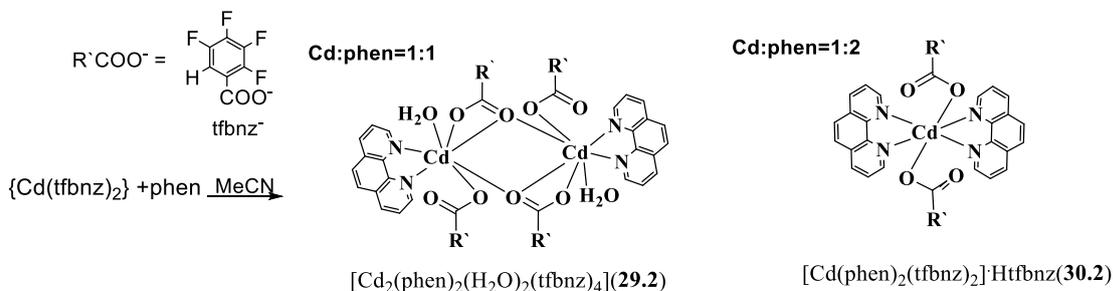
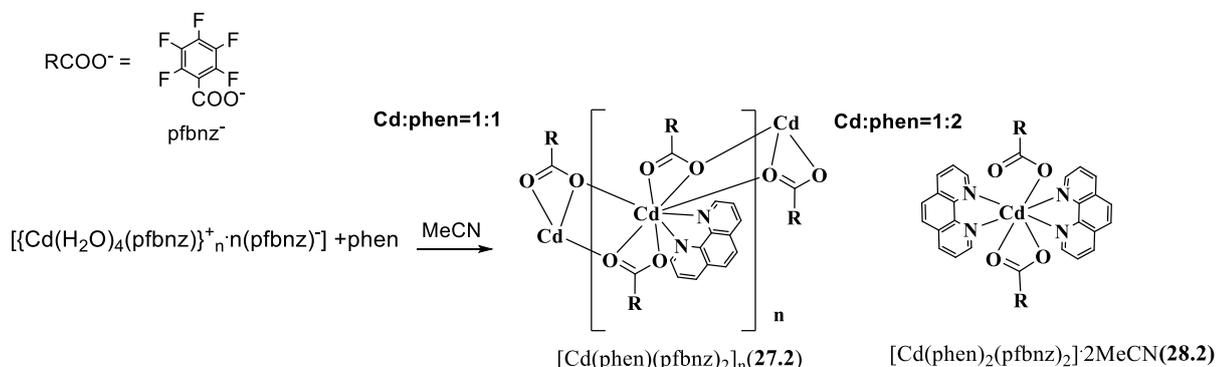
Мы использовали 1,10-фенантролин для увеличения вероятности формирования межмолекулярных взаимодействий в кристалле комплексов, поскольку отмечается большая тенденция его участия в стекинге, чем в случае 2,2'-дипиридила [3]

При взаимодействии пентафторбензоата кадмия **2.2** и phen (соотношение 2:1:1) формируется 1D полимерный комплекс  $[Cd(phen)(pfbnz)_2]_n$  (**27.2**, схема б, рисунок бб(а)), тогда как использование избытка phen (Cd:phen = 1:2) приводит к деструкции полимерной цепи и образованию мооядерного комплекса  $[Cd(phen)_2(pfbnz)_2] 2MeCN$  (**28.2**, схема б, рисунок бб(б)). В структуре полимерной цепи  $[Cd(phen)(pfbnz)_2]_n$  (**27.2**, рисунок бб(а)) каждый атом кадмия связан с соседними атомами металла двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами. Атом металла достраивает свое окружение до квадратной антипризмы за счет координации молекулы phen ( $CdO_6N_2$ ). Основные расстояния и углы представлены в таблице 18.

Показано, что использование 1,10-фенантролина (phen) приводит к получению более плотного полимера по сравнению с описанным в литературе  $[Cd(2,2\text{'-bpy})(H_2O)(pfbnz)_2]_n$  [8], где атомы металла в полимерной цепи связаны только одним мостиковым pfbnz анионом и расстояние между металлами составляет 5.079 Å против 4.008 Å в случае **27.2**.

В упаковке **27.2** наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов pfbnz и phen, что может свидетельствовать о наличии внутримолекулярных стекинг-взаимодействий (угол между плоскостями и расстояние между центрами взаимодействующих единиц составляет  $9^\circ$  и  $3.78 \text{ \AA}$  соответственно). Атомы водорода каждой молекулы phen участвуют в C-H...F контактах с атомами фтора pfbnz анионов трех соседних полимерных цепей (расстояние C-H...F и угол C-H-F лежат в диапазоне  $2.469\text{--}2.598 \text{ \AA}$  и  $141^\circ\text{--}174^\circ$  соответственно).

Вероятно, стабилизация полимерной структуры связана с взаимодействиями в кристаллической упаковке комплекса **27.2**, что обуславливает близкое к параллельному расположению всех пентафторфенильных заместителей карбоксилатных анионов и координированных молекул phen полимерной цепи. Это обеспечивает разблокирование металлоцентра необходимое для полимеризации.



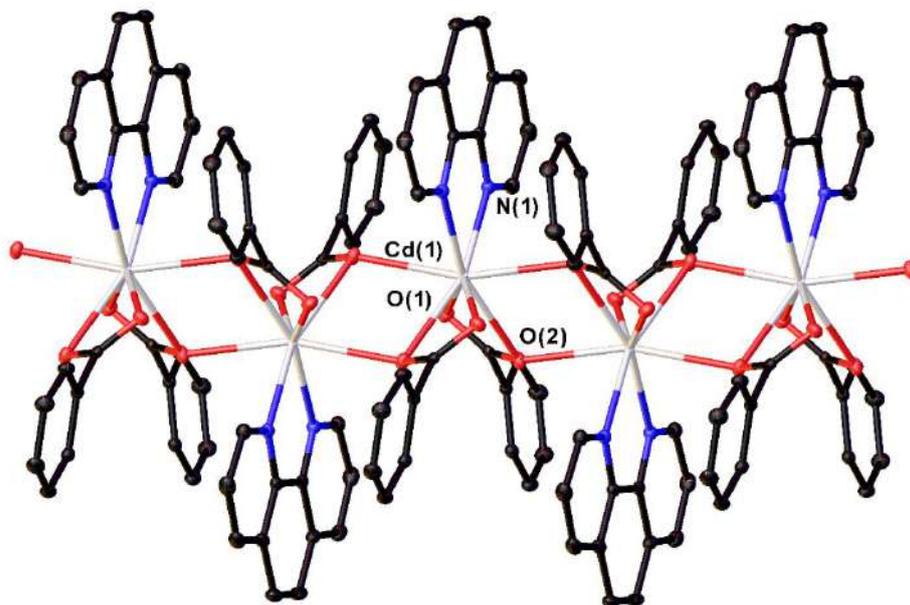
**Схема 6 - Синтез комплексов 27.2-30.2.**

Соединение **27.2** оказалось достаточно устойчивым и сохраняло свое строение при перекристаллизации его из этанола или бензола.

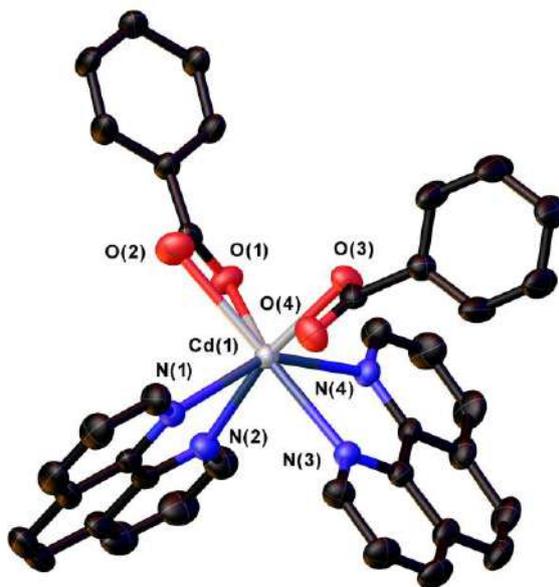
Для комплексов кадмия  $\{\text{Cd}(\text{phen})(\text{RCOO})_2\}$  (где RCOO – анион монокарбоновой кислоты) более характерны биядерные и моноядерные молекулярные структуры [80-90]. Полученные нами в присутствии phen гомометаллические комплексы кадмия с анионами dtbbnz и fur  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{dtbbnz})_4]$  и  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{fur})_4]$  также являются молекулярными

бидерными соединениями и их строение в рамках данной работы подробно не рассматривается.

Как было показано в литературном обзоре, образование полимерных структур для кадмия с rhen наблюдается в случае использования анионов 2,4,6-три-*tert*-бутилбензойной [93], 3-(2-фурил)акриловой [95], 3,5-диметилбензойной [94] кислот, но только в случае полимера с анионом 2,4,6-три-*tert*-бутилбензойной кислоты наблюдается параллельная ориентация ароматических фрагментов rhen и аниона монокарбоновой кислоты.



а)



б)

**Рисунок 66** - Фрагмент полимерной цепи комплекса **27.2**(а) и молекулярный комплекс **28.2**(б). (атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны).

Введение в реакционную смесь **27.2** еще одного моля phen приводит к кристаллизации комплекса  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (**28.2**, рисунок 66(б), схема 6), где атом металла достраивает свое окружение до пентагонально-бипирамидального координацией четырех атомов N двух молекул phen и трех атомов кислорода pfbnz анионов ( $\text{CdO}_3\text{N}_4$ ). Основные расстояния и углы для **27.2** и **28.2** представлены в таблице 18. Моноядерное строение для комплексов  $\{\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{RCOO})_2\}$  является типичным [73-79].

Очевидно, что присутствие двух хелатно координированных молекул 1,10-фенантролина оказывается неблагоприятным для формирования геометрии, обеспечивающей возможность дальнейшей полимеризации.

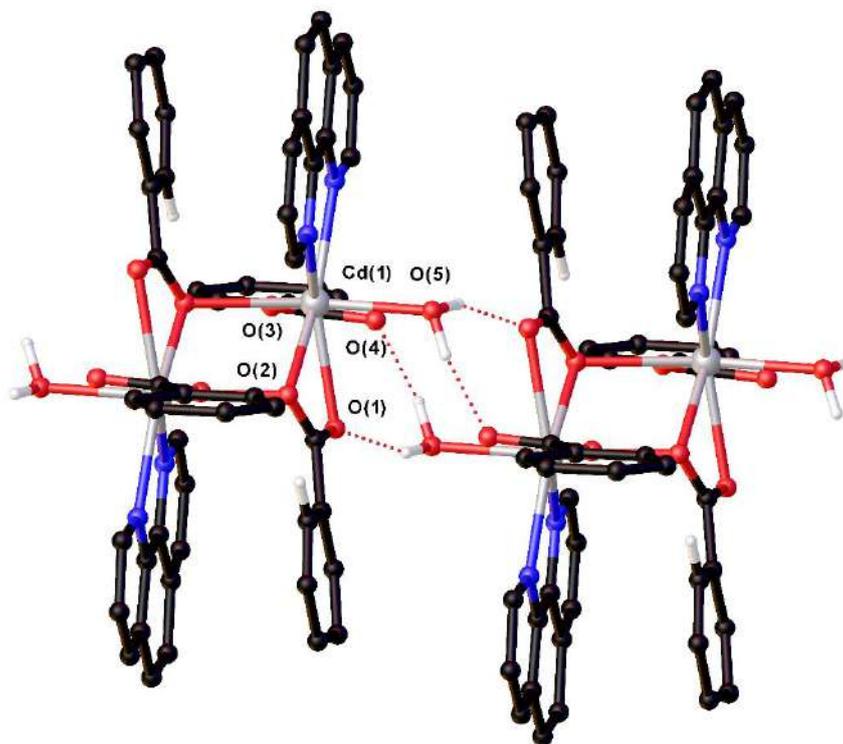
Нами была исследована возможность получения полимерных комплексов, аналогичных пентафторбензоатным полимерам кадмия, при уменьшении количества атомов фтора в пентафторбензойной кислоте. По данным КБСД, 2,4,5-трифторбензоатный, 2-фторбензоатный и бензоатный комплексы кадмия с фенантролином, в отличие от полимерного комплекса  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**27.2**), являются биядерными молекулярными соединениями [87, 89, 203]. Их строение типично для подобных комплексов кадмия, к примеру, очень близко к строению аналога с анионом алифатической пивалиновой кислоты [4]. Это, по-видимому, связано с тем, что стекинг-взаимодействия между заместителями рассматриваемых карбоксилатных анионов и молекулами 1,10-фенантролина уже не обеспечивают их сближения и параллельного расположения. Строение и состав синтезированного нами 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса с фенантролином  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**29.2**, рисунок 67, схема б) отличалось от всех известных биядерных соединений кадмия с анионами монокарбоновых кислот и хелатирующими лигандами.

В комплексе **29.2** атомы кадмия связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми tfbnz анионами и атомы металла достраивают свое окружение до одношапочной тригональной призмы ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ ) двумя атомами N молекулы phen, воды и атома кислорода монодентатно координированного tfbnz аниона. Основные длины связей и углы для **29.2** представлены в таблице 18.

В упаковке комплекса **29.2** за счет водородного связывания координированных молекул воды с атомами O pfbnz анионов соседних биядерных фрагментов формируются супрамолекулярные цепи вдоль оси 0a (рисунок 67(б), O5...O1 2.710(11) Å; O5...O4 2.735(13) Å;).

Каждая молекула N-донорного лиганда **29.2** задействована в стекинг-взаимодействиях с tfbnz анионом внутри одной молекулы комплекса, а также с N-донорным

лигандом соседней молекулы (рисунок 67, расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.63 Å, 6°; 3.64 Å, 2°; 3.69 Å, 6°).



**Рисунок 67** - Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **29.2**. Атомы фтора и атомы водорода молекул phen не показаны.

Строение изученных комплексов  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**27.2**) и  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**29.2**) сходно, несмотря на то, что **27.2** является полимером, а **29.2** – биядерным комплексом. Молекулы phen и ароматические фрагменты pfbnz или tfbnz анионов в **27.2** и **29.2** участвуют в аналогичных внутримолекулярных стекинг-взаимодействиях. Дистанция между плоскостями phen и tfbnz в **29.2** сокращается, по сравнению с пентафторбензоатным полимером **27.2**, а расстояние Cd...Cd в случае **29.2** растет. Значения расстояний C-H...F контактов в **29.2** и **27.2** имеют близкие значения. Координационное место, занятое в **29.2** молекулой воды, в полимере занято атомом кислорода карбонильной группы хелатного лиганда. Кроме того, структура **29.2** стабилизирована водородными связями. При возможности удаления молекулы воды из **29.2** геометрия биядерных фрагментов, вероятно, была бы «идеальной» для получения 1D-координационного полимера. Однако есть еще одно значимое различие. Так, если в полимерной цепи **27.2** все ароматические фрагменты лигандов расположены почти параллельно (углы между phen и tfbnz составляют 9.83° и 11.66°, а между двумя pfbnz - 15.19°), то в биядерном комплексе **29.2** один из tfbnz развернут практически

перпендикулярно плоскостям остальных лигандов (углы между phen и tfbnz составляют 6.31° и 88.87°, а между двумя pfbnz -82.63°). Как и следовало ожидать, такая разница в расположении ароматических фрагментов приводит к разнице в топологии  $\pi \dots \pi$  перекрытий в кристалле.

Источником воды в случае **29.2** был необезвоженный продажный растворитель, а также исходная соль кадмия. Координированная молекула воды оказалась весьма прочно связанной: после двухчасового кипячения толуольного раствора был выделен только исходный комплекс **29.2**.

Таким образом, наше предположение, что в случае тетрафторбензоатного комплекса существует вероятность получения пограничной ситуации между формированием полимера типа **27.2** и известными биядерными комплексами с хелатирующими лигандами получило подтверждение.

Как и в случае пентафторбензоатного комплекса кадмия  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (**28.2**), при взаимодействии 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия с двухкратным избытком phen формируется мооядерный комплекс  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{tfbnz})_2] \cdot \text{Htfbnz}$  (**30.2**, рисунок 68(a)). В структуре **30.2** атом кадмия достраивает свое окружение до тригональной призмы координацией четырех атомов N двух молекул phen и двух атомов O двух tfbnz анионов ( $\text{CdO}_2\text{N}_4$ ). Основные расстояния и углы комплекса **30.2** представлены в таблице 18.

Не участвующая в координации к атому металла молекула Htfbnz связана водородной связью с атомом кислорода карбоксильной группы tfbnz аниона (O(5)-H...O(2) 2.555(5) Å).

**Таблица 18** - Основные геометрические характеристики комплексов **27.2-30.2**.

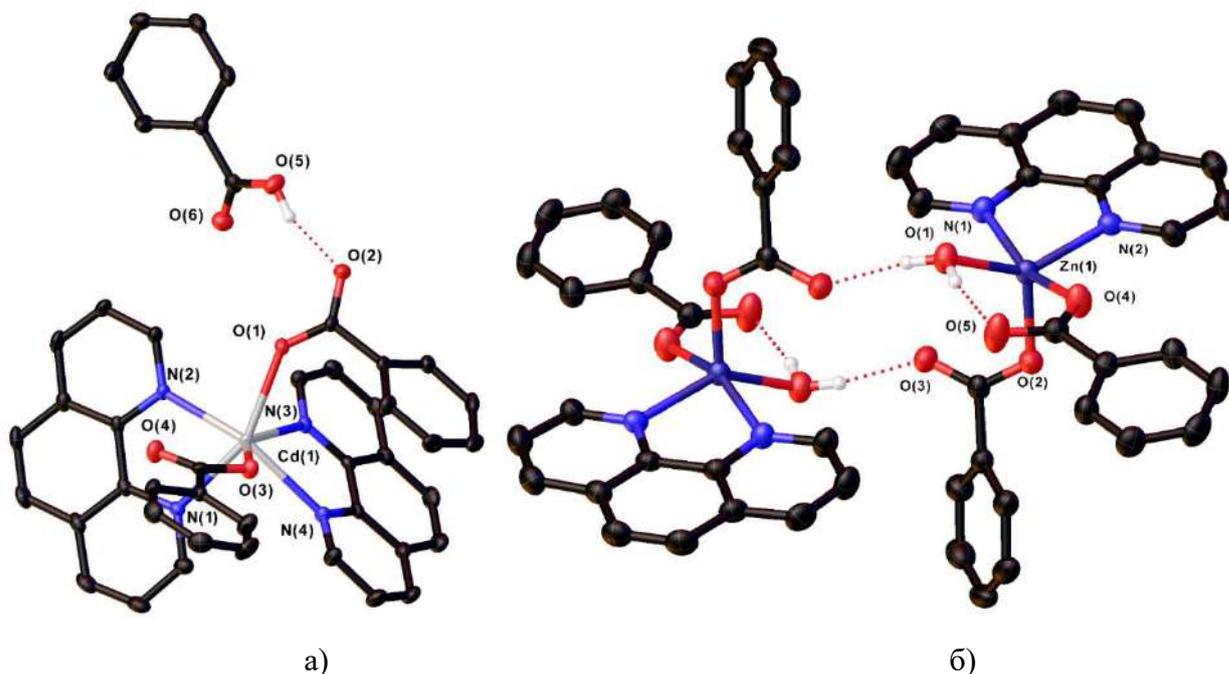
Связь, d/Å	<b>27.2</b>	<b>28.2</b>	<b>29.2</b>	<b>30.2</b>
Cd-N (phen)	2.366(1)	2.384(6)- 2.456(5)	2.403(8), 2.428(8)	2.343(4)-2.449(4)
Cd-O(H <sub>2</sub> O)	-	-	2.298(7)	-
Cd-O (RCOO)	2.425(1)- 2.471(1)	2.288(5)- 2.599(5)	2.241(8)- 2.551(8)	2.219(3), 2.383(3)
Cd...Cd	4.008	-	4.043(7), 5.569(12)	7.9644(4)
Угол	ω/град			
Cd—Cd—Cd	136.4	-	-	-

В условиях, аналогичных синтезу **27.2**, атомы цинка с пентафторбензоатными анионами в присутствии phen не образуют координационных полимеров и из разбавленного раствора при концентрировании удалось выделить мооядерный комплекс  $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]$  (**31.2**, рисунок 68(б)). Атом цинка в **31.2** координирует два атома N

молекулы phen, а также три атома О двух монодентатно связанных pfbnz анионов и молекулы воды ( $ZnO_3N_2$ , Zn-O 1.991(2)-2.058(2) Å, Zn-N 2.102(2), 2.160(2) Å). Из литературы известно, что моноядерное строение для комплексов  $\{Zn(phen)(H_2O)(RCOO)_2\}$  является типичным. В упаковке соединения **31.2** атомы водорода координированных молекул воды задействованы во внутримолекулярных водородных связях с атомами О pfbnz анионов ((O-H...O 2.72(3) Å, 2.60(3) Å, угол O-H-O 170°, 161° соответственно)), что приводит к образованию биядерных фрагментов  $\{Zn_2(phen)_2(H_2O)_2(pfbnz)_4\}$  (рисунок 69).

При охлаждении концентрированных до 5 мл растворов соединения **31.2** в ацетонитриле, этаноле или бензоле образовывались прозрачные гели, подверженные синерезису, что было неожиданным результатом. По-видимому можно допустить, что в растворах может наблюдаться образование ассоциатов и формирование олигомеров, имеющих структурный мотив, который наблюдается в пентафторбензоатном координационном полимере кадмия  $[Cd(2,2\text{-bpy})(H_2O)(pfbnz)_2]_n$  [8].

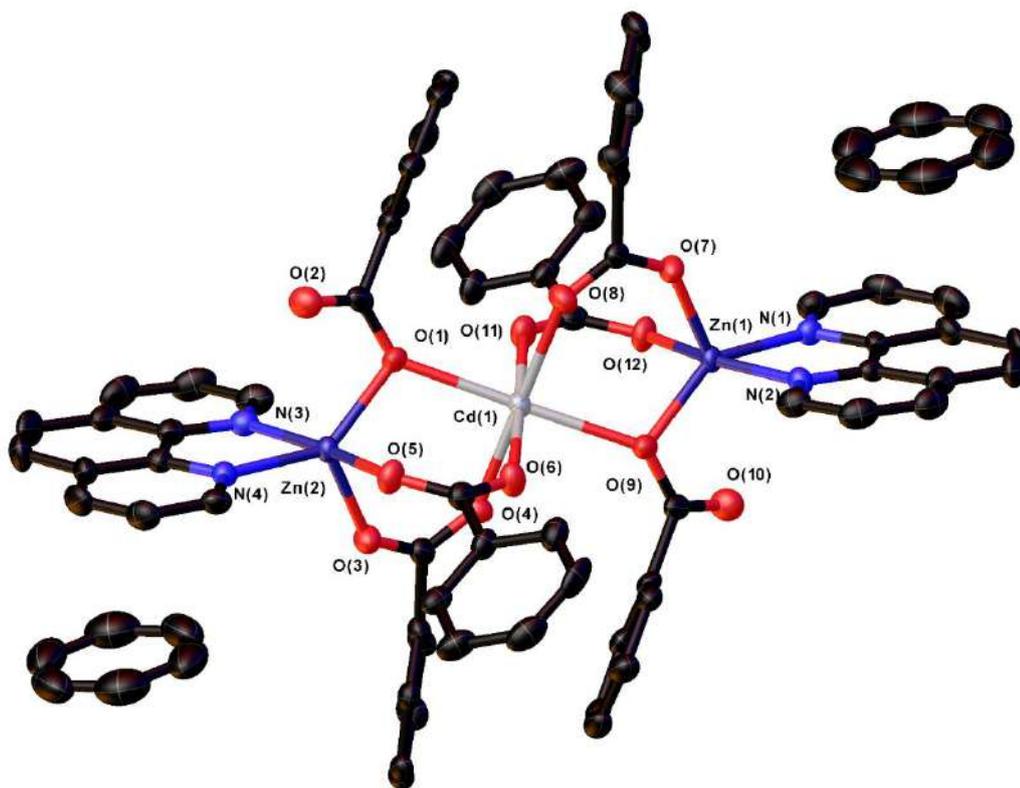
В случае пентафторбензоатов меди с phen или 2,2'-bpy, как и в случае цинка, формируются молекулярные комплексы  $[Cu_2(phen)_2(pfbnz)_4] \cdot nH_2O$  [204] и  $[Cu_2(2,2\text{-bpy})_2(pfbnz)_4]$  [205].



**Рисунок 68** - Строение комплекса **30.2** (а) и фрагмент кристаллической упаковки **31.2**(б) (атомы фтора и атомы водорода, не участвующие в водородном связывании, не показаны).

Была исследована возможность получения структурного аналога  $[Cd(phen)(pfbnz)_2]_n$  (**27.2**) при замещении половины атомов кадмия на атомы цинка. Попытка синтеза гетерометаллического полимерного  $\{ZnCd\}$  пентафторбензоатного комплекса с phen и кристаллизация из бензола привела к получению только молекулярного трехъядерного

соединения  $[\text{Zn}_2\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_6]\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (**32.2**, рисунок 69). В структуре **32.2** каждый концевой атом цинка связан с центральным атомом кадмия двумя мостиковыми pfbnz анионами и одним мостиковым атомом кислорода третьего pfbnz аниона (Cd-O 2.240(2)-2.358(3)Å, Zn-O 2.015(2)-2.049(3)Å, Zn...Cd 3.54 Å, 3.57 Å, угол Zn-Cd-Zn составляет 177.75°). Концевые атомы цинка достраивают свое окружение до тригональной бипирамиды координацией хелатно-связанной молекулы phen (ZnO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Zn-N 2.076(3)-2.149(3) Å). Геометрия окружения атома Cd соответствует октаэдру (CdO<sub>6</sub>).

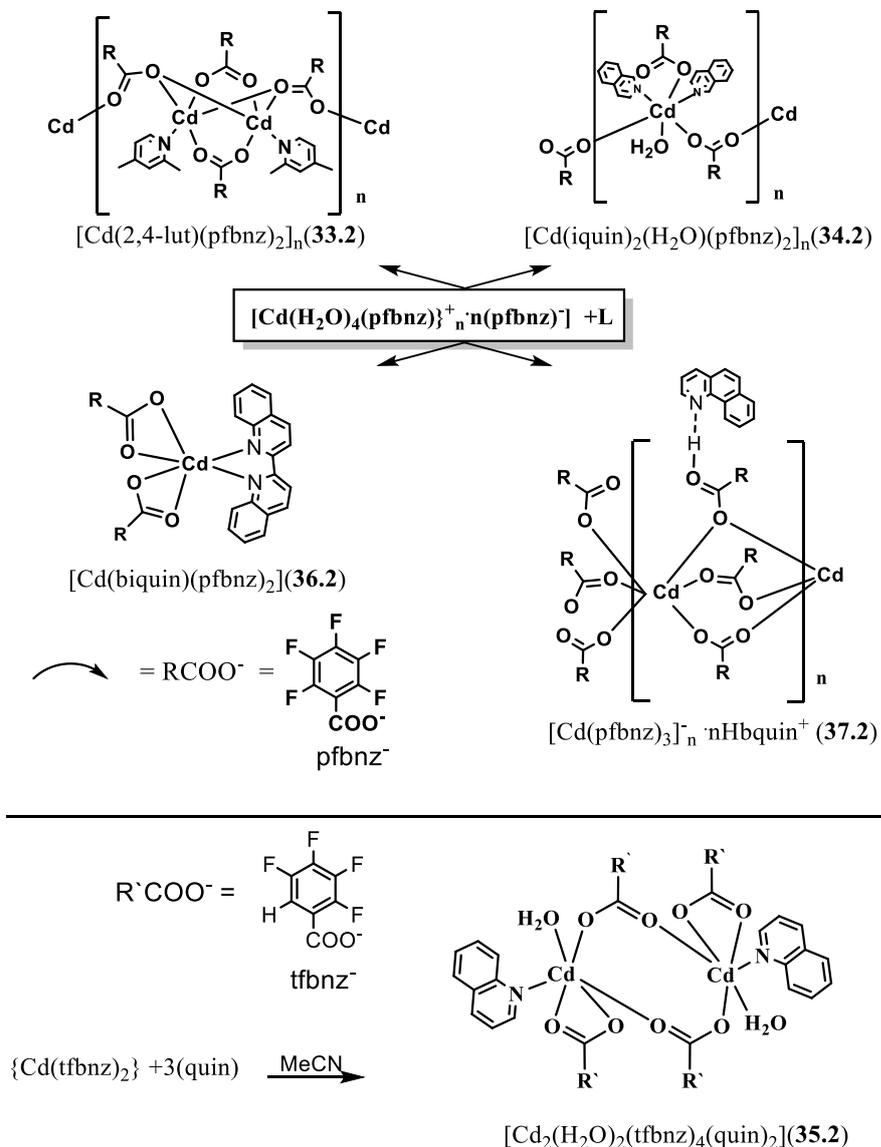


**Рисунок 69** - Строение комплекса **32.2**. Атомы водорода и фтора не показаны.

По данным КБСД описано два аналогичных по строению  $\{\text{Zn}_2\text{Cd}(\text{L})_2(\text{RCOO})_6\}$  комплекса с анионами бензойной кислоты и 1,2-дипиридилэтаном [206] а также с анионами кротоновой кислоты и хинолином [207].

Попытки синтеза гетерометаллических  $\{\text{LnCd}\}$  пентафторбензоатных комплексов с 2,4-лутидином(2,4-lut), изохинолином (iquin), 2,2'-дихинолилом (biquin), 7,8-бензохинолином(bquin)) привели к получению гомометаллических полимерных и молекулярных комплексов кадмия  $[\text{Cd}(2,4\text{-lut})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**33.2**, рисунок 70, схема 7),  $[\text{Cd}(\text{iquin})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**34.2**, рисунок 71(а), схема 7),  $[\text{Cd}(\text{biquin})(\text{pfbnz})_2]$  (**36.2**, рисунок 72, схема 7),  $[\text{Cd}(\text{pfbnz})_3]_n \cdot n(\text{Hbquin})^+$  (**37.2**, рисунок 73, схема 7), которые затем были получены и при отсутствии соли РЗЭ в реакционной смеси. В экспериментальной части

приведены именно эти методики. При взаимодействии 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия с хинолином формируется биядерный комплекс  $[\text{Cd}_2(\text{quin})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**35.2**, рисунок 71(б)), аналогичного с  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**29.2**) строения.



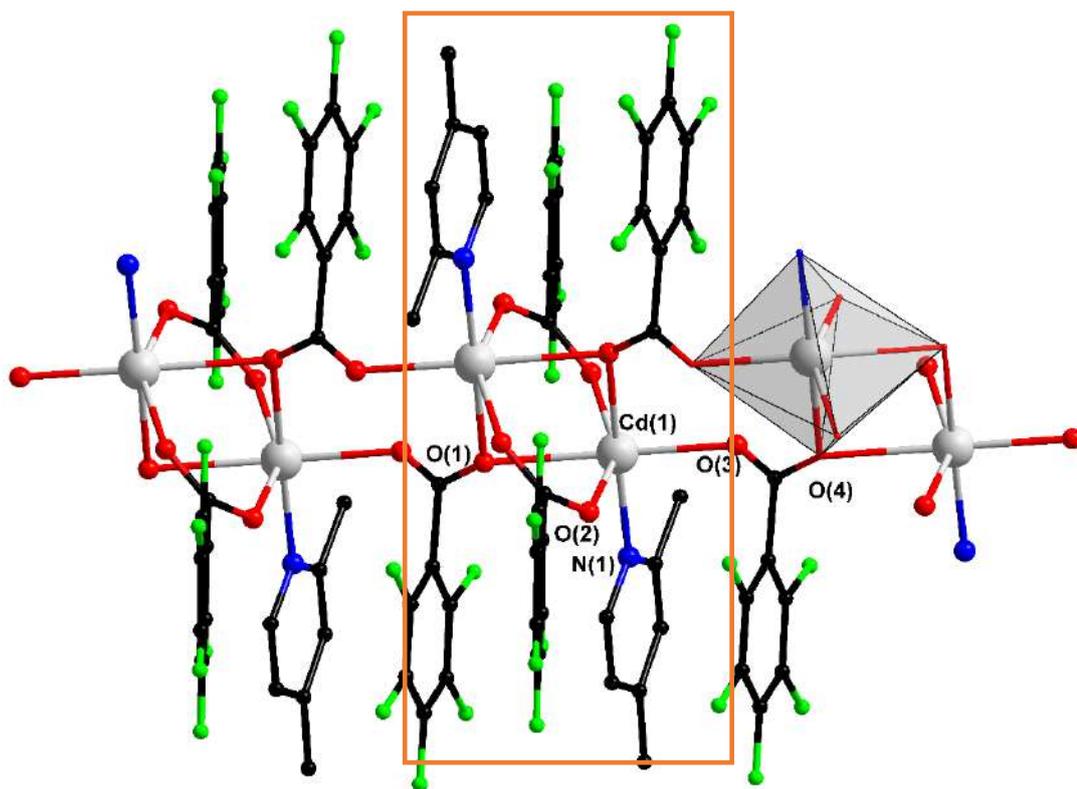
**Схема 7** – Синтез и строение комплексов **33.2-37.2**.

Использование избытка 2,4-лутидина при взаимодействии с пентафторбензоатом кадмия ( $\text{Cd}:\text{L} = 1:5$ ) приводит к получению 1D-полимерного комплекса  $[\text{Cd}_2(2,4\text{-lut})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**33.2**, рисунок 70). Полимерная цепь соединения **33.2** построена из биядерных centrosymmetricных  $\{\text{Cd}_2(2,4\text{-lut})_2(\text{pfbnz})_4\}$  фрагментов, где атомы металла связаны за счет двух мостиковых pfbnz анионов и двух мостиковых атомов кислорода карбоксильной группы двух  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$  pfbnz анионов (рисунок 70). Для состава  $\{\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{OOCR})_4\}$  в случае карбоксилатов кадмия из литературы известны два типа структур: четырехмостиковый комплекс со структурой китайского фонарика или

двухмостиковый биядерный комплекс [7, 208, 209]. Атомы кадмия достраивают свое окружение до октаэдрического за счет координации атома азота молекулы 2,4-лутидина ( $\text{CdO}_5\text{N}$ ). Основные длины связей и углы для **33.2** представлены в таблице 19.

Соединения кадмия с 2,4-лутидином и анионами монокарбоновых кислот в литературе представлены только несколькими примерами молекулярных комплексов ( $[\text{Cd}_2(2,4\text{-lut})_2(\text{piv})_4]$  [7],  $[\text{MCd}_2(2,4\text{-lut})_2(\text{piv})_6]$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}$  [4]. В случае 3,5-ди-*tert*-бутилбензоата кадмия с 2,4-лутидином нами также был получен молекулярный комплекс со структурой китайского фонарика  $[\text{Cd}_2(2,4\text{-lut})_2(\text{dtbbnz})_4]$ , строение которого в рамках данной работы не рассматривается.

В кристаллической упаковке комплекса **33.2** наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов *pfbnz* анионов и молекул 2,4-*lut* внутри одной полимерной цепи (расстояние между центрами взаимодействующих единиц, между плоскостями и угол между плоскостями равны 3.29 Å и 3.77 Å и  $0^\circ$  соответственно) что может свидетельствовать о наличии стекинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами.



**Рисунок 70** - Фрагмент полимерной цепи комплекса **33.2**. Биядерный фрагмент  $\{\text{Cd}_2(2,4\text{-lut})_2(\text{pfbnz})_4\}$  в структуре полимерной цепи выделен прямоугольником. Атомы водорода не показаны.

Реакция пентафторбензоата кадмия **2.2** с изохинолином (*iquin*) ( $\text{Cd:L}=1:5$ ) привела к образованию еще одного координационного полимера  $[\text{Cd}(\text{iquin})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**34.2**) В

структуре **34.2** атомы кадмия связаны мостиковым pfbnz анионом в полимерную цепь и каждый атом металла достраивает свое окружение до октаэдрического за счет координации атомов О монодентатно связанного pfbnz аниона, молекулы воды и атомов N двух молекул iquin ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ , рисунок 71(a)). Описанный ранее пентафторбензоатный координационный полимер  $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]_n$  [8] отличается от **34.2** тем, что вместо гетероциклического хелатирующего лиганда в его составе два монодентатных, тогда как полимерные цепи этих комплексов имеют близкое строение.

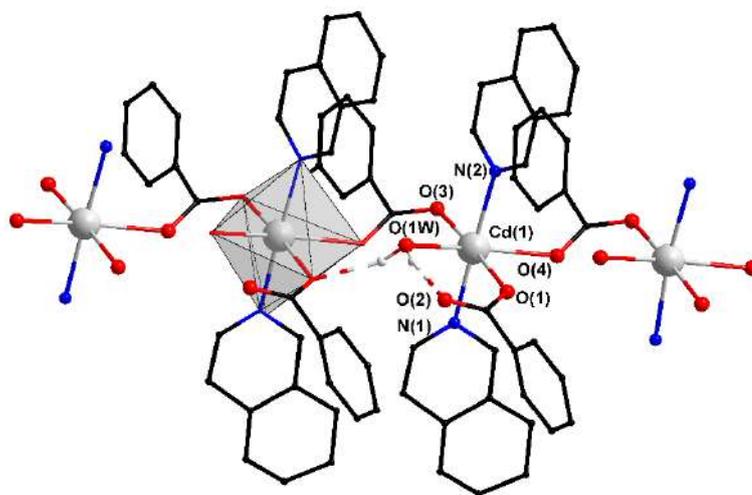
Координированная к атому кадмия молекула воды участвует в образовании водородной связи с двумя атомами кислорода двух монодентатно связанных pfbnz анионов (О-Н...О составляет 2.658 Å, 2.729 Å, О...Н 1.843 Å, 1.949 Å, угол О-Н-О 160° и 151° соответственно). Атомы водорода молекул изохинолина формируют С-Н...F контакты с атомами фтора pfbnz анионов (расстояние С-Н...F 2.417-2.645 Å, С-Н...F 1.333-1.339 Å, углы С-Н-F 114°-156°). Основные длины связей и углы для **34.2** представлены в таблице 19.

Более того, и в случае пентафторбензоатов кадмия замена изохинолина на пиридин, как будет показано далее, приводит к образованию моноядерного комплекса  $[\text{Cd}(\text{py})_3(\text{pfbnz})_2]$ . Можно сделать вывод, что более протяженная конденсированная ароматическая система в составе монодентатных N-донорных лигандов увеличивает вероятность образования координационного полимера за счет формирования «сжатых» металлофрагментов с разблокированным металлоцентром. Интересно отметить, что в случае использования пивалатов кадмия в реакции с пиридином и изохинолином формируются моноядерные комплексы  $[\text{Cd}(\text{iquin})_3(\text{piv})_2]$  и  $[\text{Cd}(\text{py})_3(\text{piv})_2]$  [7].

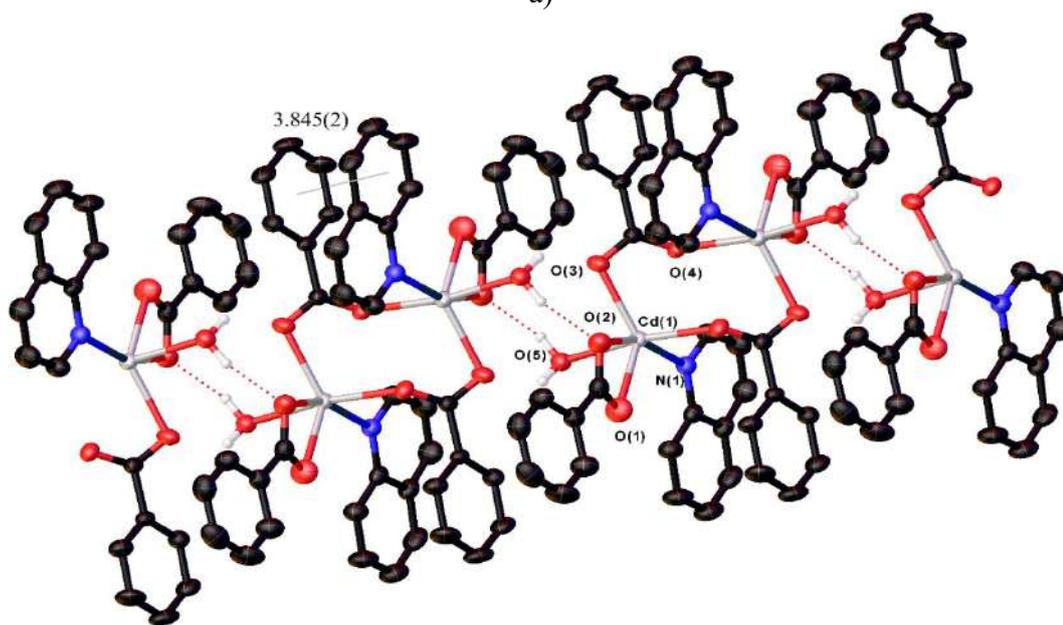
В случае тетрафторбензоатного комплекса с хинолином (quin)  $[\text{Cd}_2(\text{quin})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**35.2**, рисунок 71 (б)) как и в случае тетрафторбензоатного комплекса с phen  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**29.2**) происходит стабилизация двухмостиковой молекулярной биядерной структуры и формирования полимерных комплексов не наблюдается. В **35.2** атомы металла связаны двумя мостиковыми tfbnz анионами и кадмий достраивает свое окружение до октаэдрического координацией молекулы quin, воды и хелатно-связанного tfbnz аниона ( $\text{CdO}_5\text{N}$ ). Основные длины связей и углы для **35.2** представлены в таблице 19

В упаковке комплекса **35.2** за счет водородного связывания координированных молекул воды с атомами кислорода tfbnz анионов соседних биядерных фрагментов формируются супрамолекулярные цепи вдоль оси *a* (O(5)-H(5A)...O(2) 2.720(7) Å, рисунок 71(б)). Каждая молекула N-донорного лиганда **35.2** участвует во внутримолекулярных стекинг-взаимодействиях с tfbnz анионом, а также с молекулой quin соседней молекулы

комплекса (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями составляет 3.65 Å, 14°). Также наблюдаются межмолекулярные стекинг-взаимодействия между парами tfbnz анионов (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями составляет 3.57 Å и 0°).



а)



б)

**Рисунок 71** - Фрагмент полимерной цепи комплексов **34.2** (а) и **35.2**(б). Показаны только атомы водорода, участвующие в водородном связывании. Атомы фтора не показаны.

С целью исследования влияния увеличения стерических затруднений и объема *N*-донорного лиганда на геометрию пентафторбензоатных комплексов кадмия был использован 2,2'-дихинолил (biquin), что привело к кристаллизации мооядерного комплекса [Cd(biqin)(pfbnz)<sub>2</sub>] (**36.2**, рисунок 72). В centrosymmetric соединении **36.2** атом металла достраивает окружение до искаженного тригонально-призматического (CdN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) координацией двух хелатно связанных pfbnz анионов и двух атомов N молекулы

biquin. В упаковке **36.2** формируются супрамолекулярные цепи за счет межмолекулярных взаимодействий между ароматическими фрагментами biquin (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.50 Å и 0° соответственно) и между pfbnz анионами (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями составляют 3.57 Å и 5° соответственно) соседних моноядерных  $\{\text{Cd}(\text{biquin})(\text{pfbnz})_2\}$  фрагментов. Основные длины связей и углы для **36.2** представлены в таблице 19.

Вероятно, в **36.2** стерические затруднения, создаваемые объемными и жесткими хинолильными фрагментами, существенно ограничивают конформационную подвижность молекулы комплекса, в результате чего стабильной оказывается моноядерная структура. Такое строение не слишком типично для карбоксилатов кадмия и наблюдается обычно с замещенными аналогами 1,10-фенатролина и 2,2'-дипиридила, имеющими заместители при 2 и 9 или 3 и 3'' атомах углерода [5, 210, 211].

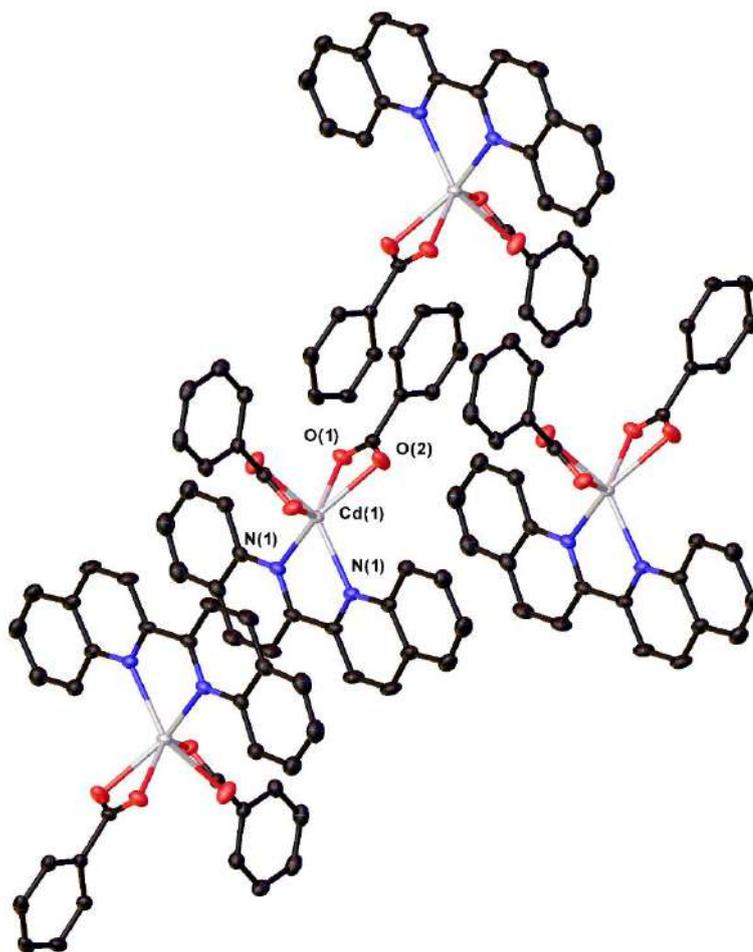
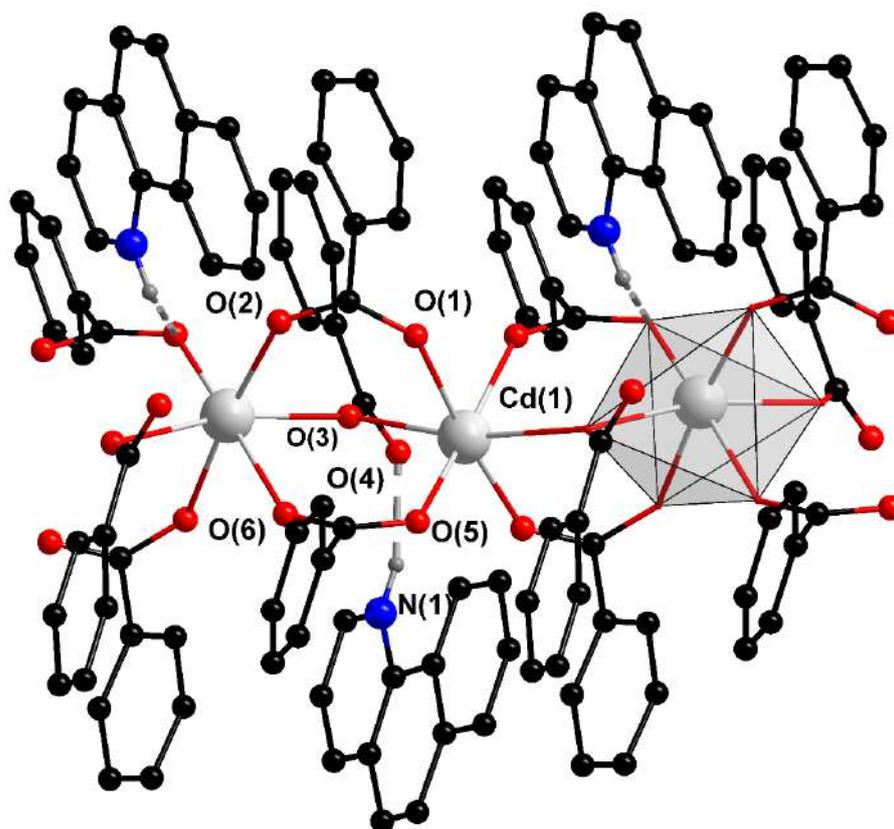


Рисунок 72 - Фрагмент упаковки комплекса **36.2**. Атомы водорода не показаны.

Экранирование донорного атома азота в молекуле 7,8-бензохинолина настолько сильно, что в присутствии *N*- и *O*- донорных молекул растворителя координации bquin к атомам металла не происходит. В аналогичных к получению **33.2-34.2** условиях синтеза происходит протонирование 7,8-бензохинолина и образование ионного соединения состава Hbquin•Cd(pfbnz)<sub>3</sub>. Однако при таком тривиальном составе это соединение имеет необычное строение. Ионы 7,8-бензохинолина вступают в стекнинг-взаимодействия с пентафторбензоатными анионами, что приводит к получению ионного соединения [Cd(pfbnz)<sub>3</sub>]<sup>-</sup><sub>n</sub>: n(Hbquin)<sup>+</sup> (**37.2**, рисунок 73) на основе анионного координационного полимера. Полимерная цепь построена из моноядерных {Cd(pfbnz)<sub>3</sub>}<sup>+</sup> фрагментов, связанных между собой двумя мостиковыми pfbnz анионами и одним мостиковым атомом O монодентатно связанного pfbnz аниона. Координационное окружение кадмия соответствует октаэдру (CdO<sub>6</sub>). В качестве катиона выступает протонированная молекула *N*-донорного лиганда, связанная водородной связью с не участвующим в координации атомом кислорода pfbnz аниона (N-H ...O 2.749 Å, угол N-H-O 162°). Основные длины связей и углы для **37.2** представлены в таблице 19.



**Рисунок 73** - Фрагмент полимерной цепи комплекса **37.2**. Показаны атомы водорода, участвующие в водородном связывании. Атомы фтора не показаны.

В упаковке комплекса **37.2** наблюдается близкая к параллельной ориентация pfbnz анионов и Hbquin<sup>+</sup> (рисунок **73**), что может свидетельствовать о внутримолекулярных стекинг-взаимодействиях (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.56 Å и 6° соответственно), а также между парами pfbnz анионов (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.59 Å и 5° соответственно). Атомы водорода молекулы Hbquin<sup>+</sup> участвуют в С-Н...F контактах с атомами фтора pfbnz анионов соседних полимерных цепей (С...F 1.341-1.344 Å, Н...F 2.618, 2, 620, 2.646 Å, угол С-Н-F составляет 121°, 157°, 171° соответственно).

**Таблица 19** - Основные геометрические характеристики комплексов **33.2-37.2**.

Связь	<i>d/Å</i>				
	<b>33.2</b>	<b>34.2</b>	<b>35.2</b>	<b>36.2</b>	<b>37.2</b>
Cd-N (L)	2.295(6)	2.323(4), 2.371(4)	2.352(3)	2.306(2)	-
Cd-O (H <sub>2</sub> O)	-	2.282(4)	2.332(3)	-	-
Cd-O (pfbnz)	2.232(5)- 2.512(5)	2.314(4)- 2.381(4)	2.325(3)- 2.500(4)	2.334(5)- 2.392(5)	2.243(3) - 2.351(4)
Cd...Cd	3.376(1), 5.254	5.353	4.160(2), 5.174(3)	-	3.912
Угол	ω/град				
Cd-Cd-Cd	96.760	180.00	-	96.760	165.849

### 3.4.2. Гетерометаллические {LnCd} и {LnZn} комплексы с анионами пентафторбензойной кислоты и монодентатными N-донорными лигандами

При взаимодействии пентафторбензоатов цинка или кадмия с пентафторбензоатом европия в ацетонитриле формируются тетраядерные {Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>} и {Ln<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>} комплексы с координированными к периферийным атомам d-металла молекулами MeCN: [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>] (**38.2**, рисунок 74(а), схема 8) и [Eu<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>] (**39.2**) Добавление в реакционную смесь **38.2** стехиометрического количества пиридина (Cd:L = 1:2) приводит к кристаллизации координационного соединения [Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(py)<sub>4</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>] (**40.2**, рисунок 74(б), схема 8). Присутствие же избытка пиридина (Cd:L = 1:10) вызывает деструкцию гетерометаллического металлоостова и образование моноядерного комплекса [Cd(py)<sub>3</sub>(pfbnz)<sub>2</sub>] (**41.2**, схема 8). При использовании замещенных пиридинов (2-фенилпиридина(2-phpy), 3-этинилпиридина (etypy)) формируются молекулярные и полимерные соединения [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(2-phpy)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>]·2MeCN (**42.2**, схема 8), [Eu<sub>2</sub>Cd(etypy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>8</sub>]<sub>n</sub>·3nMeCN n(etypy) (**43.2**, рисунок 75, схема 8).

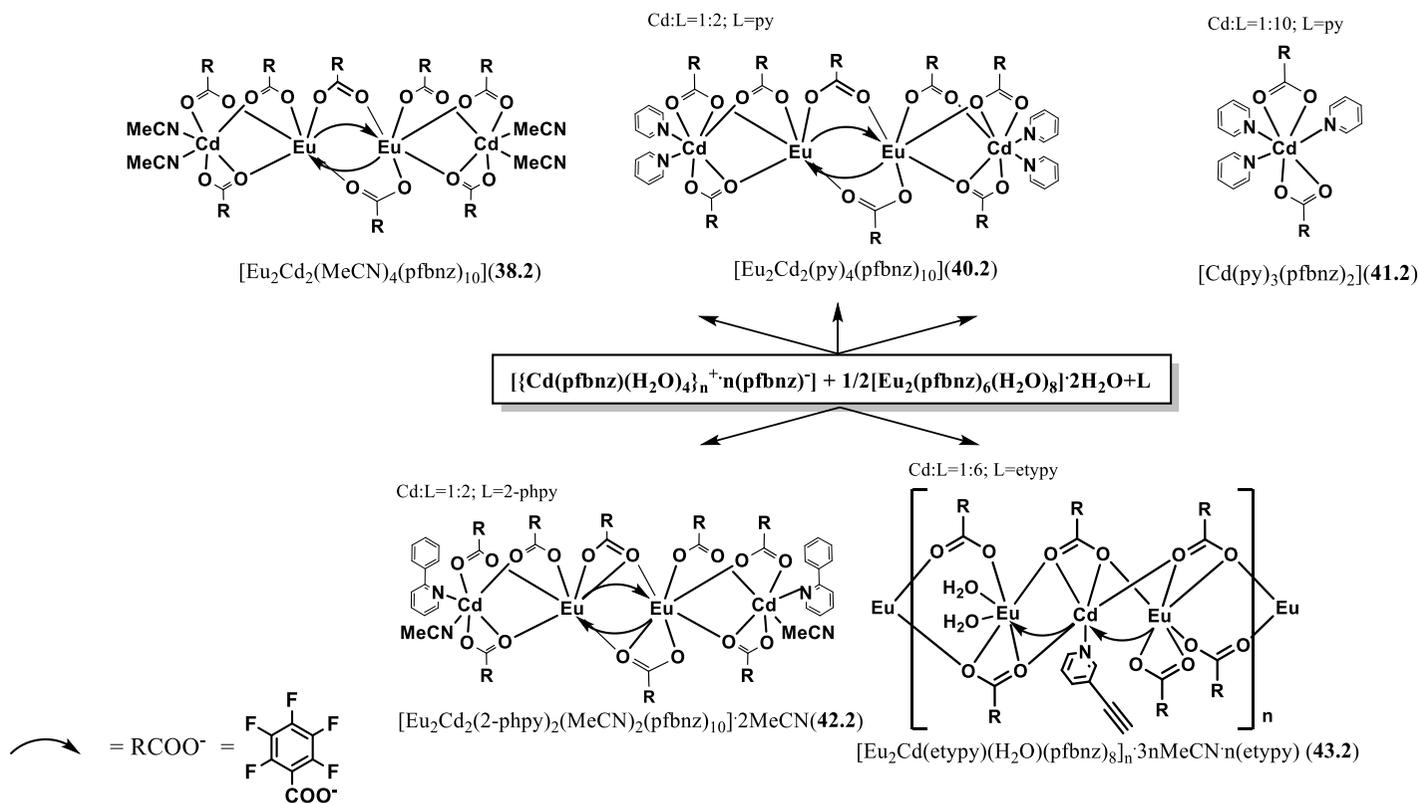
Синтезированные гетерометаллические соединения **38.2** {Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>} и **39.2** {Ln<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>}, полученные в одинаковых условиях, имеют близкое строение. В линейном тетраядерном металлоостове два центральных атома европия связаны между собой четырьмя мостиковыми (комплекс **38.2**) или двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми

(комплекс **39.2**) pfbnz анионами. Концевые атомы цинка или кадмия связаны с металлоцентрами РЗЭ одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми pfbnz анионами. Каждый атом кадмия и цинка достраивает свое окружение до октаэдрического ( $\text{MO}_4\text{N}_2$ ) за счет координации двух атомов N молекул MeCN. Координационное окружение РЗЭ соответствует одношапочной тригональной призме (комплекс **38.2**,  $\text{EuO}_7$ ) или двухшапочной тригональной призме (комплекс **39.2**,  $\text{EuO}_8$ ). Основные длины связей и углы для **38.2** и **39.2** представлены в таблице 20.

По данным КБСД ранее синтезированы трех- и тетраядерные комплексы  $\{\text{Ln}_2\text{Zn}_2\}$  и  $\{\text{Ln}_2\text{Co}_2\}$  с анионами монокарбоновых кислот, где, в отличие от комплексов **38.2** и **39.2**, к каждому атому переходного металла координирована только одна молекула MeCN [168, 169, 177, 212].

Соединения **38.2** и **39.2**, полученные *in situ*, показали себя как удобные прекурсоры для синтеза гетерометаллических комплексов с *N*-донорными лигандами за счет замещения координированных к атомам кадмия молекул ацетонитрила.

Использование стехиометрического количества пиридина и 2-фенилпиридина (2-phpy) ( $\text{Cd:L} = 1:2$ ) приводит к кристаллизации координационных соединений  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{py})_4(\text{pfbnz})_{10}]$  (**40.2**, рисунок 74(б)) и  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2\text{-phpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**42.2**). Тетраядерный металлоостов соединений **40.2**, **42.2** имеет близкое с **39.2** строение. Атомы Cd и Eu связаны одним мостиковым и двумя хелатно-мостиковыми (в случае **40.2**) или двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым (в случае **42.2**) pfbnz анионами. При использовании пиридина каждый атом Cd способен координировать две молекулы *N*-донорного лиганда, достраивая свое окружение до пентагонально-бипирамидального ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ ), тогда как в случае лиганда с объемным заместителем в  $\alpha$ -положении (2-phpy) кадмий координирует только одну молекулу лиганда и достраивает свое окружение до октаэдрического ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ) за счет координации атома N молекулы ацетонитрила. Основные длины связей и углы для **40.2-42.2** представлены в таблице 21. Геометрия координационного окружения Eu в соединениях **40.2**, **42.2** соответствует квадратной антипризме ( $\text{EuO}_8$ ).



**Схема 8 - Синтез комплексов 38.2, 40.2-43.2.**

**Таблица 20 - Основные геометрические характеристики комплексов 38.2, 39.2.**

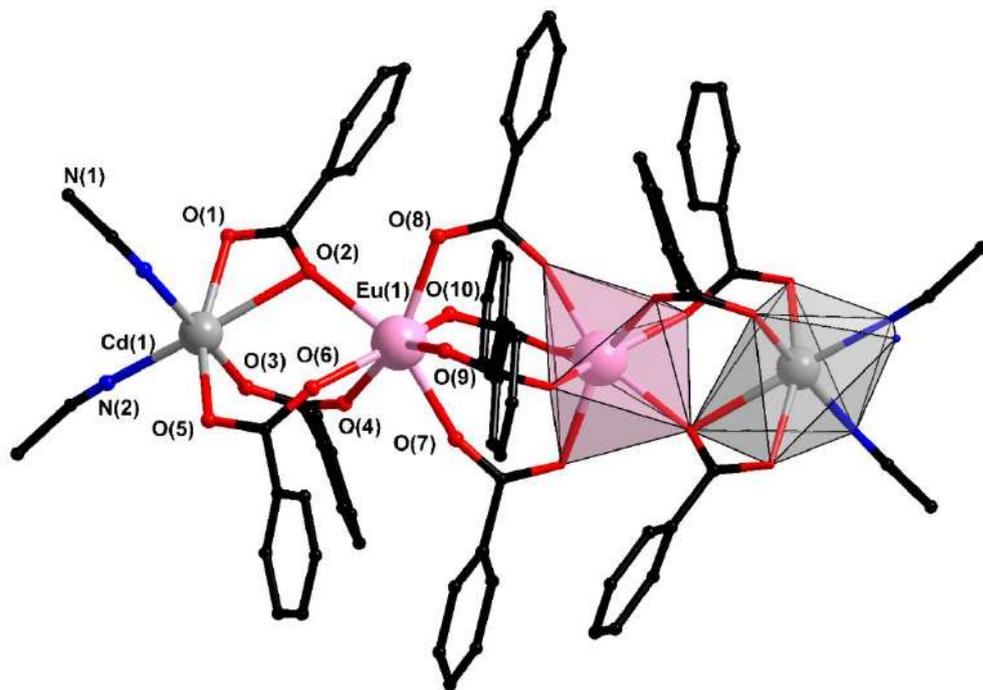
Связь	$d/\text{Å}$	
	38.2(Cd)	39.2(Zn)
M-N (MeCN)	2.327(1)-2.330(4)	2.072(7)-2.254 (9)
M-O (pfbnz)	2.230(7)- 2.519(1)	1.986(4)- 2.500(6)
Eu-O (pfbnz)	2.275(1)-2.403(1)	2.297(5)-2.678(5)
M...Eu	4.029	4.023
Eu...Eu	4.026	3.957
Угол	$\omega/\text{град}$	
M—Eu—Eu	171.41°	166.79°
M = Zn (39.2) или Cd (38.2)		

Атомы водорода  $\nu$ , 2- $\nu$ py и координированных молекул MeCN участвуют в межмолекулярных C-H...F контактах с атомами F pfbnz-анионов (расстояние C...F 1.31-1.41 Å (для **40.2**), 1.336-1.348 Å (для **42.2**), расстояния H...F 2.59-2.68 Å (для **40.2**) и 2.56-2.70 Å (для **42.2**)); углы C-H-F лежат в диапазоне 111°-127° (для **40.2**) и 111°-138° (для **42.2**). Гетерометаллические карбоксилатные {LnCd} комплексы с молекулами  $\nu$ , по данным КБСД, не описаны. Координация двух молекул пиридина к атому цинка в LnZn комплексах наблюдается только в случае биядерного комплекса [LnZn(py)<sub>3</sub>(piv)<sub>5</sub>] (Ln = Tb, Yb, Dy, Er) [178]. Гетерометаллические комплексы РЗЭ и переходных металлов с молекулами 2-фенилпиридина на данный момент не описаны.

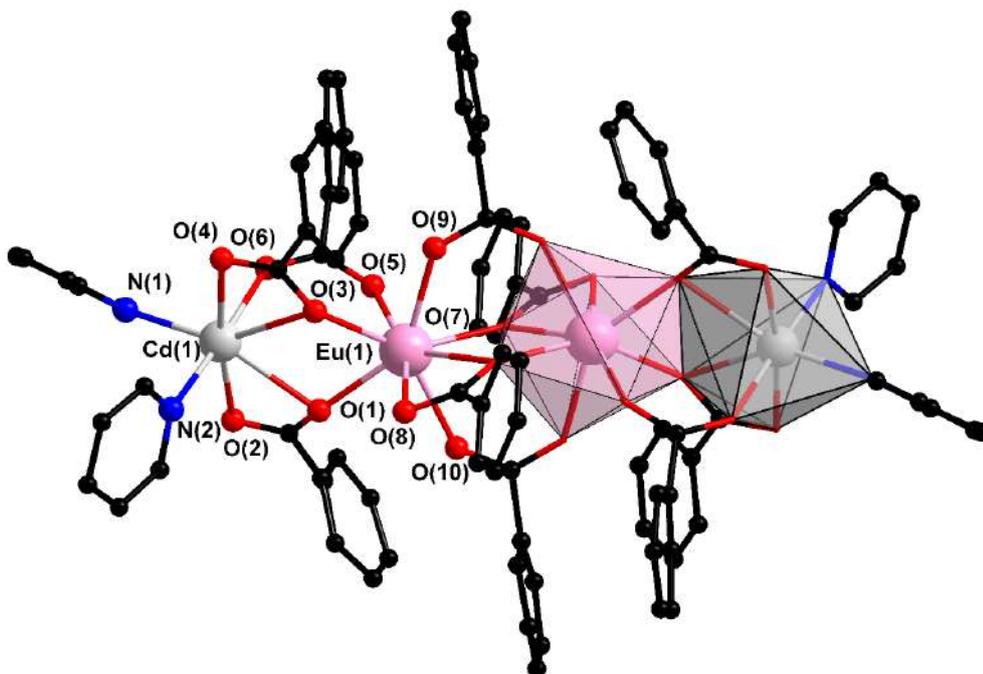
В отличие от 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных {LnCd<sub>2</sub>} комплексов, где для полного замещения координированных молекул растворителя необходимо вводить в реакционную смесь 10-ти кратный избыток пиридина, в случае пентафторбензоатных соединений достаточно и стехиометрического количества N-донорного лиганда. Тогда как введение избытка пиридина в реакцию **38.2** (Cd:L=1:10) приводит к разрушению гетерометаллического металлоостова и образованию моноядерного комплекса **41.2** [Cd(py)<sub>3</sub>(pfbnz)<sub>2</sub>], в структуре которого атом кадмия достраивает свое окружение до пентагонально-бипирамидального (CdO<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) координацией четырех атомов кислорода двух хелатно-связанных pfbnz анионов и трех атомов азота молекул пиридина.

Такое действие избытка пиридина было очень неожиданным. Многочисленные примеры из литературы показывают, что гетерометаллические карбоксилатные комплексы, в которых с атомами 3d и 4f-металлов, лития, магния или щелочноземельных элементов достаточно устойчивы, сохраняя гетерометаллический металлоостов даже при действии избытка хелатирующих N-донорных лигандов. [191, 213, 214]. Введение в реакционную смесь избытка 3-этинилпиридина (Cd:L=1:6) и кристаллизация при 10°C приводит к образованию 1D-полимера [Eu<sub>2</sub>Cd(etyru)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> · 3n(MeCN) · n(etyru) (**43.2**, рисунок 75). Использование etyru приводит к перестройке тетраядерного металлофрагмента комплекса **38.2** с образованием {Eu<sub>2</sub>Cd} металлоостова. Однако в полимерной цепи соединения **43.2** можно выделить {Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>} металлофрагменты, аналогичные **38.2**, **40.2**, **42.2**, с общим атомом кадмия для двух соседних {Eu<sub>2</sub>Cd} фрагментов. В структуре комплекса **43.2** трехъядерные {Eu<sub>2</sub>Cd} фрагменты формируют полимерную цепь за счет мостиковой координации двух  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$  и двух мостиковых пентафторбензоатных анионов. В структуре трехъядерного металлоостова центральный атом кадмия связан с каждым атомом РЗЭ одним мостиковым pfbnz анионом и одним мостиковым атомом кислорода карбоксильной группы  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$  аниона. Также один  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$  анион пентафторбензойной кислоты связывает центральный атом кадмия с двумя атомами европия, а также периферийные атомы европия между собой. Координационное окружение атома кадмия

соответствует одношпичной тригональной призме ( $\text{CdO}_6\text{N}$ ). Атомы Eu достраивают свое окружение до девятивершинного полиэдра типа 'muffin' ( $\text{EuO}_9$ ) координацией двух молекул воды или хелатно-связанного  $\text{rfbnz}$  аниона. Основные длины связей и углы для **43.2** представлены в таблице 21.



a)

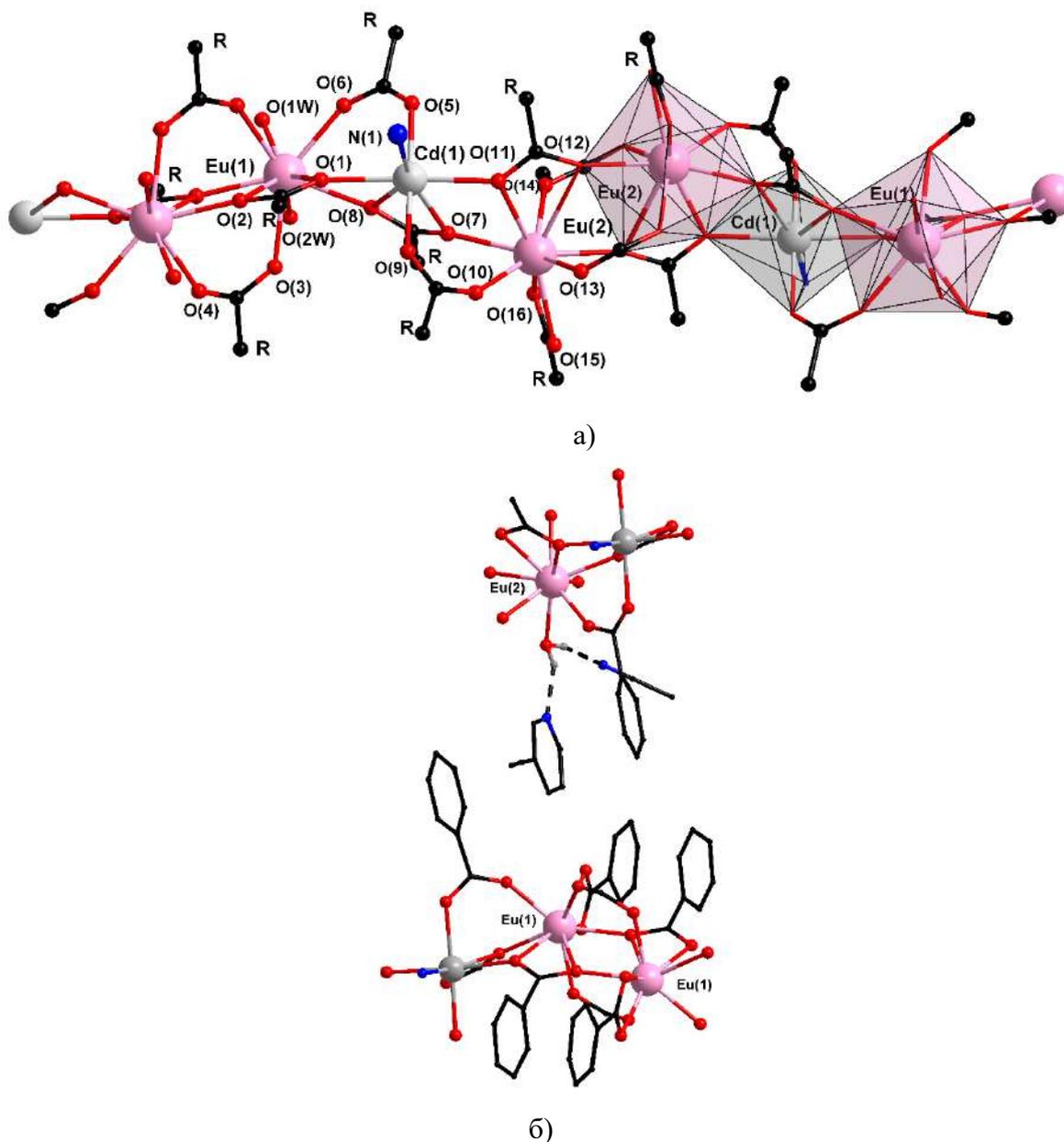


б)

**Рисунок 74** - Молекулярное строение комплексов **38.2** (а) и **40.2** (б). Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

Координированная к РЗЭ молекула воды формирует водородную связь с атомами азота сольватных молекул MeCN и etуру (N...H-O 2.72 Å, 2.89 Å, угол N-H-O 148°, 166°).

В упаковке комплекса **43.2** наблюдаются стекинг-взаимодействия между координированными и сольватными молекулами etуру соседних полимерных цепей (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями равны 3.52 Å, 3.55 Å и 3°, 5° соответственно), а также между pfbnz фрагментами внутри одной полимерной цепи (расстояние между плоскостями и угол между плоскостями равны 3.60 Å и 1° соответственно) (рисунок 75(б)).



**Рисунок 75** - Фрагмент полимерной цепи (а) и упаковки (б) комплекса **43.2**. Показаны только атомы водорода, участвующие в водородном связывании. Атомы фтора не показаны. На рисунке (а) заместители при карбоксильной группе не показаны. На рисунке (б) показаны только заместители при карбоксильной группе, участвующие в меж- и внутримолекулярных взаимодействиях.

Атомы водорода ацетиленового фрагмента и пиридинового кольца координированных и сольватных молекул етуру участвуют в С-Н...F контактах с атомами фтора pfbnz анионов внутри одной или между соседними полимерными цепями (расстояние С-Н ... F составляет 2.420-2.628 Å, угол С-Н-F составляет 111°-168°).

В отличие от молекулярных комплексов **38.2**, **40.2**, **42.2** для полимера **43.2** наблюдается значительное отклонение геометрии металлоостова от линейного (углы Cd-Eu-Eu для **43.2** составляют 110.85° и 111.45°) тогда как в случае молекулярных комплексов **38.2**, **40.2**, **42.2** геометрия металлоостова близка к линейной (Cd-Eu-Eu составляют 168.38°-172.80°). По-видимому, наличие внутри- и межмолекулярных стекинг взаимодействий приводит к искажению геометрии металлоостова **43.2**, в то время как в кристаллах близких к линейным соединений **38.2**, **40.2**, **42.2** стекинга не наблюдается.

По данным КБСД, аналогичные полимерные комплексы {Ln<sub>2</sub>M}(где М- атом переходного металла) с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными ароматическими лигандами не описаны, но синтезирован ряд полимерных {Ln<sub>2</sub>M} комплексов без ароматических N- донорных лигандов где мостиковую функцию выполняют анионы монокарбоновых кислот состава [Ln<sub>2</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(fur)<sub>8</sub>]<sub>n</sub> [135, 215] и [Ln<sub>2</sub>Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(OAc)<sub>8</sub>] [216, 217]

**Таблица 21** - Основные геометрические характеристики комплексов **40.2-43.2**.

Связь	<i>d/Å</i>			
	<b>40.2</b>	<b>41.2</b>	<b>42.2</b>	<b>43.2</b>
Cd-N (L)	2.271(11)- 2.285(13)	2.315(2), 2.334(2)	2.290(3)	2.340(12)
M-X(solv)	-	-	2.275(3) (MeCN)	2.414(9)-2.448(9) (H <sub>2</sub> O)
Cd-O (pfbnz)	2.293(10)- 2.540(9)	2.435(1), 2.631(1)	2.253 (2)-2.371(3)	2.225(8)- 2.724(9)
Eu-O (pfbnz)	2.337(10)- 2.525(10)	-	2.305(2) -2.531(2)	2.322(9) - 2.870(8) Å -
Cd...Cd	11.683	-	12.030	10.202, 10.446
Cd...Eu	3.892	-	4.079	3.923, 4.087-
Eu...Eu	3.920	-	3.926	4.216(2), 4.254(2)-
Угол	ω/град			
M—M—M	172.80(Cd-Eu- Eu)	-	168.41(Cd-Eu-Eu)	110.85, 111.45(Eu- Cd-Eu)
M = Eu или Cd, L-молекула N-донорного лиганда. X – N или O координированной молекулы растворителя				

### 3.4.3. Гетерометаллические {LnCd} и {LnZn} комплексы пентафторбензойной кислоты с 2,2'-дипиридилем и 4,4'-диметил-2,2'-дипиридилем

Использование 4,4'-диметил-2,2'-дипиридила на первый взгляд не является оправданным с точки зрения влияния на геометрию синтезируемого соединения, поскольку метильные заместители в молекуле лиганда находятся достаточно далеко от металлоцентров и практически не контактируют с заместителями других лигандов. Однако, в работах [218, 219] было показано, что сокристаллизация метилзамещенных аналогов бензола с молекулами гексафторбензола может приводить к усилению межмолекулярных взаимодействий и сокращению расстояния между ароматическими фрагментами. Поэтому при синтезе гетерометаллических комплексов была осуществлена попытка использования данного эффекта для получения структур с иным строением и свойствами по сравнению с 2,2'-bpy аналогами. Это себя полностью оправдало.

При взаимодействии  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с Kpfbnz и 2,2'-bpy формируется трехъядерный комплекс  $[\text{EuCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{pfbnz})_6(\text{NO}_3)]$  (**44.2**, рисунок 76, схема 9), при использовании в качестве исходных солей пентафторбензоатов кадмия, цинка и европия, полученных из гидроксидов соответствующих металлов, формируются тетраядерные соединения  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**45.2**, рисунок 77, схема 9),  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$  (**46.2**, схема 9). Использование 4,4'-диметил-2,2'-дипиридила приводит к кристаллизации полимерного {Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>} и молекулярного {EuZn<sub>2</sub>} комплексов  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n \cdot 4n\text{MeCN}$  (**47.2**, рисунок 79, схема 9) и  $[\text{EuZn}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_7] \cdot 2\text{MeCN}$  (**48.2**, рисунок 80, схема 9), иного по сравнению с 2,2'-bpy аналогами строения.

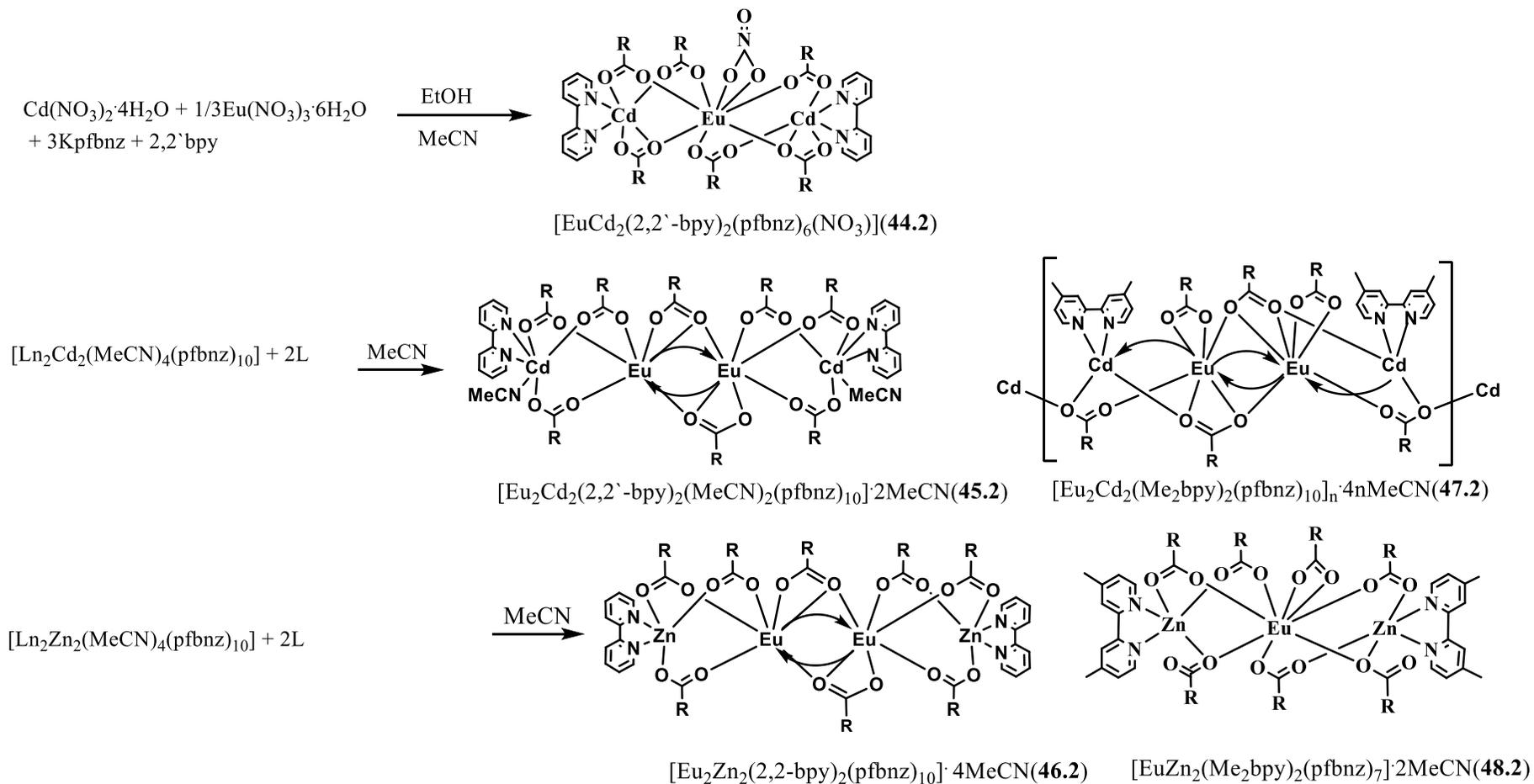
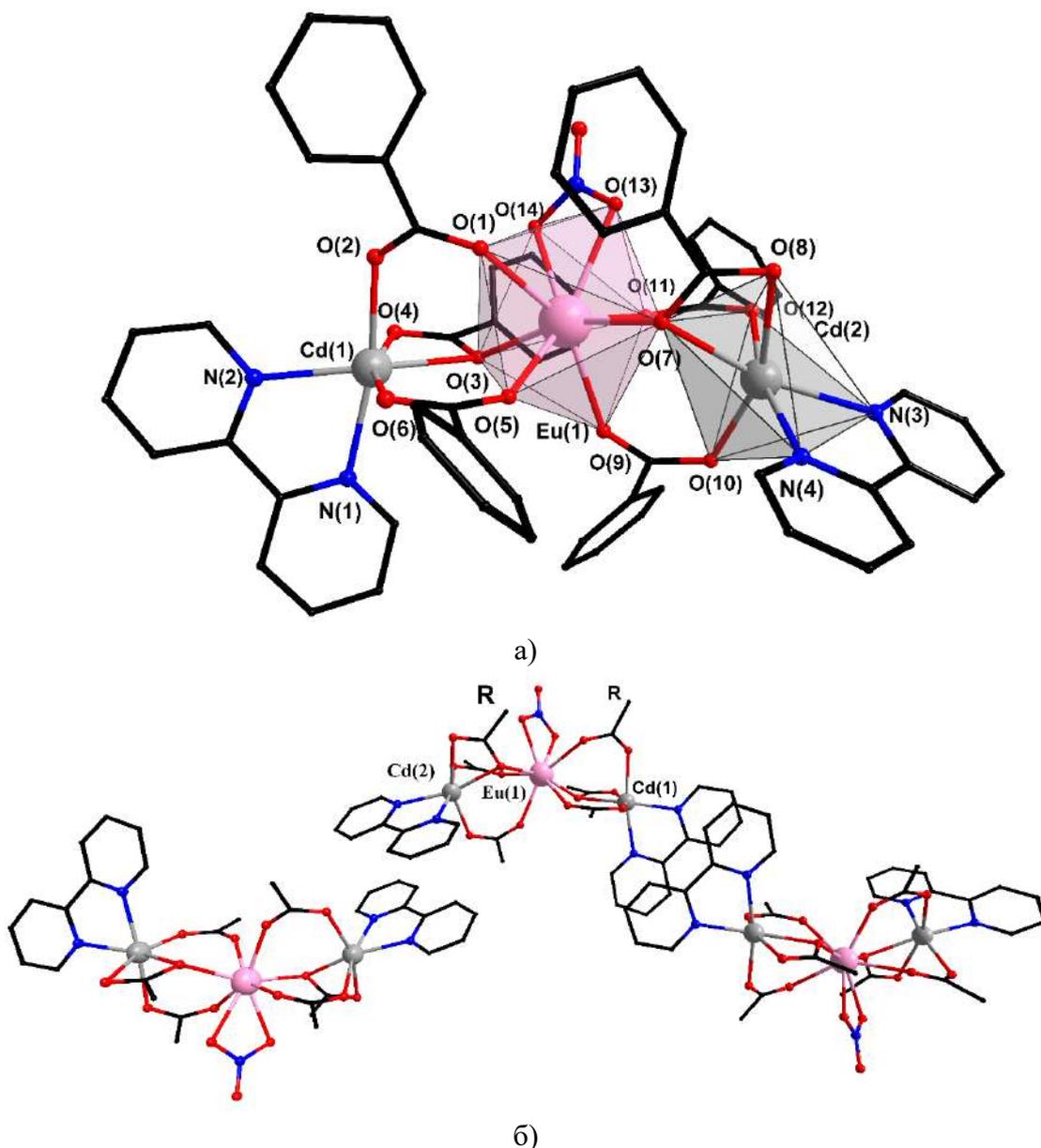


Схема 9 – Синтез и строение комплексов 44.2-48.2.



**Рисунок 76** - Строение молекулы (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) комплекса **44.2**. Атомы водорода, фтора и заместители при карбоксильной группе(б) не показаны.

Строение комплекса **44.2** аналогично полученным трехъядерным соединениям  $[\text{LnCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7]$  **16.2** и **17.2** с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты. В  $\{\text{EuCd}_2\}$  металлоостове РЗЭ связан с концевыми атомами Cd одним хелатно-мостиковым и двумя мостиковыми *rfbnz* анионами. Периферийные атомы Cd достраивают окружение до октаэдрического координацией двух атомов N молекулы 2,2'-*bpy* ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ). Центральный атом Eu достраивает свое окружение до искаженного тетрагонально-антипризматического координацией нитрат-аниона ( $\text{EuO}_8$ ). Основные длины связей и углы для **44.2** представлены в таблице 22.

В упаковке соединения **44.2** реализуются стекинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами 2,2'-*bpy* двух соседних молекул соединения (рисунок 76(б))

(расстояния между центроидами ароматических фрагментов и углы между плоскостями *N*-донорных лигандов равны 3.56-3.70 Å и 0° -2°).

Атомы водорода молекул 2,2'-bpy участвуют в формировании C-H...F контактов с атомами фтора pfbnz анионов соседних молекул комплекса (расстояние C-H...F составляет 2.520 Å, 2.585 Å; угол C-H-F составляет 169°, 135.95° соответственно).

В тетраядерных комплексах **45.2**, **46.2** центральные атомы Eu связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами. Атомы Eu связаны с периферийными атомами d-металла тремя мостиковыми pfbnz анионами. Координационное окружение Eu соответствует дважды наращенной треугольной призме (EuO<sub>8</sub>). Каждый атом цинка в **46.2** достраивает свое окружение до тетрагональной пирамиды за счет координации молекулы 2,2'-bpy (ZnO<sub>3</sub>N<sub>2</sub>). Атомы кадмия в составе **45.2** координируют молекулу 2,2'-bpy и атом азота MeCN достраивая свое окружение до тригонально-призматического (CdO<sub>3</sub>N<sub>3</sub>). Основные длины связей и углы для **44.2-46.2** представлены в таблице 22.

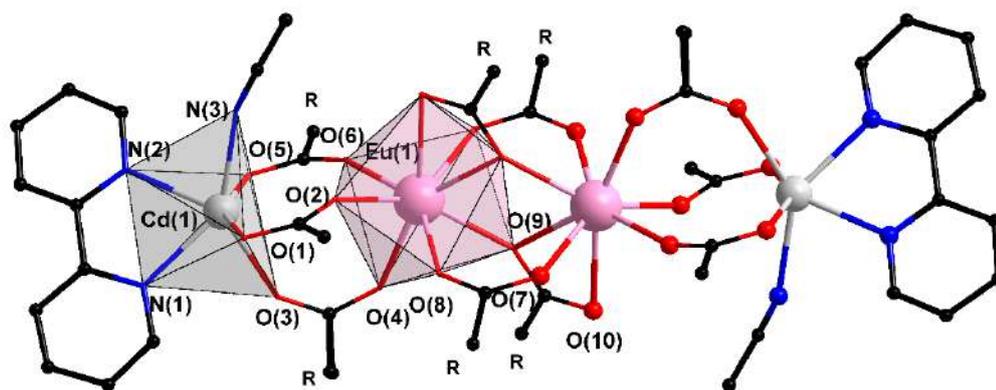
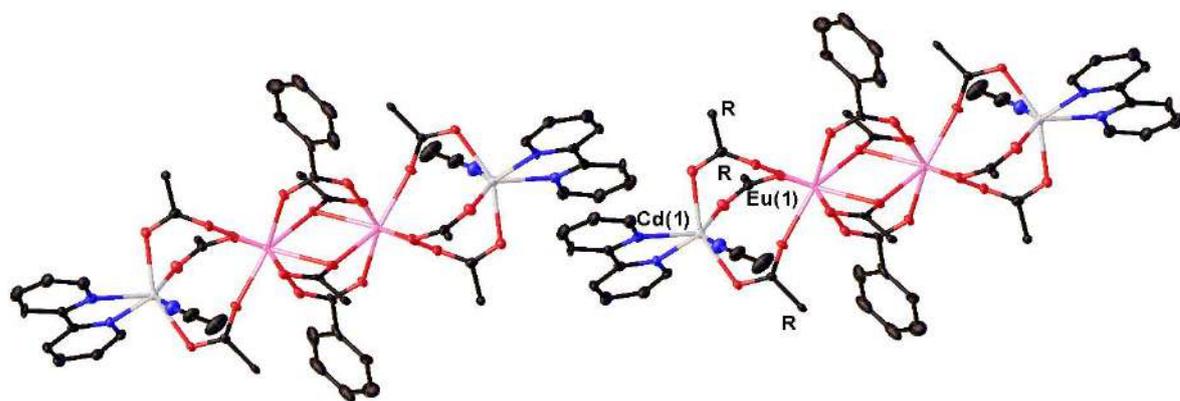
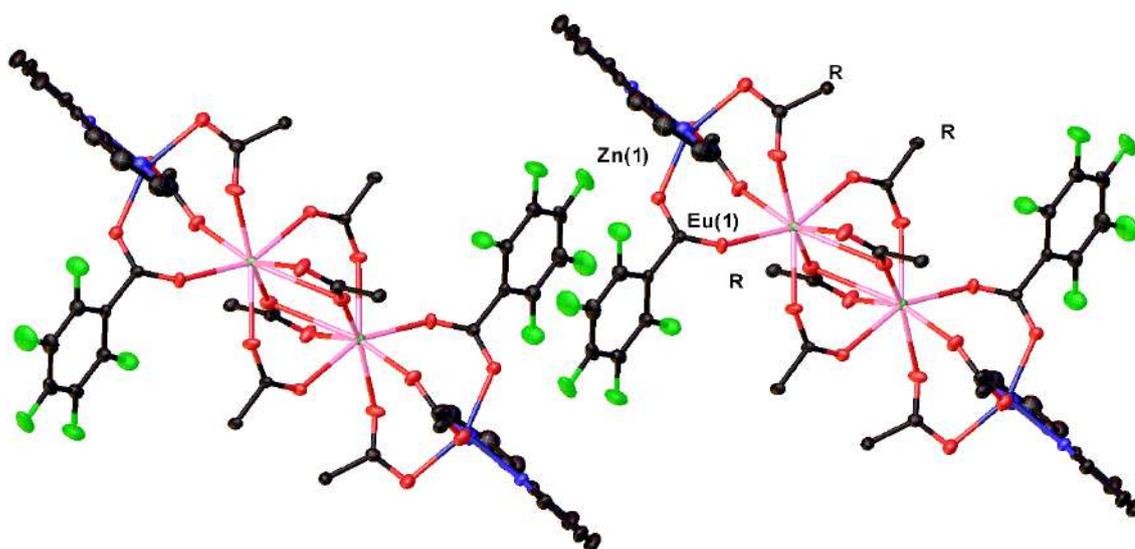


Рисунок 77 - Строение комплекса **45.2**. Атомы водорода и заместители при карбоксильной группе не показаны.

В упаковке соединения **45.2** наблюдается близкая к параллельной ориентация двух ароматических фрагментов 2,2'-bpy соседних молекул комплекса, что может свидетельствовать о наличии слабых межмолекулярных стекинг-взаимодействий (рисунок 78, расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями ароматических фрагментов составляют 3.74 Å и 9°). В случае **46.2** молекулы 2,2'-bpy также расположены параллельно, однако расстояние между плоскостями ароматических фрагментов значительно превышает 3.5 Å, тогда как взаимная ориентация наблюдается для двух pfbnz анионов соседних молекул комплекса (рисунок 78(б), расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями ароматических фрагментов равны 3.66 Å и 0°).



a)



б)

**Рисунок 78** - Фрагмент кристаллической упаковки комплексов **45.2**(а) и **46.2**(б). Показаны только заместители при карбоксильной группе, участвующие в стекинг-взаимодействиях. Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

По данным КБСД гетерометаллические  $\{LnCd\}$  карбоксилатные комплексы с молекулами 2,2'-bpy, помимо синтезированных в рамках данной работы, не описаны. Также не удалось обнаружить примеров карбоксилатных комплексов кадмия с одновременной координацией молекул 2,2'-bpy и MeCN к одному атому металла. В случае  $\{EuZn\}$  соединений сообщается о двух примерах тетрадерных  $\{Eu_2Zn_2\}$  гетерометаллических комплексов с анионами  $\alpha$ -нафтойной кислоты (Hnaph) и 2,2'-bpy  $[Eu_2Zn_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{naph})_{10}]\cdot\text{MeCN}$  и  $[Eu_2Zn_2(2,2'\text{-bpy})_2](\text{naph})_8(\text{NO}_3)_2\cdot\text{MeCN}$  близкого с **45.2**, **46.2** строения. [3]. Также описан пример трехъядерного и анионного комплексов с анионами пивалиновой кислоты (Hpriv) и молекулами 2,2'-bpy  $[EuZn_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{priv})_6(\text{NO}_3)]$  и  $[Zn_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{priv})_3]^+[EuZn(2,2'\text{-bpy})(\text{priv})_3(\text{NO}_3)_3]^-$  [168].

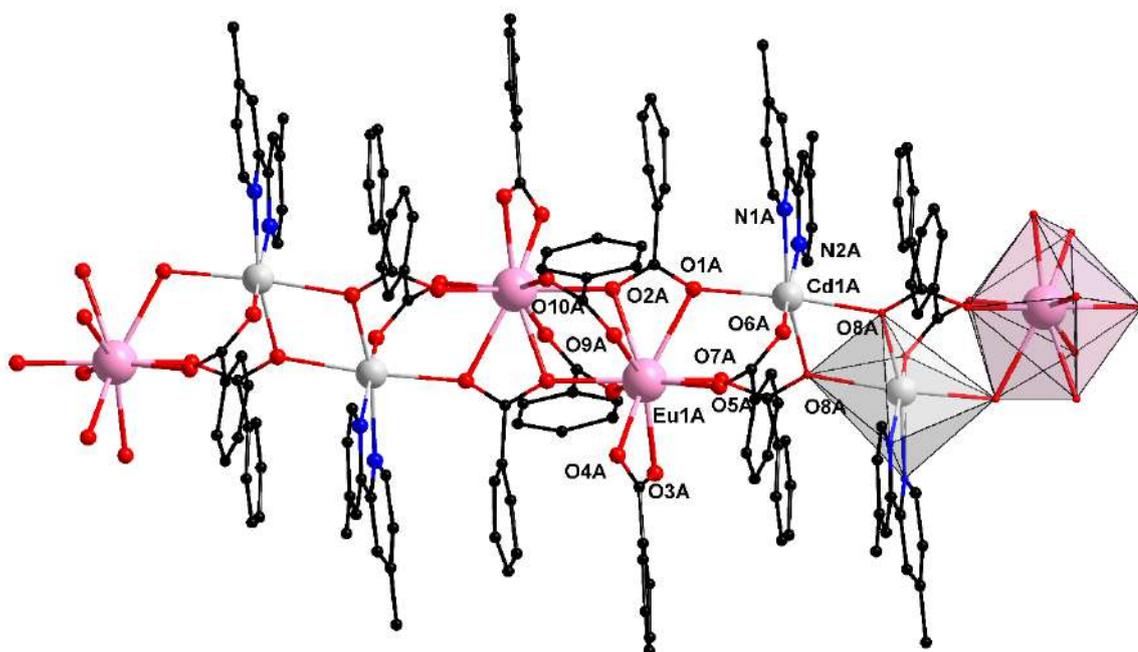
Использование  $\text{Me}_2\text{bpy}$ , в аналогичных с **45.2** условиях, приводит к кристаллизации тетраядерного 1D-полимерного комплекса  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n \cdot 4n\text{MeCN}$  (**47.2**, рисунок 79(a)), в упаковке которого формируются две независимые полимерные цепи аналогичного состава и строения. В соединении **47.2**  $\{\text{Eu}_2\text{Cd}_2\}$  фрагменты формируют полимерную цепь за счет координации периферийными атомами Cd двух соседних тетраядерных фрагментов  $\mu_3\kappa^1\kappa^1\kappa^1 \text{pfbnz}^-$  анионов. Центральные атомы Eu связаны между собой двумя мостиковыми и  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1 \text{pfbnz}$  анионами. Атомы кадмия и европия связаны одним мостиковым, одним  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$  и одним  $\mu_3\kappa^1\kappa^1\kappa^1 \text{pfbnz}$  анионами. Атомы европия достраивают свое окружение до двухшапочной тригональной призмы ( $\text{EuO}_8$ ) за счет координации хелатно-связанного  $\text{pfbnz}$  аниона. Атомы кадмия дополнительно координируют два атома N молекулы  $\text{Me}_2\text{bpy}$ , достраивая окружение до искаженного октаэдрического ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ). Основные длины связей и углы для **45.2** представлены в таблице 22.

В упаковке комплекса **47.2** наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов  $\text{Me}_2\text{bpy}$  и двух ближайших  $\text{pfbnz}$  анионов (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями ароматических фрагментов равны 3.63 Å и 3°, 3.65 Å и 10° (полимерная цепь А) и 3.66 Å и 5°, 3.77 Å и 0° (полимерная цепь В)).

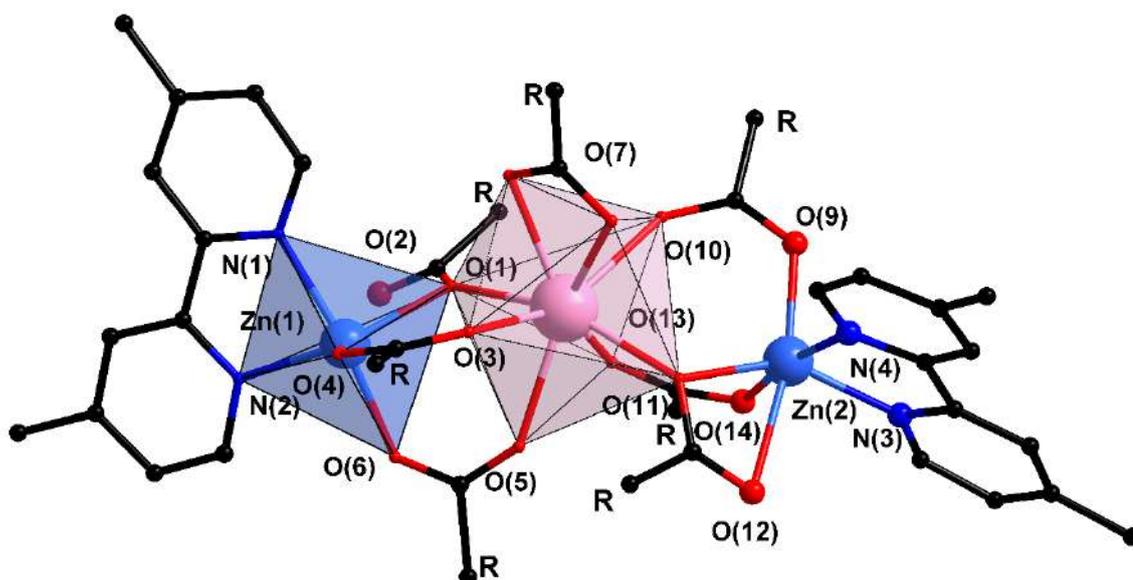
Полимерное строение комплекса **47.2** и сокращение расстояний между ароматическими фрагментами иллюстрирует, что введение  $\sigma$ -донорных заместителей в молекулу 2,2'-дипиридила усиливает стекинг-взаимодействия между фторированными и нефторированными ароматическими фрагментами.

В упаковке комплекса **47.2** присутствуют С-Н...F контакты между атомами Н метильных групп  $\text{Me}_2\text{bpy}$  и атомами F внутри одной и между соседними полимерными цепями (расстояние С-Н...F составляет 2.265-2.580Å; угол С-Н-F составляет 142-153°)

В структуре комплекса **47.2** наблюдается значительное искажение линейной геометрии тетраядерного металлоостова, как и в случае полимера **43.2**, тогда как в случае молекулярного соединения **46.2** геометрия металлоостова близка к линейной. По-видимому, искажение металлоостова связано с образованием внутри- и межмолекулярных взаимодействий.



а)



б)

**Рисунок 79** – а) Фрагмент полимерной цепи А комплекса **47.2**. Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны. б) Строение комплекса **48.2**. Заместители при карбоксильной группе, атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

Использование  $\text{Me}_2\text{bpy}$ , в аналогичных с **46.2** условиях, приводит к кристаллизации искаженного трехъядерного комплекса  $[\text{EuZn}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_7] \cdot 4\text{MeCN}$  (**48.2**, рисунок 79(б)). В структуре несимметричного комплекса **48.2** центральный атом Eu связан с концевыми атомами Zn двумя мостиковыми pfbnz анионами и мостиковым атомом кислорода pfbnz аниона. Центральный атом Eu достраивает окружение до квадратной антипризмы за счет координации хелатно-связанного pfbnz аниона ( $\text{EuO}_8$ ).

Координационное окружение цинка соответствует тригональной бипирамиде ( $ZnO_3N_2$ ). Основные длины связей и углы **46.2-48.2** представлены в таблице 22.

В кристаллической упаковке **48.2** наблюдаются межмолекулярные взаимодействия между  $pfbnz$  анионами и  $Me_2bpy$  соседних молекул комплекса (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями ароматических фрагментов равны  $3.56 \text{ \AA}$  и  $6^\circ$ ,  $3.56 \text{ \AA}$  и  $0^\circ$ ,  $3.60 \text{ \AA}$  и  $3^\circ$ ,  $3.55 \text{ \AA}$  и  $2^\circ$ ). Таким образом, каждая молекула комплекса **48.2** участвует в стекинг-взаимодействиях с четырьмя соседними  $\{EuZn_2\}$  металлофрагментами. Атомы водорода  $Me_2bpy$  формируют C-H...F контакты с атомами F  $pfbnz$  анионов (расстояние C-H...F составляет  $2.462-2.620 \text{ \AA}$ ; угол C-H-F составляет  $130-162^\circ$ ).

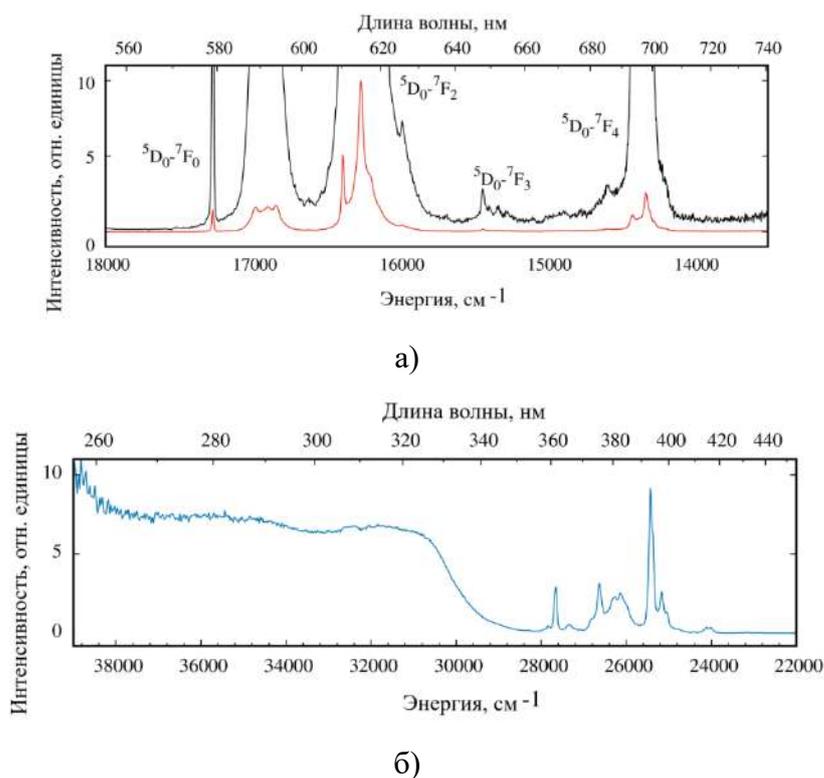
**Таблица 22** - Основные геометрические характеристики комплексов **44.2-48.2**.

Связь	$d/\text{\AA}$				
	<b>44.2</b> M=Cd	<b>45.2</b> M=Cd	<b>46.2</b> M=Zn	<b>47.2</b> M=Cd	<b>48.2</b> M=Zn
M-N (L)	2.268(3)- 2.305(4)	2.342(7), 2.351(8)	2.068(4), 2.128(5)	2.29(1)-2.32(1)	2.050(4)- 2.122(5)
M-O (pfbnz)	2.212(3)- 2.529(2)	2.267(6)- 2.342(7)	2.021(3)- 2.115(4)	2.18(1)-2.42(1)	2.018(3)- 2.560(4)
M-N (solv)	-	2.399(10)	-	-	-
Eu-O(pfbnz)	2.353(3)- 2.433(2)	2.386(6)- 2.514(6)	2.336(4)- 2.776(4)	2.35(1)-2.75(1)	2.372(4)- 2.472(4)
Eu-O (NO <sub>3</sub> )	2.469(3)- 2.478(2)	-	-	-	-
Cd...Eu	3.903(5), 3.933(6)	4.293(7)	4.157(8)	4.159(1), 4.207(1)	3.727(8), 3.777(8)
Eu...Eu	-	3.931(9)	4.107(6)	4.049(2), 4.215(2)	-
	$\omega/\text{град}$				
M-Eu-M <sup>^</sup>	148.65° (M <sup>^</sup> =Cd)	167.31° (M <sup>^</sup> =Eu)	169.24° (M <sup>^</sup> =Eu)	109.96(3)°, 114.23(3)° (M <sup>^</sup> =Eu)	152.74(4)° (M <sup>^</sup> =Eu)

Спектр фотолюминесценции комплекса **44.2**, регистрируемый при комнатной температуре, характерен для излучения иона Eu(III) при переходе от уровня  $^5D_0$  до уровней  $^7F_J$  (где  $J = 0-4$ ) (рис. 80(а)). Одинокрая симметричная линия синглетного перехода  $^5D_0-^7F_0$  и моноэкспоненциальное поведение кривых затухания люминесценции указывают на наличие только одного типа люминесцирующих металлоцентров. В спектрах возбуждения образцов комплекса (рис. 80(б)), полученных при регистрации люминесценции ионов лантаноидов присутствуют широкие полосы, соответствующие возбуждению органических лигандов, а также узкие полосы, которые относятся к f-f-переходам ионов лантанидов.

Широкополосное возбуждение комплекса **44.2** простирается до 330 нм и имеет два максимума при 280 и 315 нм, которые связаны с  $n, \pi-\pi^*$  и S0-S1 переходами 2,2'-бипиридилных лигандов соответственно. Пентафторбензойный лиганд также может участвовать в процессах поглощения и переноса энергии. Интенсивные f-f переходы европия(III) указывают на неэффективный перенос энергии лиганд-металл, вызванный высоким положением триплетного уровня. Разница энергий между состоянием T1 лиганда bpy и уровнем  $^5D_0$  иона  $Eu^{3+}$  составляет около  $5690 \text{ см}^{-1}$ , в то время как согласно эмпирическим правилам оптимальный энергетический разрыв должен лежать в диапазоне  $2000-2500 \text{ см}^{-1}$  [132].

Чрезвычайно большое время жизни люминесценции  $\tau_{obs}$  возбужденных состояний ионов лантанидов при  $T=300 \text{ К}$  обусловлено отсутствием высокочастотных осциллирующих связей во внутренней координационной сфере ионов лантаноидов ( $\tau_{obs}$  составляет  $2.15 \pm 0.05 \text{ мс}$ ). При анализе люминесценции этих комплексов показано, что замена 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты в  $[EuCd_2(2,2'\text{-bpy})_2(H_2O)(dtbbnz)_7] \cdot MeCN \cdot 2THF \cdot 3H_2O$  (**15.2**) на анион пентафторбензойной кислоты в **44.2** приводит к двукратному росту квантового выхода до 25% и времени жизни до 2150 мкс. Возможно, причиной такого эффекта является более подходящий по энергии триплетный уровень аниона pfbnz ( $22\,000 \text{ см}^{-1}$ ) [149], что делает более эффективным перенос энергии от лиганда на люминесцирующие уровни иона металла ( $^1D_0$ ).



**Рисунок 80 – а)** Спектр фотолюминесценции комплекса **44.2** (возбуждение  $\lambda_{ex}=280$  нм,  $T=300$  К). **б)** Спектр возбуждения комплекса **44.2** ( $\lambda_{em}=615$  нм) при  $T=300$  К.

### 3.4.4. Гетерометаллические {LnCd} и {LnZn} комплексы пентафторбензойной кислоты с 1,10-фенантролином и его замещенными аналогами.

При взаимодействии  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  с Kpfbnz и phen образуется полимерный комплекс  $[Ln_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_8(NO_3)_2]_n \cdot 2nMeCN \cdot nH_2O$  ( $Ln = Eu$ (**49.2Eu**),  $Tb$ (**49.2Tb**)). Заменой нитратов металлов на предварительно выделенные пентафторбензоаты в аналогичной реакции при комнатной температуре была получена серия комплексов  $[Ln_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}]_n \cdot 2nMeCN$  ( $Ln = Eu$  (**50.2Eu**),  $Tb$  (**50.2Tb**), рисунок 81(a),  $Gd$ (**50.2Gd**)), которые также представляют собой 1D координационные полимеры. Повышение температуры реакции и кристаллизации до  $80^\circ C$  способствовало выделению аналогичного с **50.2** комплекса, но молекулярного строения  $[Tb_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}]$  (**51.2**, рисунок 81(б)). Замена кадмия на цинк в описанной реакции и вариация температуры синтеза и кристаллизации от  $25$  до  $80^\circ C$  показали, что в этих условиях кристаллизуется только один продукт – молекулярный тетраядерный комплекс  $[Ln_2Zn_2(phen)_2(pfbnz)_{10}] \cdot 2MeCN$  ( $Ln = Eu$ (**52.2Eu**),  $Tb$ (**52.2Tb**),  $Gd$ (**52.2Gd**)). Взаимодействие пентафторбензоатов цинка, кадмия, европия и 1,10-фенантролина в ацетонитриле (в соотношении 1:1:2:2 соответственно) приводит к кристаллизации гетерометаллического {Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>} молекулярного комплекса  $[Eu_2Cd_2(phen)_4(pfbnz)_{10}] \cdot 4MeCN$  (**53.2**), где к каждому атому металла координирована молекула phen.

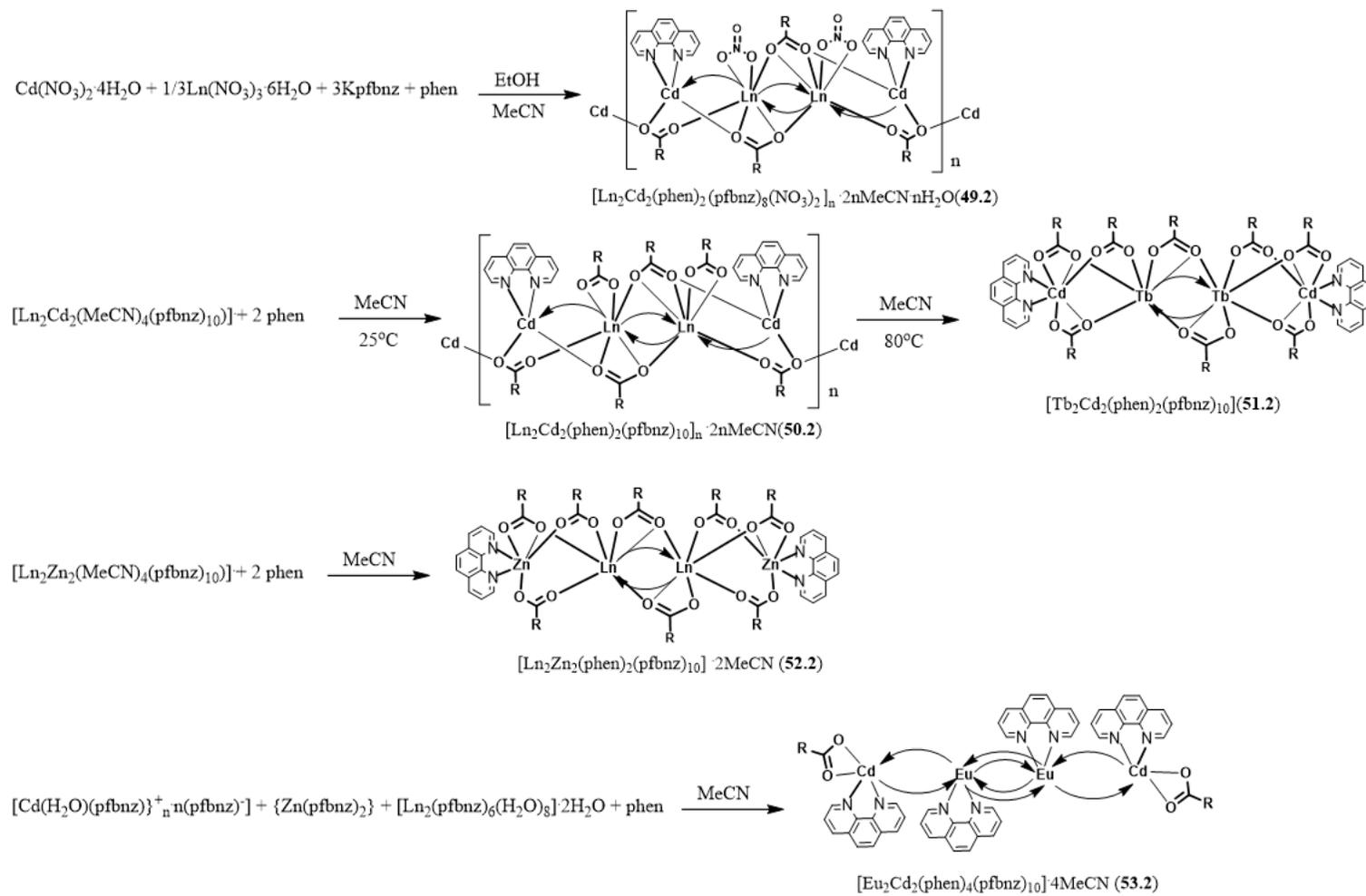


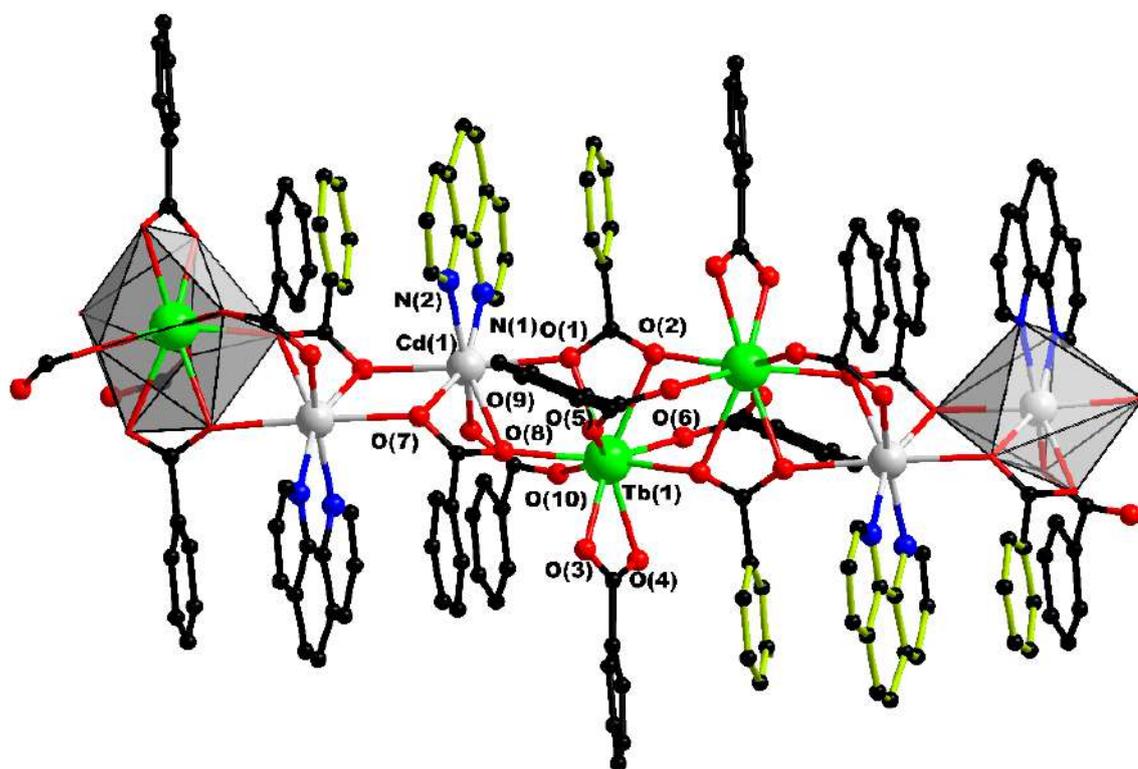
Схема 10 - Синтез и строение комплексов 49.2-53.2.

По данным РСА полимерные цепи  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  **49.2** и  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  **50.2** построены из тетраядерных цепочечных  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  фрагментов, в которых, как и в молекулярных  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  комплексах, атомы кадмия являются периферийными, а атомы лантанидов – центральными. С каждым атомом металла **49.2** или **50.2** один из пентафторбензоатных анионов связан хелатно, при этом один из атомов кислорода этого аниона обеспечивает мостиковое связывание с атомом лантанида «своего»  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  четырехъядерного фрагмента, а второй атом кислорода обеспечивает мостиковое связывание с атомом кадмия соседнего  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  фрагмента. Поскольку фрагменты эквивалентные и centrosимметричны, то они при таком строении оказываются связаны между собой двумя мостиковыми атомами кислорода двух карбоксилатных анионов. Каждый атом кадмия достраивает свое окружение до пентагональной бипирамиды ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ ) координацией двух атомов N молекулы phen и атомов O одного мостикового, одного  $\mu_3\text{K}^1\text{K}^2\text{K}^1$  и одного  $\mu_3\text{K}^1\text{K}^1\text{K}^1$ -pfbnz анионов. Атомы Ln достраивают свое координационное окружение до девятивершинного полиэдра типа “muffin” ( $\text{LnO}_9$ ) хелатной координацией двух атомов O нитрат или pfbnz аниона и атомов O одного мостикового, двух  $\mu_3\text{K}^1\text{K}^2\text{K}^1$  и одного  $\mu_3\text{K}^1\text{K}^1\text{K}^1$  pfbnz анионов. Основные длины связей и углы для **49.2-50.2** представлены в таблице 23.

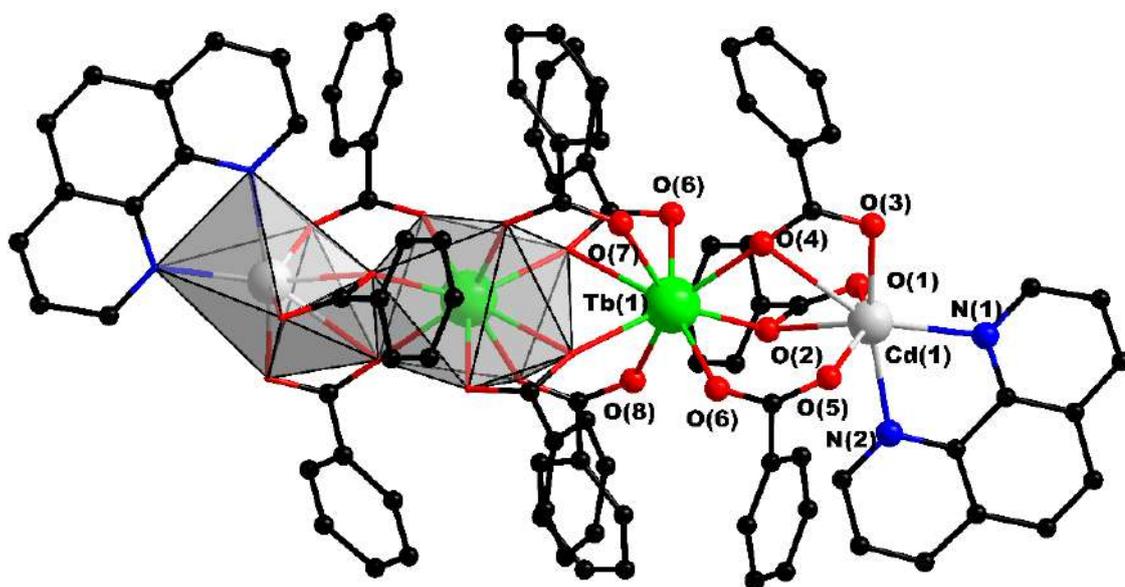
В структурах полимерных комплексов наблюдается значительное уменьшение угла Cd-Ln-Ln в тетраядерных фрагментах по сравнению с молекулярными соединениями **38.2**, **40.2**, **42.2**, **45.2** (с  $\sim 172^\circ$  до  $115^\circ$ ). По-видимому, искажение металлоостова связано с внутримолекулярными взаимодействиями между ароматическими фрагментами пентафторбензоатных заместителей и молекулами 1,10-фенантролина (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют  $3.57 \text{ \AA}$ ,  $3.60 \text{ \AA}$ ,  $3^\circ$ ,  $2^\circ$  для комплекса **49.2** и  $3.59 \text{ \AA}$ ,  $3.64 \text{ \AA}$ ,  $6^\circ$ ,  $5^\circ$  для комплекса **50.2** соответственно). В упаковке полимерного комплекса **50.2** наблюдаются C-H...F контакты между атомами водорода молекул phen и атомами фтора pfbnz анионов соседних полимерных цепей (расстояние C-H...F и угол C-H-F лежат в диапазоне  $2.471\text{-}2.525 \text{ \AA}$  и  $123^\circ$  -  $172^\circ$  соответственно).

По данным КБСД все остальные известные гетерометаллические комплексы  $\{\text{LnM}\}$  (где M- переходный металл) с анионами монокарбоновых кислот и молекулами phen или его замещенными аналогами (описано 55 соединений) являются молекулярными. Структура комплексов **49.2(Tb)** и **50.2(Tb)** определена методом РСА. Данные РФА показали идентичность поликристаллического образца **49.2Eu** и полученных кристаллов

49.2Tb (рисунок 82(a)), а также поликристаллических образцов 50.2Eu, 50.2Gd и полученных кристаллов 50.2Tb (рисунок 82(б)).

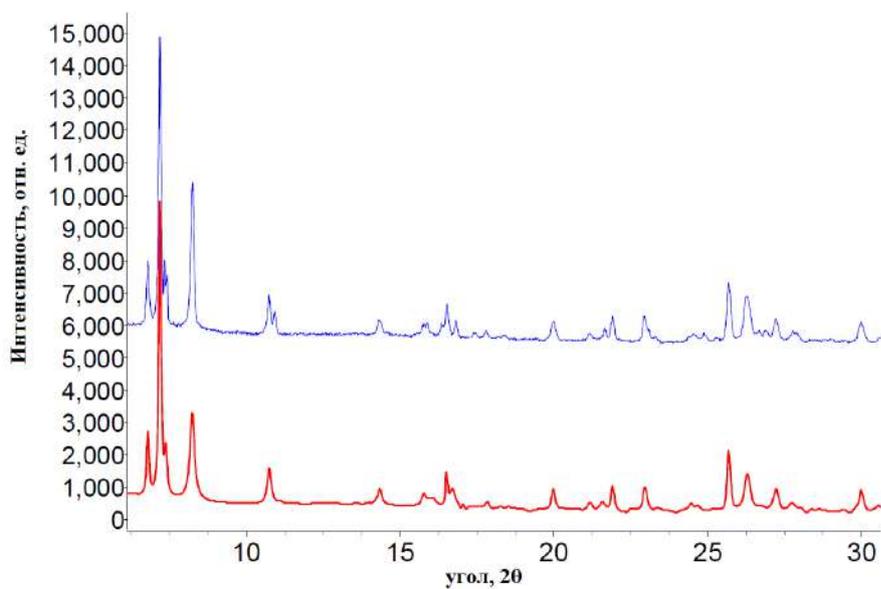


а)

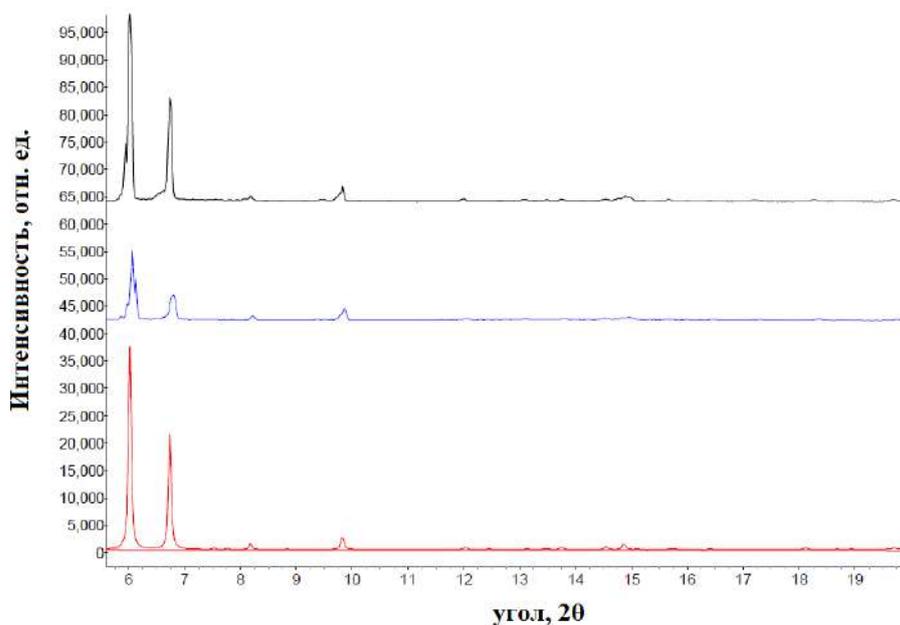


б)

**Рисунок 81** - Фрагмент полимерной цепи **50.2** (а) и строение молекулярного комплекса **51.2** (б). Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны. Ароматические фрагменты, участвующие в внутримолекулярных взаимодействиях, выделены зеленым цветом.



а)



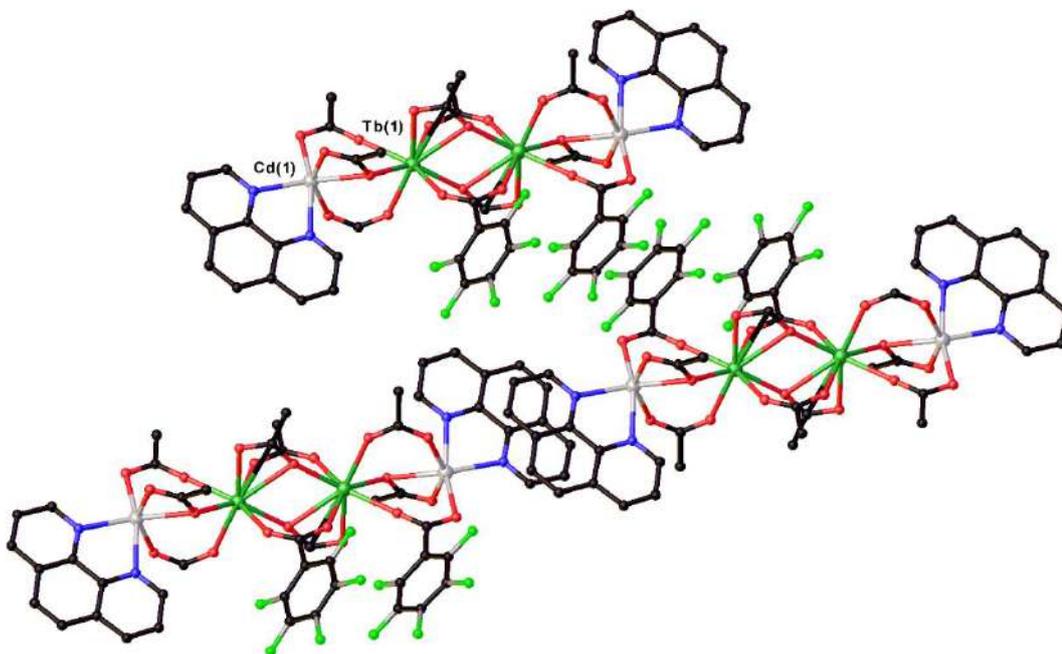
б)

**Рисунок 82 – (а)** Сравнение расчетной для комплекса **49.2Tb** (красная) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца **49.2Eu** (синяя). **(б)** Сравнение расчетной для комплекса **50.2Tb** (красная) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца **50.2Eu** (синяя) и **50.2Gd** (черная).

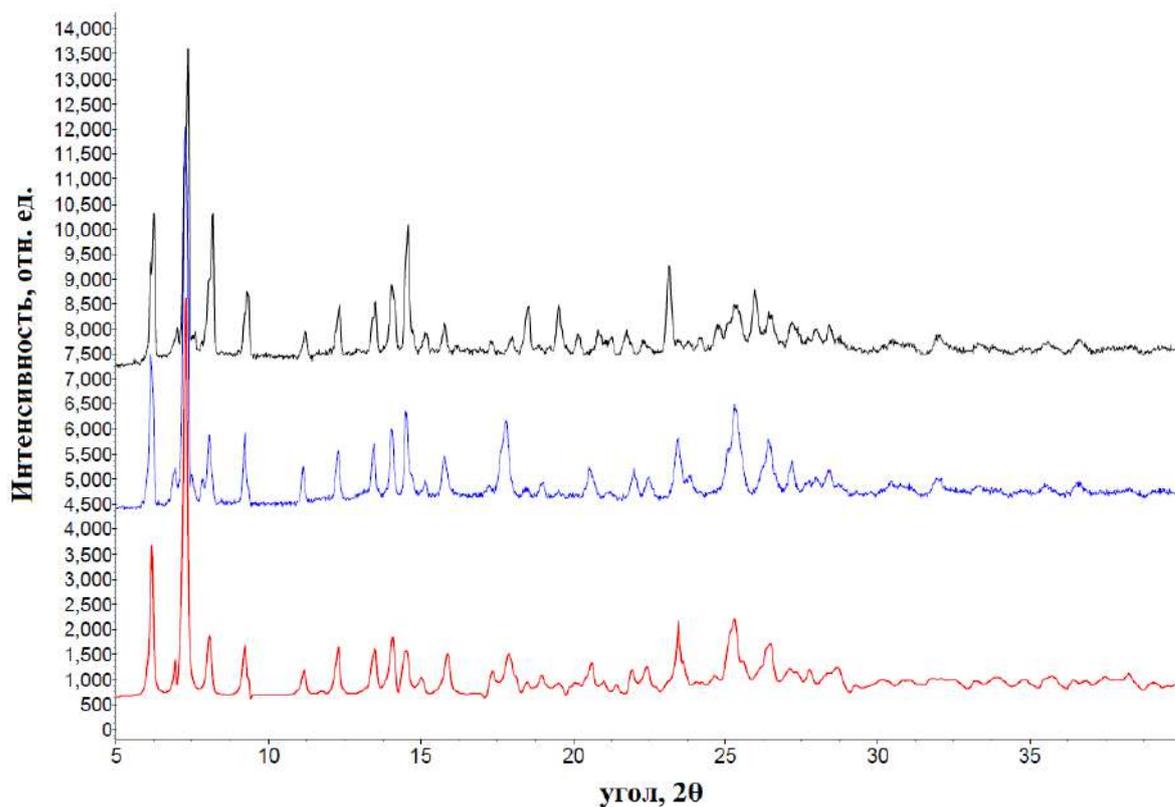
Строение линейного тетраядерного  $\{Ln_2M_2\}$  металлоостова молекулярных комплексов  $[Tb_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}]$  (**51.2**, рисунок 81(б)) и  $[Ln_2Zn_2(phen)_2(pfbnz)_{10}] \cdot 2MeCN$  (**52.2Eu**, **52.2Tb**, **52.2Gd**) аналогично и подобно структуре  $\{Ln_2M_2\}$  островных соединений **38.2-40.2**, **42.2**, **45.2**, где центральные атомы металлов связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами. Периферийные атомы

металла связаны с РЗЭ мостиковым и двумя хелатно мостиковыми (комплекс **51.2**) или двумя мостиковыми и хелатно-мостиковым pfbnz анионами (**52.2**). Координационное окружение атомов цинка и кадмия соответствует октаэдру ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ ,  $\text{ZnO}_4\text{N}_2$ ). Основные длины связей и углы для **51.2** представлены в таблице 23. Строение комплекса **52.2Tb** определено методом РСА. Данные РФА показали идентичность поликристаллических образцов **52.2Eu**, **52.2Gd** и полученных кристаллов **52.2Tb** (рисунок 84),

В упаковке комплексов **51.2** (рисунок 83) и **52.2** наблюдается параллельная ориентация pfbnz фрагментов внутри одной молекулы комплекса и между соседними молекулярными фрагментами (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.71 Å и  $0^\circ$  для комплекса **51.2**, 3.70 Å и  $0^\circ$  для комплекса **52.2Tb**), а также ароматических фрагментов phen соседних молекул комплекса (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями составляет 3.42 Å и  $0^\circ$  для комплекса **51.2**, 3.51 Å и  $0^\circ$  для комплекса **52.2Tb**). Атомы водорода каждой молекулы phen в **51.2** формируют С-Н...F контакты с атомами фтора pfbnz анионов двух соседних молекул комплекса (расстояния С-Н...F и углы С-Н-F лежат в диапазоне 2.458-2.641 Å и  $142$ - $166^\circ$ ).



**Рисунок 83** - Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **51.2**. Показаны только ароматические фрагменты, участвующие в стекинг-взаимодействиях. Атомы водорода не показаны.



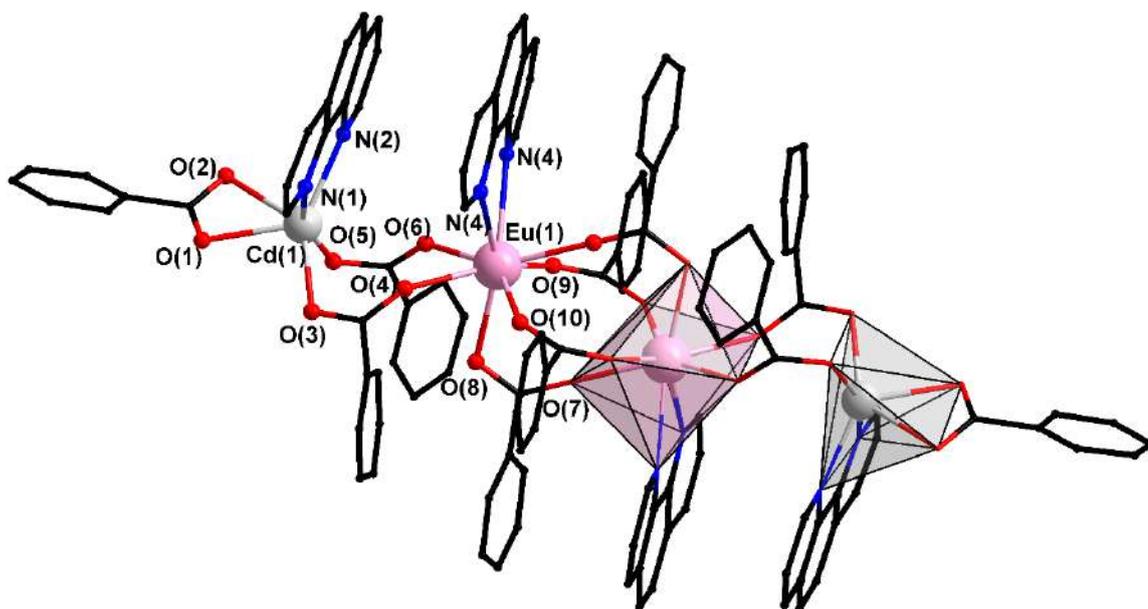
**Рисунок 84** – Сравнение расчетной для комплекса **52.2Tb** (красная) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца **52.2Eu** (синяя) и **52.2Gd** (черная).

В отличие от рассмотренных выше гомо- и гетерометаллических пентафторбензоатных координационных полимеров кадмия на примере комплексов с анионами пентафторбензойной кислоты и 1,10-фенантролином показано, что тетраядерные фрагменты  $\{Ln_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}\}$  могут кристаллизоваться в виде изолированных молекул (**51.2**) или связанных между собой в полимерную цепь (**50.2**), что определяется температурой реакции и кристаллизации. Четырехъядерный гетерометаллический фрагмент  $\{Ln_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}\}$  координационного полимера **50.2** и молекулярного комплекса **51.2** при идентичном составе имеют существенно разное строение. В структуре **51.2** атомы металлов расположены практически на одной линии, тогда в четырехъядерном фрагменте  $\{Ln_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}\}$  полимера **50.2** наблюдается уже отмеченный нами в случае комплексов **43.2**, **47.2** мотив сжатого строения. В результате происходит сближение ароматических фрагментов и зигзагообразное расположение атомов металлов, что обеспечивает возможность образования полимерной структуры.

Система с ионами цинка индифферентна к варьированию температуры, что, по-видимому, обуславливается меньшим радиусом атомов цинка по сравнению с кадмием, препятствующим координации карбоксилатных групп соседней молекулы комплекса, в

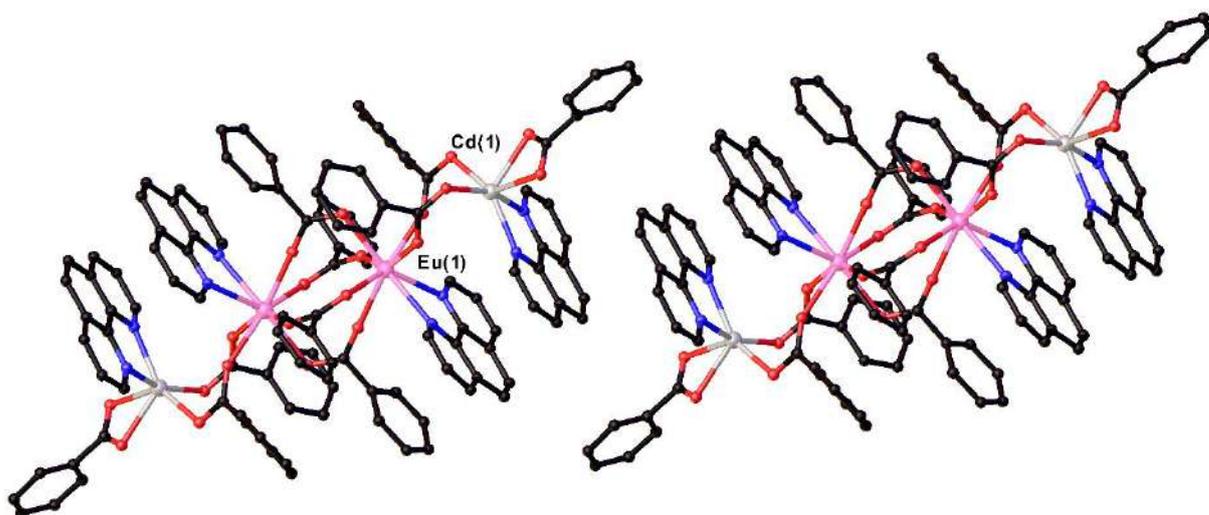
результате чего нам удается наблюдать только молекулярные структуры кристаллизующихся соединений.

Попытка синтеза гетерометаллического  $\{LnCd\}$  соединения в присутствии пентафторбензоата цинка привела к кристаллизации комплекса  $[Eu_2Cd_2(phen)_4(pfbnz)_{10}] \cdot 4MeCN$  (**53.2**, рисунок 85). В структуре **53.2** формируется более ‘рыхлый’ тетраядерный металлоостов, где атомы металлов связаны только мостиковыми pfbnz анионами, что приводит к увеличению расстояния Cd...Ln по сравнению с тетраядерным молекулярным комплексом **51.2**, а каждый атом металла координирует хелатно-связанную молекулу phen. Координационное окружение Eu соответствует квадратной антипризме ( $EuO_7N_2$ ), а атом кадмия достраивает свое окружение до тригональной призмы координацией хелатно-связанного pfbnz аниона ( $CdO_4N_2$ ). Основные длины связей и углы для **53.2** представлены в таблице 23.



**Рисунок 85** - Строение комплекса **53.2**. Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

В упаковке комплекса **53.2** (рисунок 86) наблюдается параллельная ориентация ароматических фрагментов pfbnz<sup>-</sup> и phen внутри одной и между соседними молекулами комплекса, что может свидетельствовать о наличии стекинг-взаимодействий (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.56 Å, 0.° и 3.70 Å, 5.° соответственно).



**Рисунок 86** - Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **53.2**. Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

По данным КБСД не удалось найти примеров гетерометаллических комплексов РЗЭ с переходными металлами и анионами монокарбоновых кислот, где к каждому атому металла была бы координирована молекула *N*-донорного хелатирующего лиганда.

**Таблица 23** - Основные геометрические характеристики комплексов **49.2-53.2**.

Связь	<i>d/Å</i>				
	<b>49.2Tb</b> M=Cd	<b>50.2Tb</b> M=Cd	<b>51.2</b> M=Cd	<b>52.2Tb</b> M=Zn	<b>53.2</b> M=Cd
M-N (phen)	2.272(4)- 2.312(4)	2.304(12)- 2.335(13)	2.293(4)- 2.350(5)	2.089(6)- 2.138(6)	2.267(9), 2.332(9)
M-O (pfbnz)	2.281(4)- 2.530(4)	2.184(10)- 2.459(9)	2.250(4)- 2.807(3)	2.034(5)- 2.456(5)	2.212(7)- 2.453(7)
Ln-O(pfbnz)	2.334(4)- 2.576(4)	2.372(9)- 2.717(9)	2.314(3)- 2.654(3)	2.340(5)- 2.607(4)	2.329(6)- 2.439(6)
Ln-N(phen)	-	-	-	-	2.558(7), 2.635(7)
M...Ln	3.994	3.950	3.917	3.857	4.542
Ln...Ln	4.0160(7)	3.995	4.015(4)	3.983(7)	4.409
	$\omega/\text{град}$				
M-Ln-Ln	119.0°	115.5°	171.65°	161.76°	162.55°

Для изучения влияния объемных заместителей в молекуле фенантролина на структуру и свойства гетерометаллических комплексов пентафторбензойной кислоты были синтезированы соединения с молекулами пиразино[2,3-*f*][1,10]фенантролина(pzphen), батофенантролина(batphen), 2,9-диметилбатофенантролина(Me<sub>2</sub>batphen). При использовании замещенных 1,10-фенантролина, в реакциях аналогичных **50.2**

формируются молекулярные и полимерные комплексы  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{pzphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n$  (**54.2**, рисунок 87(а) схема 11),  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{batphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**55.2**, рисунок 87(б), схема 11),  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Me}_2\text{batphen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (**56.2**, рисунок 88, схема 11).

В структуре **54.2** и **55.2** атомы металла в тетраядерном фрагменте  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  связаны за счет четырех мостиковых и двух  $\mu^3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ -pfbnz анионов (в случае комплекса **54.2**) и шести мостиковых и двух хелатно-мостиковых pfbnz анионов (в случае комплекса **55.2**). Образование полимерной цепи происходит за счет координации концевыми атомами кадмия  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  фрагментов двух мостиковых (в случае **54.2**) или двух хелатно-мостиковых (в случае **55.2**) pfbnz анионов. Использование замещенного в  $\alpha$  положении  $\text{Me}_2\text{batphen}$  приводит к получению молекулярного линейного тетраядерного комплекса **56.2** со структурой, аналогичной молекулярным  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  координационным соединениям **38.2-40.2, 42.2, 44.2, 50.2**, где тетраядерный металлоостов формируется за счет связывания двух биядерных  $\{\text{LnCd}\}$  фрагментов двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами. Координационные полиэдры атома кадмия соответствуют усеченной квадратной антипризме ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ , КЧ=7, соединения **55.2**), пентагональной бипирамиде ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ , КЧ=7, соединение **56.2**) или искаженному октаэдру ( $\text{CdO}_4\text{N}_2$ , КЧ=6, соединение **54.2**). Октаэдрическое окружение атома Cd в комплексе **54.2** может свидетельствовать о возможности получения аналогичных полимерных комплексов для атомов переходных металлов с КЧ=6. Координационное окружение РЗЭ соответствует девятивершинному полиэдру “muffin” ( $\text{LnO}_9$ ) в комплексе **55.2** и квадратной антипризме ( $\text{LnO}_8$ ) в комплексах **54.2** и **56.2**. Основные длины связей и углы **54.2-56.2** представлены в таблице 24.

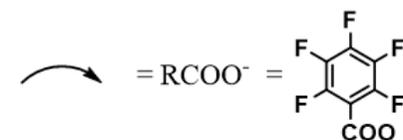
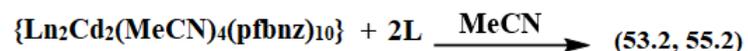
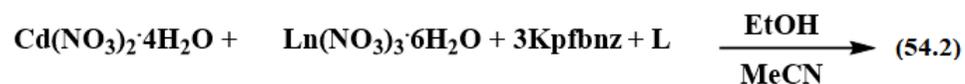
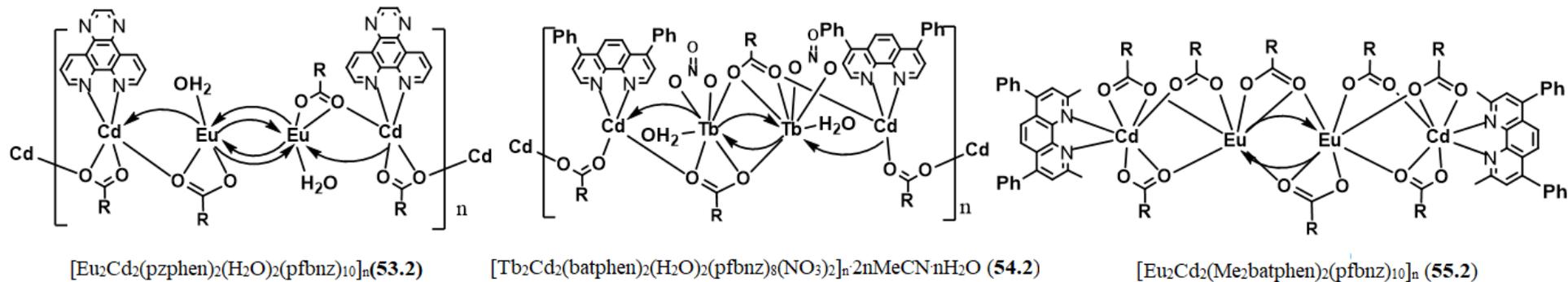


Схема 11 - Синтез и строение комплексов 54.2-56.2.

Таблица 24 - Основные геометрические характеристики комплексов 54.2-56.2.

$d/\text{Å}$			
Связь	54.2 Ln= Eu	55.2 Ln= Tb	56.2 Ln= Eu
Cd-N (L)	2.331-2.356	2.302-2.336	2.317-2.335
Cd-O (pfbnz)	2.341-2.553	2.234-2.529	2.316-2.801
Ln-O	2.364-2.523	2.269-2.573	2.324-2.668
M...Ln	4.062	4.002	4.133
Ln...Ln	4.466	4.300	4.028
$\omega/\text{град}$			
M-Ln-Ln	150.74	112.54°	172.61°

В структуре соединений **54.2-56.2** наблюдается близкая к параллельной ориентация пентафторбензоатных анионов и ароматических фрагментов batphen или pzphen (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями равны 3.45 Å, 6° и 3.66 Å, 6° для комплекса **55.2** и 3.81 Å, 11° и 3.76 Å, 10° для комплекса **54.2**). Расстояния между ароматическими фрагментами в комплексе **56.2** незначительно отличаются от таковых значений для полимеров **49.2, 50.2**, тогда как расстояния между плоскостями rfbnz<sup>-</sup> и pzphen в **54.2** значительно увеличены и наблюдается меньшее отклонение тетраядерного металлофрагмента от линейной геометрии, как в случае описанных выше полимерных комплексов, что может свидетельствовать о слабых стекинг-взаимодействиях или их отсутствии. В случае молекулярного комплекса **56.2** межмолекулярные взаимодействия между Me<sub>2</sub>batphen и rfbnz<sup>-</sup> не наблюдаются и геометрия тетраядерного металлоостова близка к линейной.

Координированная молекула воды в координационных полимерах **54.2** и **55.2** формирует внутримолекулярные водородные связи с атомом O координированного rfbnz<sup>-</sup> аниона (комплекс **56.2**, O – O1W 2.685 Å, O...H 1.884 Å, угол O – H-O1W 157°) или с не участвующим в координации атомом N молекулы pzphen (комплекс **54.2**, расстояния N – O1W 2.766 Å, O...H 1.985 Å, угол O – H-O1W 162°).

По данным КБСД синтезирован только один гетерометаллический комплекс с pzphen [EuZn<sub>2</sub>(pzphen)(OH)(piv)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [220]. Гетерометаллические комплексы {LnZn} и {LnCd} с молекулами Me<sub>2</sub>batphen и batphen не описаны.

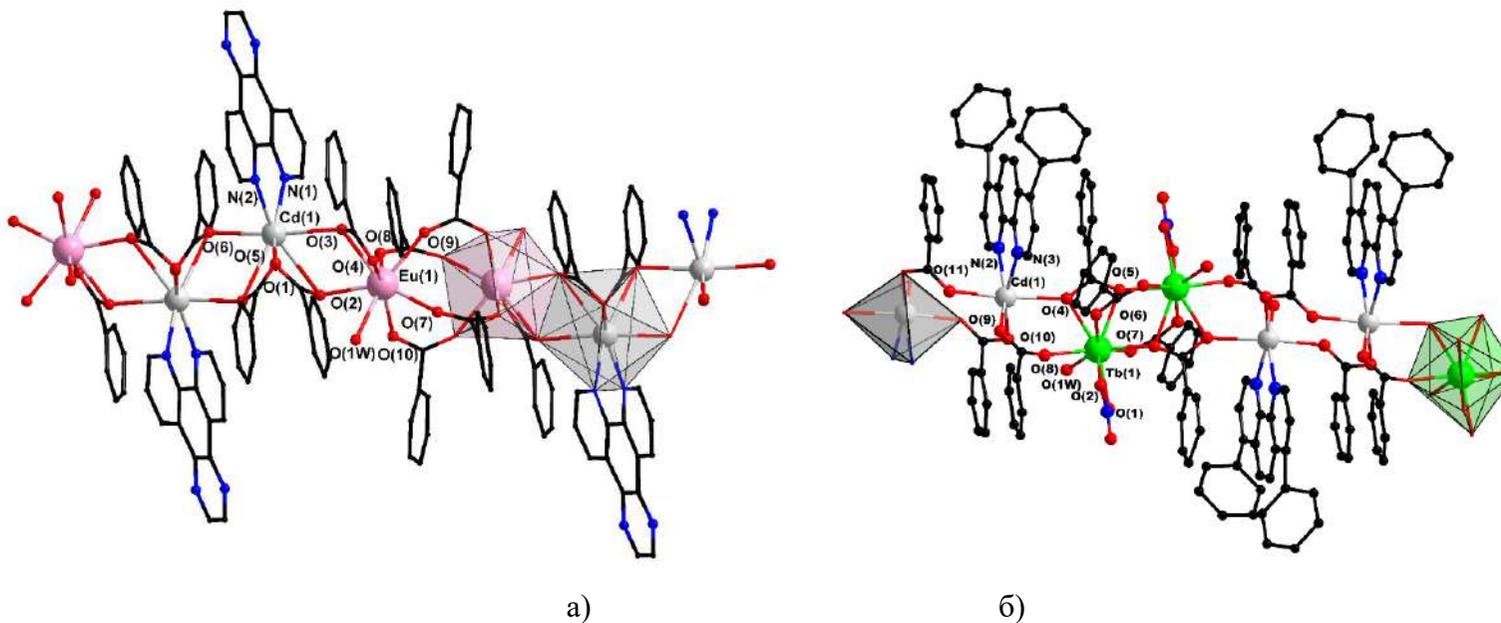


Рисунок 87 - Фрагмент полимерной цепи комплексов 54.2(a) и 55.2(б). Атомы водорода и фтора не показаны.

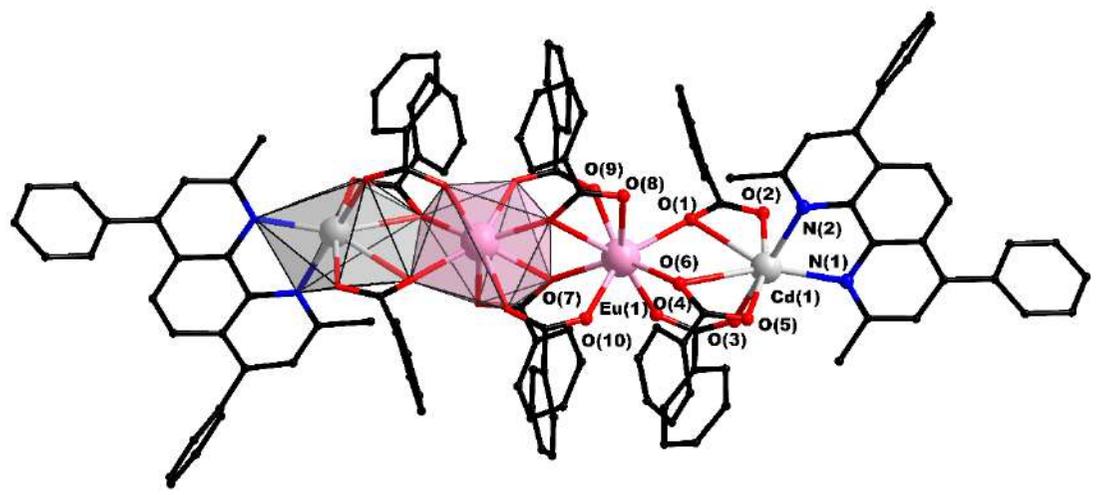
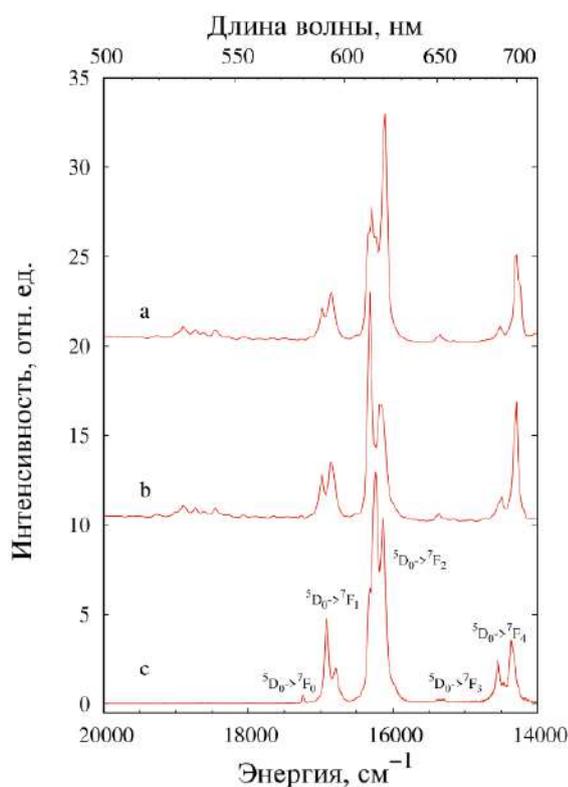


Рисунок 88 - Структура комплекса 56. 2. Атомы водорода и фтора не показаны.

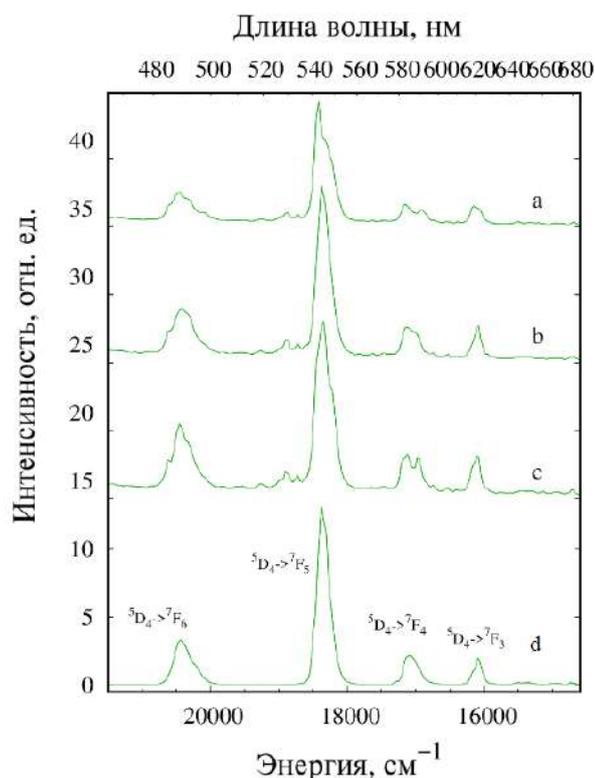
Изучены люминесцентные свойства комплексов  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$   $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{49.2Eu})$ ,  $\text{Tb}(\mathbf{49.2Tb})$ ,  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$ ,  $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{50.2Eu})$ ,  $\text{Tb}(\mathbf{50.2Tb})$ ,  $\text{Gd}(\mathbf{50.2Gd})$ ,  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  ( $\mathbf{51.2}$ ),  $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$   $\text{Ln} = \text{Eu}(\mathbf{52.2Eu})$ ,  $\text{Tb}(\mathbf{52.2Tb})$ ,  $\text{Gd}(\mathbf{52.2Gd})$ .

Исследованные комплексы европия демонстрируют характерные для данного иона лантанида спектральные полосы люминесценции при возбуждении УФ излучением (рисунок 89). Наиболее интенсивные переходы происходят с нижнего возбуждённого состояния  $^5\text{D}_0$ . Также в области длин волн 520-550 нм наблюдаются слабые полосы переходов  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ , указывающие на неполную внутреннюю конверсию с высших энергетических уровней иона европия.



**Рисунок 89** - Спектры люминесценции комплексов ( $\mathbf{49.2Eu}$ ) (a), ( $\mathbf{50.2Eu}$ ) (b) и ( $\mathbf{52.2Eu}$ ) (c) при  $\lambda_{\text{ex}} = 280$  нм и комнатной температуре.

Спектры люминесценции комплексов тербия показаны на рисунке 90. Характерные полосы люминесценции наблюдаются на длинах волн 490, 545, 585 и 620 нм и вызваны переходами  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $J = 6-3$ ) соответственно.



**Рисунок 90** - Спектры люминесценции комплексов (**52.2Tb**) (a), (b), (c) и (**49.2Eu**) (d) при  $\lambda_{ex} = 280$  нм и комнатной температуре.

Для европий- и тербий-содержащих комплексов были получены большие времена затухания люминесценции, сравнимые с временами для свободных ионов европия и тербия, что свидетельствует о незначительном вкладе лигандного окружения в процессы деактивации возбужденных состояний ионов лантанидов (таблица 25).

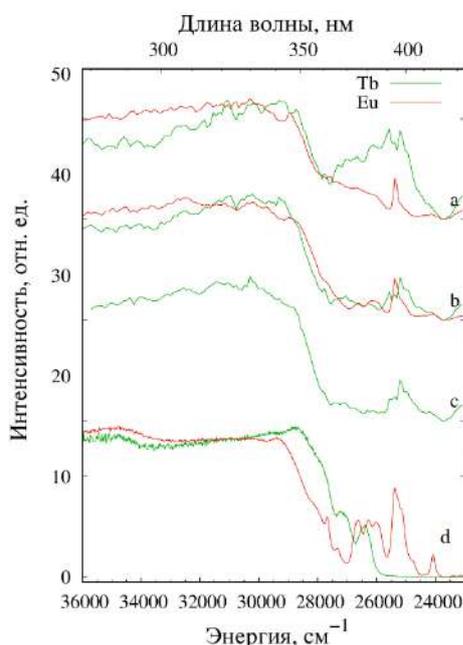
**Таблица 25** - Характерные времена жизни излучательных состояний ионов лантанидов в исследованных соединениях при комнатной температуре.

Комплекс	$\tau_{obs}$ , мс
$[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( <b>49.2Eu</b> )	2.03
$[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( <b>49.2Tb</b> )	1.96
$[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$ ( <b>50.2Eu</b> )	1.92
$[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$ ( <b>50.2Tb</b> )	2.09
$[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$ ( <b>51.2</b> )	1.95
$[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$ ( <b>52.2Tb</b> )	1.90
$[\text{Tb}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$ ( <b>52.2Tb</b> )	1.83

Качественно схемы транспортировки энергии в исследованных соединениях мало различаются из-за схожей системы энергетических уровней d-блока. Так, энергии триплетных уровней d-блока в комплексах  $[\text{Gd}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$  (**55.2Gd**) и  $[\text{Gd}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  (**50.2Gd**) составляют  $21500 \text{ cm}^{-1}$ , что отличается от

триплетных уровней phen ( $20400\text{ см}^{-1}$  [130]) и pfbnz ( $22000\text{ см}^{-1}$  [149]). Данные значения энергии триплетных уровней способствуют эффективному переносу энергии на возбуждённые состояния ионов европия(III) и тербия (III), однако для обоих комплексов возможен обратный перенос энергии с иона на лиганды [132].

На рисунке 91 показаны спектры возбуждения металл-центрированной люминесценции исследованных комплексов европия и тербия, полученные при регистрации наиболее интенсивных переходов ионов лантанидов при комнатной температуре. Для европий- и тербий-содержащих соединений помимо узких полос, относящихся к прямому возбуждению лантанида, также наблюдаются широкие полосы поглощения лиганда, что указывает на наличие эффекта антенны.



**Рисунок 91** - Спектры возбуждения комплексов **(52.2)** (a), **(50.2)** (b), **(51.2)** (c) и **(49.2)** (d) при  $\lambda_{em} = 545$  (Tb) и 615 нм (Eu) и комнатной температуре.

Для комплексов  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2Eu**),  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2Tb**),  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  (**50.2Tb**),  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (**51.2**), и  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$  (**52.2Eu**) были получены значения квантовых выходов люминесценции составляющие 55% (**49.2Eu**), 64% (**49.2Tb**), 39% (**50.2Eu**), 63.3% (**50.2Tb**), 32.6% (**51.2Tb**), 41% (**52.2Eu**) и 44.6% (**52.2Tb**) соответственно, которые оказались достаточно высокими по сравнению со значениями квантовых выходов для изученных нами ранее гетерометаллических  $\{\text{LnCd}\}$  комплексов. Также наблюдается увеличение времени жизни возбужденного состояния и эффективности сенсбилизации ( $\eta = 70\%$ ) для

$[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2Eu**) по сравнению с ранее синтезированным гомометаллическим комплексом европия(III)  $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_6]$  [221]. Более низкое значение эффективности сенсibilизации может быть связано с тушением люминесценции вибрационными колебаниями молекулы воды, координированной атомом Eu. Сравнение квантовых выходов для  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2**), и полимера  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_3]_n$  [149] показало более высокие значения  $Q$  в случае гомометаллических комплексов в  $\sim 3.6$  и  $\sim 1.7$  раза для европий- и тербий- содержащих соединений, соответственно, что может быть обусловлено присутствием молекул воды в составе комплексов  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_3]_n$  и большим количеством лиганд-антенн в пересчете на один атом Ln в  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2Eu**).

### 3.4.5. {LnCd} Гетерометаллические комплексы пентафторбензойной кислоты с бидентатными мостиковыми и тридентатными хелатирующими лигандами.

При образовании гетерометаллических {LnCd} пентафторбензоатных координационных полимеров с фенантролином и его замещенными аналогами наблюдалась характерная разница геометрии четырехъядерного молекулярного комплекса и аналогичных по составу фрагментов полимерной цепи. В координационных полимерах расположение металлов становилось зигзагообразным, ароматические фрагменты приобретали параллельную ориентацию, что обеспечивало разблокирование периферийных атомов кадмия и возможности дополнительного присоединения к ним донорных атомов. При образовании координационных полимеров это достигалось за счет атомов кислорода карбоксилатных анионов. Было выдвинуто предположение, что использование тридентатного хелатирующего лиганда может вызвать заметное изменение геометрии четырехъядерного гетерометаллического фрагмента, без образования полимерной структуры. Один пример, который не подтверждал данное предположение наблюдался при образовании комплекса  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**45.2**). Хотя координационное окружение атома кадмия достраивалось координированными молекулами ацетонитрила, это происходило не из-за разблокирования металлоцентра и сжатия молекулы. Геометрия металлоостова была типичной для молекулярных комплексов с линейным расположением атомов металлов и отсутствием параллельного расположения ароматических фрагментов. Попытка использования Гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триазина( $\text{Me}_3\text{triaz}$ ), обеспечивающего другое расположение донорных атомов азота привела к распаду гетерометаллического комплекса с образованием в качестве одного из продуктов реакции моноядерного соединения  $[\text{Cd}(\text{Me}_3\text{triaz})_2(\text{pfbnz})_2]$  (**57.2**, рисунок 92), где

атом кадмия достраивает свое окружение до додекаэдра с треугольными гранями координацией шести атомов N двух молекул Me<sub>3</sub>triaz и двух атомов O двух pfbnz анионов (CdO<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, Cd-N 2.432(8)-2.709(7) Å, Cd-O 2.298(10), 2.315(9) Å).

Использование 2,2':6',2"-терпиридина (terpy), 2,3,5,6-тетра(пиридин-2-ил)пиразина (py<sub>4</sub>pz), в аналогичных условиях, позволило выделить соединения [Ln<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(terpy)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>] (Ln(III)= Eu(**58.2Eu**), Tb(**58.2Tb**, рисунок 94(a), Gd(**58.2Gd**), схема 12) и [Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(py<sub>4</sub>pz)(pfbnz)<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**59.2**, рисунок 94(б), схема 12). Строение линейного тетраядерного металлоостова комплексов **58.2** аналогично строению молекулярных комплексов **38.2-40.2**, **42.2**, **45.2**, **51.2**, где атомы РЗЭ связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами между собой, а также тремя мостиковыми (**58.2**) или двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым pfbnz анионами (**59.2**) с концевыми атомами кадмия. В структуре **58.2** атом кадмия достраивает свое окружение до искаженного пентагонально-бипирамидального (CdO<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) координацией трех атомов N молекулы terpy.

В комплексе **59.2** каждый терминальный атом металла тетраядерного линейного фрагмента координирует три атома N молекулы мостикового лиганда достраивая свое окружение до пентагональной бипирамиды (CdO<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) и формируя линейную 1D полимерную цепь, состоящую из тетраядерных {Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>} фрагментов. Координационное окружение атома Eu соответствует девятивершинному полиэдру типа "muffin" (LnO<sub>9</sub>, комплекс **59.2**) и усеченной квадратной антипризме (LnO<sub>8</sub>, комплекс **58.2**). В полимерной цепи комплекса **59.2** наблюдается параллельная ориентация pfbnz анионов, однако расстояния между центрами взаимодействующих единиц ароматических фрагментов превышает 4 Å. В упаковке комплекса **58.2** также не наблюдается существенных межмолекулярных и внутримолекулярных стекинг-взаимодействий.

Данные РФА показали идентичность поликристаллических образцов **58.2Eu**, **58.2Gd** и полученных кристаллов **58.2Tb** (рисунок 93).

По данным КБСД гетерометаллические комплексы кадмия и цинка с молекулами terpy и py<sub>4</sub>pz ранее синтезированы не были. Вероятно, расположение трех донорных атомов азота terpy неблагоприятно для образования «сплюсненной» конформации необходимой для формирования координационного полимера. Из-за стерических затруднений пиридинильные заместители py<sub>4</sub>pz не могут быть расположены в одной плоскости, наблюдается относительно слабо выраженный зигзагообразный мотив строения полимерной цепи, но сами тетраядерные фрагменты имеют геометрию близкую комплексу с terpy.

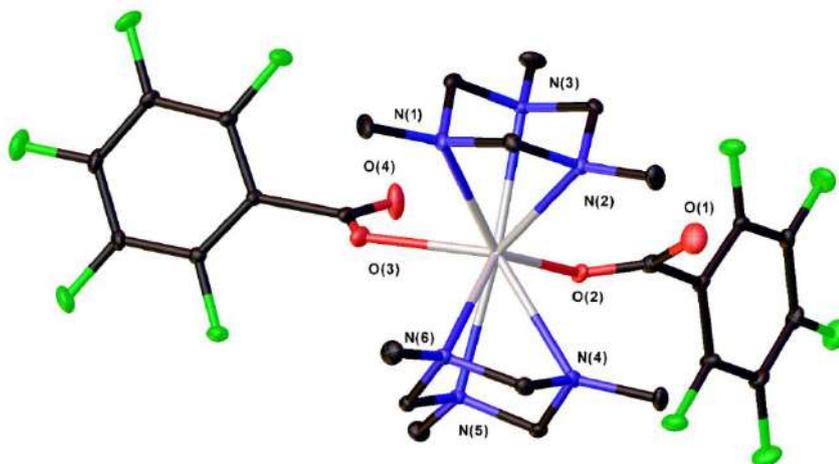


Рисунок 92 - Строение комплекса 57.2. Атомы водорода не показаны.

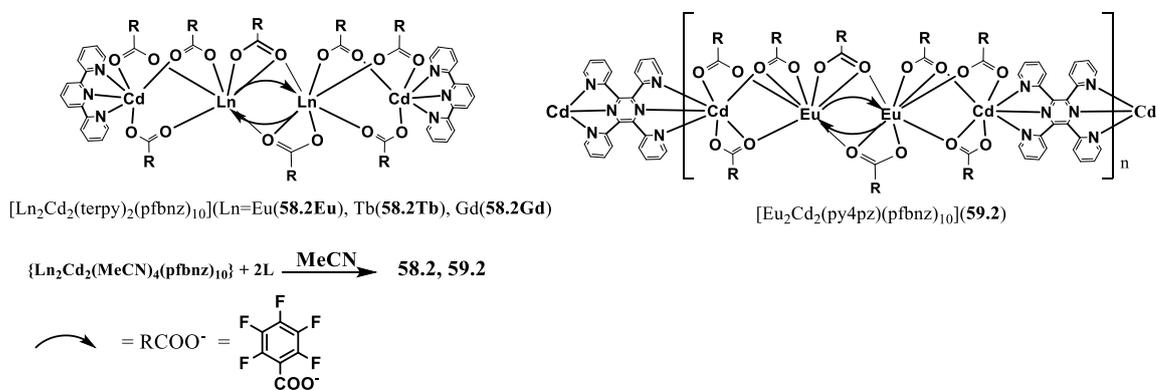


Схема 12 - Синтез комплексов 58.2-59.2.

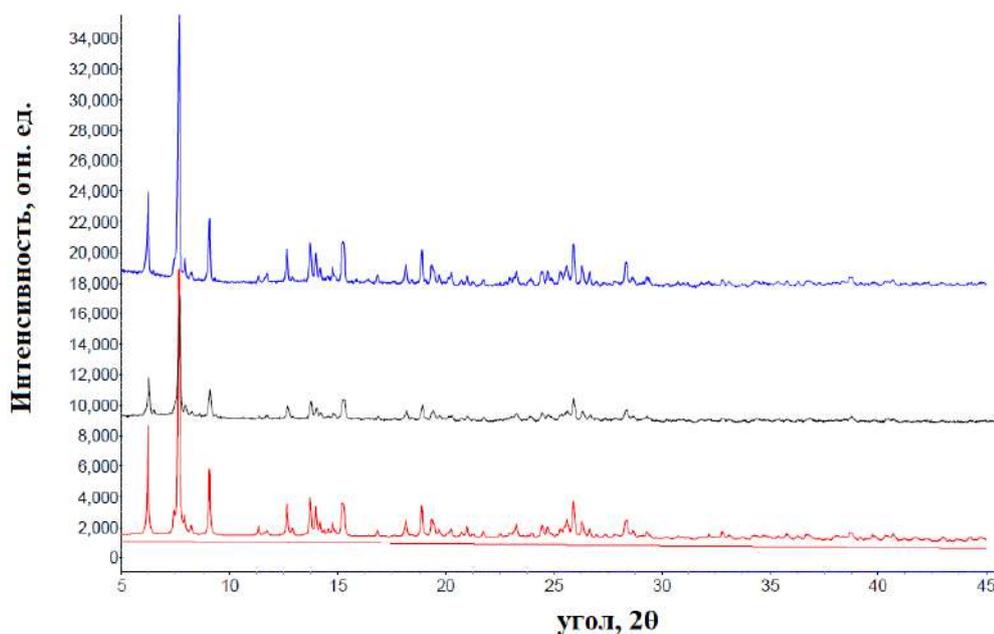
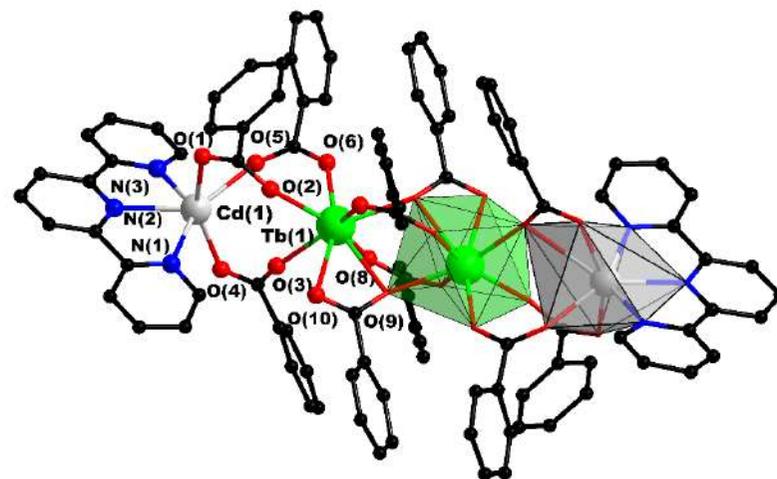
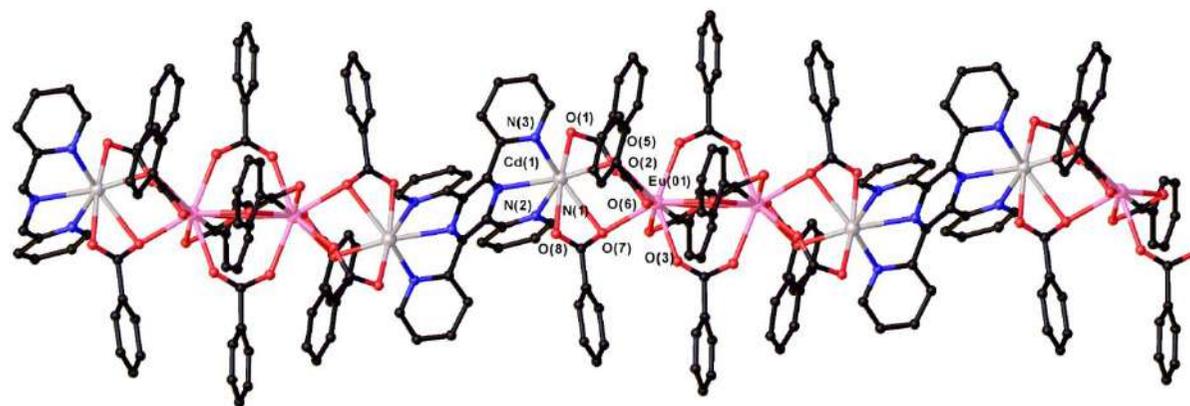


Рисунок 93 - Сравнение расчетной для комплекса 58.2Tb (красная) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца 58.2Eu (синяя) и 58.2Gd (черная).



a)



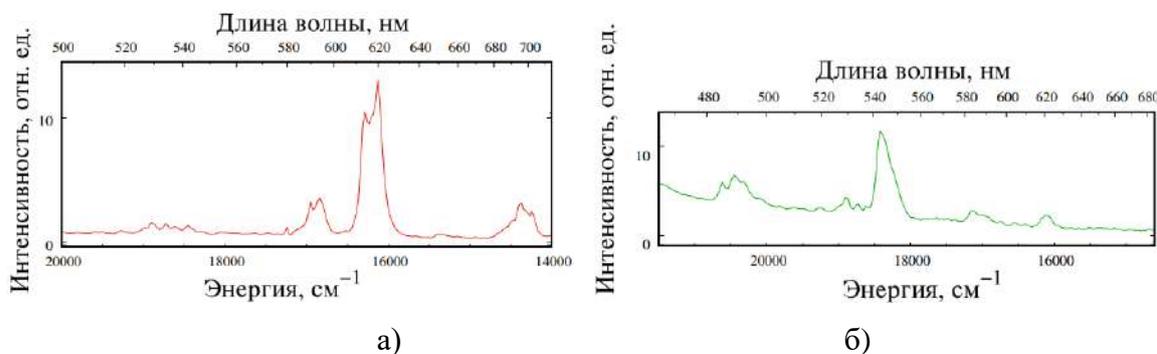
б)

Рисунок 94 - Строение **58.2Tb(a)** и фрагмент полимерной цепи комплекса **59.2(б)**. Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

Исследованы люминесцентные свойства комплексов **58.2** с Gd, Tb и Eu. Энергия триплетного уровня d-блока для  $[\text{Gd}_2\text{Cd}_2(\text{terpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  составляет  $21200 \text{ см}^{-1}$ , что отличается от триплетного уровня pfbnz ( $22000 \text{ см}^{-1}$ ) [149] и близко к значениям для  $[\text{Gd}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$  (**55.2Gd**) и  $[\text{Gd}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  (**50.2Gd**) ( $21500 \text{ см}^{-1}$ ). Данные значения энергии триплетных уровней способствуют эффективному переносу энергии на возбуждённые состояния ионов европия(III) и тербия (III), однако для обоих комплексов возможен обратный перенос энергии с иона f-металла на лиганды [132].

Исследованные комплексы европия и тербия демонстрируют характерные для данных ионов лантанида спектральные полосы люминесценции при возбуждении УФ излучением (рисунок 95). Для европий- и тербий содержащих комплексов были получены времена затухания люминесценции, сравнимые с временами для свободных ионов европия и тербия (1.49 мс для Eu и 1.63 мс для Tb).

Для комплекса  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{terpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (**58.2Eu**) квантовый выход люминесценции составляет  $Q = 39\%$ , что сопоставимо со значениями для гетерометаллических фенантролин-содержащих комплексов  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_8(\text{NO}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**49.2Eu**, 55%),  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}(\text{phen})_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  (**50.2Eu**, 39%) и  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2n\text{MeCN}$  (**52.2Eu**, 41%).



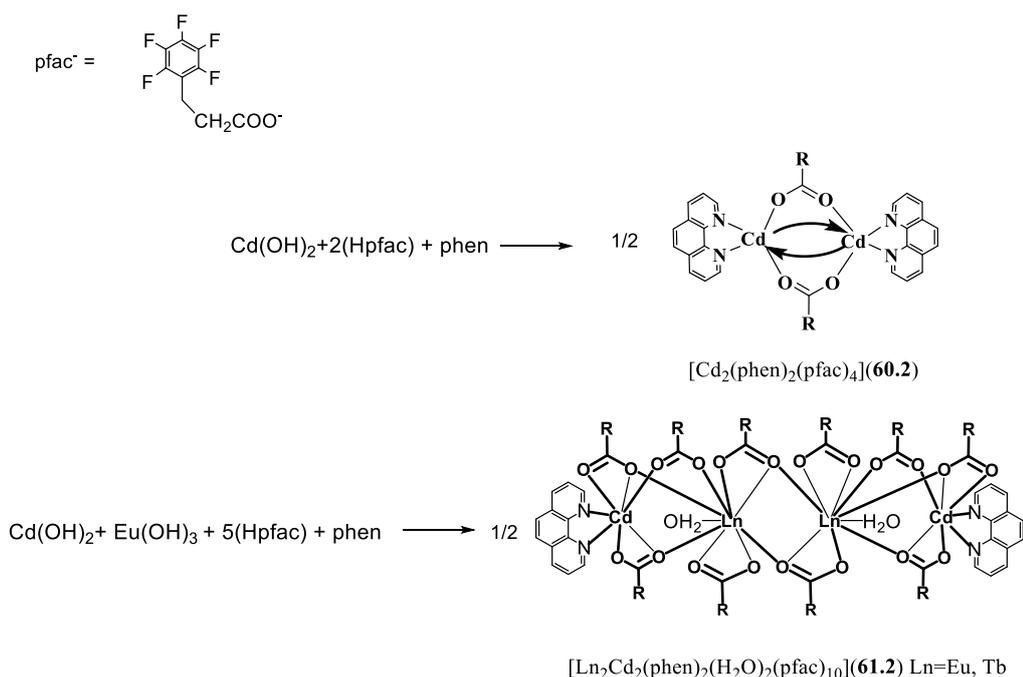
**Рисунок 95** - Спектры люминесценции комплексов **58.2Eu** (а), **58.2Tb** (б) при  $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ нм}$  и комнатной температуре.

**Таблица 26** - Основные геометрические характеристики комплексов **58.2Tb**, **59.2**.

Связь	$d/\text{Å}$	
	<b>58.2Tb</b>	<b>59.2</b> Ln=Eu
Cd-N (L)	2.342(6)-2.416(7)	2.342(6)-2.416(6)
Cd-O (pfbnz)	2.244(6)-2.335(6)	2.244(5)-2.336(6)
Ln-O(pfbnz)	2.298(5)-2.553(5)	2.362(10)-2.649(10)
Cd...Ln	4.240	3.748
Ln...Ln	3.894	3.905
	$\omega/\text{град}$	
M-Ln-Ln	165.69	166.47

### 3.5. Гомометаллические и гетерометаллические комплексы кадмия с анионами пентафторфенилуксусной кислоты и 1,10-фенантролином.

Была изучена возможность участия пентафторфенилуксусной кислоты (Hpfac) в межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействиях, аналогично pfbnz аниону, а также способность к образованию полимерных структур. При взаимодействии  $\{Cd(pfac)_2\}$  и phen происходит кристаллизация биядерного комплекса  $[Cd_2(phen)_2(pfac)_4]$  (**60.2**, рисунок 96(a), схема 13), где атомы кадмия связаны четырьмя мостиковыми pfac анионами и достраивают свое окружение до октаэдрического координацией молекулы phen ( $CdO_4N_2$ , Cd-O 2.221(5)- 2.363(5) Å; Cd-N 2.397(5), 2.410(6) Å; Cd...Cd 3.508(1) Å).



**Схема 13** - Синтез и строение комплексов **60.2-61.2**.

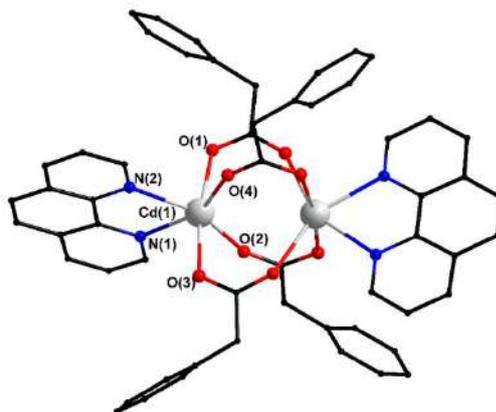
Введение в реакционную смесь **60.2** пентафторфенилацетата РЗЭ приводит к кристаллизации молекулярного линейного тетраядерного комплекса  $[Ln_2Cd_2(phen)_2(H_2O)_2(pfac)_{10}] \cdot (Ln=Eu$  (**61.2Eu**), Tb(**61.2Tb**), рисунок 96(б)), строение которого аналогично молекулярным  $\{LnCd\}$  соединениям пентафторбензойной кислоты  $[Tb_2Cd_2(phen)_2(pfbnz)_{10}]$  **51.2**. В структуре **61.2** центральные атомы РЗЭ связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми pfac анионами и двумя хелатно-мостиковыми и мостиковым pfac анионами с концевыми атомами кадмия (Cd-N 2.339(16), 2.351(19) Å; Cd-O 2.274(12)-2.537(18) Å, Eu-O 2.304(14)- 2.624(15) Å; Eu...Eu 4.257(2) Å, Cd...Cd 3.676(2) Å; угол Cd-Eu-Eu составляет 173.99°). Атом РЗЭ достраивает свое окружение до девятивершинного полиэдра типа “muffin” координацией молекулы воды и хелатно-связанного pfac аниона ( $LnO_9$ ). Координационное окружение атома Cd соответствует

одношапочной тригональной призме ( $\text{CdO}_5\text{N}_2$ ). Данные РФА показали идентичность поликристаллического образца **61.2Tb** и полученных кристаллов **61.2Eu** (рисунок 97).

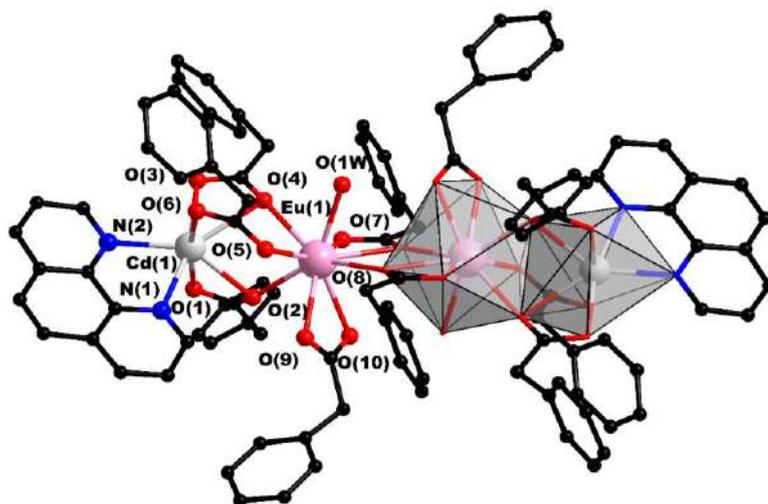
В упаковке комплекса **61.2** каждая молекула phen принимает участие в стекинг-взаимодействиях с ароматическими фрагментами phen двух соседних молекул комплекса с формированием супрамолекулярных цепей вдоль оси b (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями равны  $3.61 \text{ \AA}$ ,  $0^\circ$  и  $3.68 \text{ \AA}$ ,  $0^\circ$ ), тогда как пентафторфенильные заместители в стекинг не вовлечены.

В случае комплекса **61.2** наблюдаются межмолекулярные взаимодействия как между ароматическими фрагментами phen (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями равны  $3.52 \text{ \AA}$  и  $0^\circ$  для комплекса **61.2Eu**), так и между пентафторфенильными фрагментами двух соседних молекул комплекса (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны  $3.55 \text{ \AA}$  и  $0^\circ$  для комплекса **61.2Eu**). Однако данные взаимодействия не приводят к образованию полимерных структур.

Таким образом, для того, чтобы нековалентные взаимодействия привели к образованию структуры координационного полимера необходима, вероятно, определенная взаимная ориентация фторированных и незамещенных ароматических фрагментов, а также отсутствие молекул, блокирующих металлоцентр. Также важным фактором является радиус атома кадмия, и, как следствие, возможность образовывать большее количество более длинных связей по сравнению с атомом цинка.



а)



б)

Рисунок 96 - Структура комплексов **60.2**(а) и **61.2** (б). Атомы водорода и фтора не показаны.

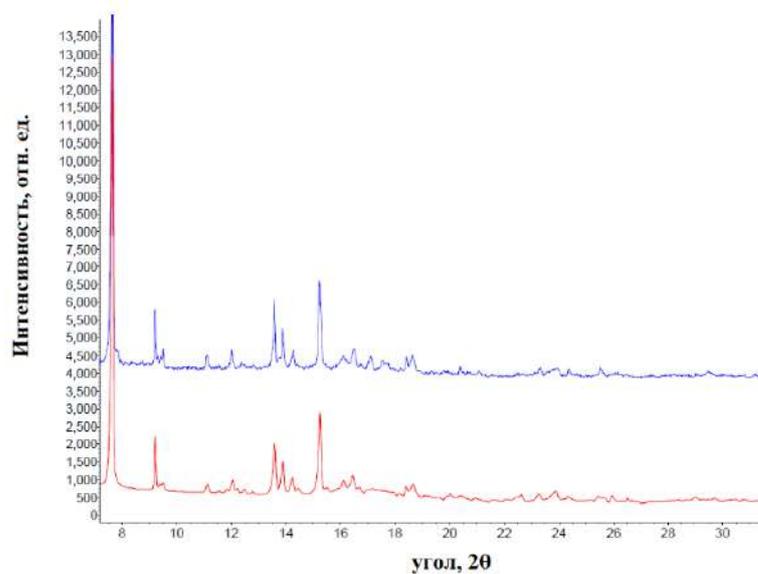
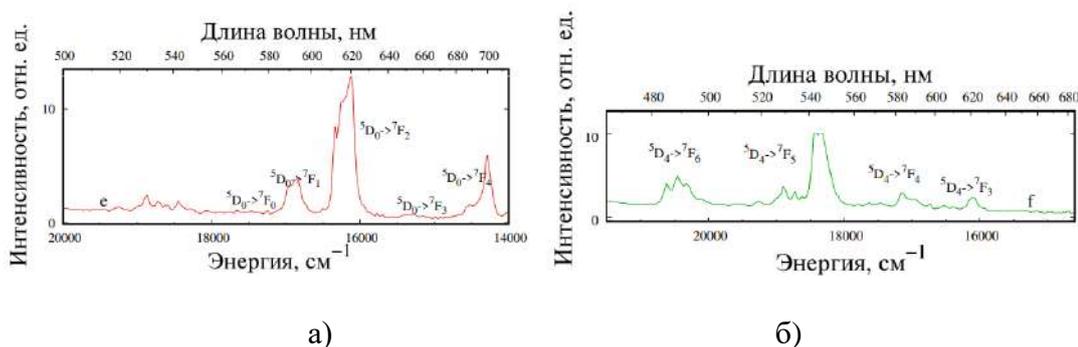


Рисунок 97 - Сравнение расчетной для комплекса **61.2Eu** (красная) и полученной экспериментально дифрактограммы поликристаллического образца **61.2Tb** (синяя).

На спектрах люминесценции комплексов **61.2Eu** и **61.2Tb** наблюдаются характерные для европия и тербия спектральные полосы при возбуждении УФ излучением (рисунок 98). Для европий- и тербий-содержащих комплексов были получены времена затухания люминесценции, сравнимые с временами для свободных ионов ланатнидов (1.53 мс для Eu и 1.90 мс для Tb).

Значения квантовых выходов люминесценции для комплексов Eu (**61.2Eu**), Tb(**61.2Tb**) составляют 44% и 46% соответственно, что сопоставимо со значениями квантовых выходов для гетерометаллических комплексов пентафторбензойной кислоты.



**Рисунок 98** - Спектры люминесценции комплексов **61.2Eu** (а), **61.2Tb** (б) при  $\lambda_{ex}=280$  нм и комнатной температуре.

### 3.6. Синтез гетеролиптических комплексов Cd и Tb с анионами пентафторбензойной, 2-фуранкарбоновой и бензойной кислот

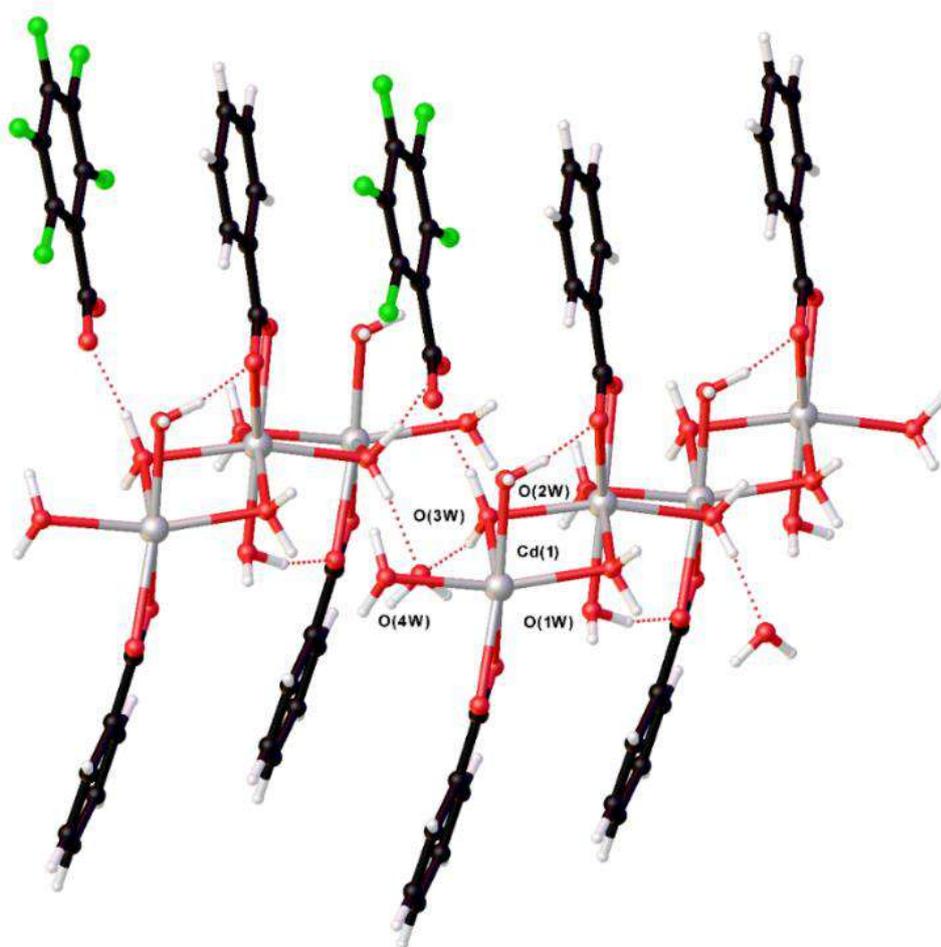
Близкая к параллельной ориентация фторзамещенных и незамещенных ароматических фрагментов наблюдалась и в случае гетеролиптических карбоксилатных комплексов бензойной, 2-фуранкарбоновой и пентафторбензойной кислот  $[\{Cd(H_2O)_3(bnz)\}_n \cdot n(pfbnz)^-(H_2O)]$  (**62.2**, рисунок 99(а)),  $[Tb_2(EtOH)_2(H_2O)_2(pfbnz)_4(bnz)_2] \cdot 2Hbnz$  (**63.2**),  $[Cd(H_2O)_2(pfbnz)(fur)]_n \cdot H_2O$  (**64.2**, рисунок 99(б)).

Комплекс **62.2** имеет строение, аналогичное пентафторбензоату  $[\{Cd(H_2O)_4(pfbnz)\}_n \cdot n(pfbnz)^-]$  (**2.2**), где полимерная цепь образуется за счет координации четырех мостиковых молекул воды к каждому атому кадмия, а место сольватного pfbnz аниона в упаковке комплекса **2.2** занимает bnz анион (Cd-O 2.276(4)-2.436(4) Å, Cd...Cd 3.6521(3) Å). Замена сольватного pfbnz аниона на bnz в комплексе **62.2** приводит к значительному сокращению расстояния между центрами взаимодействующих единиц ароматических фрагментов координированных и не координированных анионов монокарбоновой кислоты (4.999 Å в случае комплекса **2.2** и 3.532 Å в случае комплекса **62.2**). Угол между плоскостями pfbnz<sup>-</sup> и bnz<sup>-</sup> составляет 2°). Упаковка комплекса **62.2** стабилизирована системой водородных связей, аналогичной **2.2**, с формированием 2D

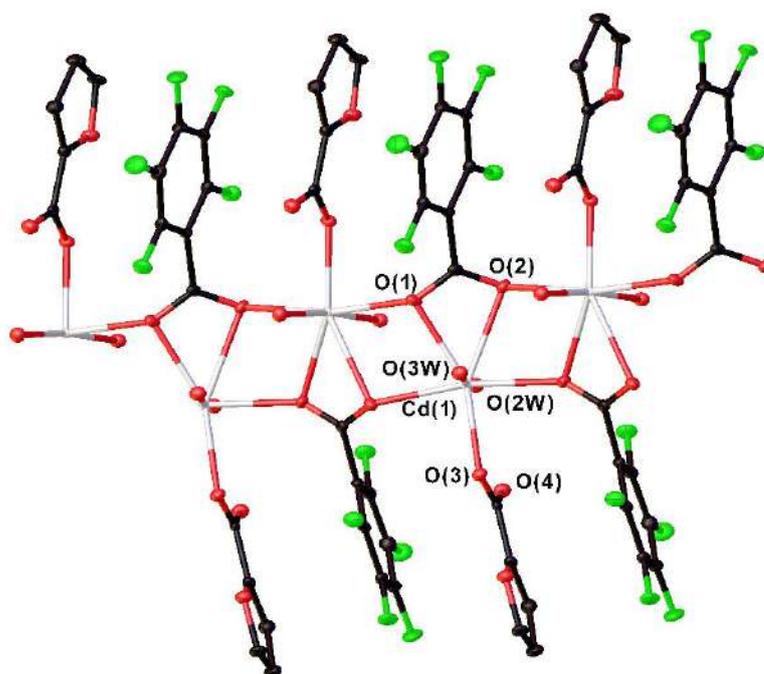
полимерного слоя (O(3W)...O(4W) 2.708, O(3W)...O(3) 2.615 Å, O(4W)...O(4) 2.731 Å, O(3)...O(4W) 2.737 Å, O(1W)...O(4W) 2.667 Å, O(1W)...O(4) 2.648 Å, O(2W)...O(2) 2.688 Å). Координационное окружение кадмия соответствует пентагональной бипирамиде (CdO<sub>7</sub>).

В структуре **63.2** атомы Tb связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами и каждый атом металла достраивает свое окружение до девятивершинного полиэдра типа “muffin” координацией хелатно-связанного bnz аниона, одной молекулы воды и спирта (TbO<sub>9</sub>, Tb-O 2.338(9)- 2.604(10) Å, Tb...Tb 4.002(1) Å). Координированные и сольватные bnz<sup>-</sup> и Hbnz участвуют в стекинг-взаимодействиях с двумя pfbnz анионами двух соседних молекул комплекса **63.2** с образованием супрамолекулярных стопок вдоль оси а (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.678 Å, 1° и 3.699 Å 5°).

В структуре полимерной цепи **64.2** атомы металла связаны  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$  pfbnz анионами и каждый атом металла достраивает свое окружение до пентагональной бипирамиды (CdO<sub>7</sub>) координацией монодентатно связанного fur аниона и двух молекул воды (Cd-O 2.218(2)-2.535(2) Å, Cd...Cd 3.8817(2) Å). Полимерная структура дополнительно стабилизирована системой водородных связей, в которых задействованы молекулы воды и атомы O pfbnz и fur анионов (O(2W)...O(3W) 2.878 Å, O(2W)...O(4) 2.647 Å, O(3W)...O(2W) 2.878 Å, O(3W)...O(1W) 2.774 Å, O(1W)...O(2W) 2.726 Å, O(3W)...O(1W) 2.763 Å).



a)



б)

Рисунок 99 - Фрагмент кристаллической упаковки комплексов 62.2(а) и 64.2(б). На рисунке б атомы водорода не показаны.

## ВЫВОДЫ

1) Синтезированы и структурно охарактеризованы 70 карбоксилатных гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия с анионами ароматических монокарбоновых кислот.

2) Проанализировано влияние природы аниона кислоты на состав и строение образующихся соединений. Показано, что в комплексах с ди-*трет*-бутилбензоатными анионами образуется жесткий металлокарбоксилатный фрагмент  $\{LnCd_2(RCOO)_7\}$  или  $\{LnCd_2(RCOO)_6(NO_3)\}$ , сохраняющийся при координации к атомам кадмия лигандов различной природы и объема. Анионы 2-фуранкарбоновой, бензойной, пентафторбензойной, пентафторфенилуксусной и 4-трифторметилбензойной кислот формируют тетраядерные  $\{Ln_2Cd_2\}$  комплексы близкого строения.

3) Сочетание в комплексах кадмия пентафторбензоатных анионов и *N*-донорных ароматических лигандов приводит к внутримолекулярным стэкинг-взаимодействиям, разблокированию металлоцентров и формированию гомо- и гетерометаллических координационных полимеров различного строения. Аналогичные взаимодействия в 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексах не приводят к получению координационных полимеров из-за блокирования металлоцентров координирующими молекулами растворителя.

4) Впервые показано, что гетерометаллические комплексы с хелатирующими лигандами на основе фрагментов  $\{Ln_2Cd_2(pfbnz)_{10}\}$  и  $\{Ln_2Cd_2(pfbnz)_8(NO_3)_2\}$  могут быть получены в форме координационных полимеров или молекулярных комплексов в зависимости от температуры кристаллизации.

5) На примере полученных гетерометаллических Ln-Cd комплексов продемонстрирована возможность усиления эмиссии ионов европия(III) и тербия(III) по сравнению с гомометаллическими карбоксилатами соответствующих лантанидов. Максимальные значения квантовых выходов были получены в случае комплексов 2-фуранкарбоновой, пентафторбензойной и пентафторфенилуксусной кислот (39-55% для комплексов Eu и 41-64 % для комплексов Tb). Также показано, что замена неароматических лигандов в координационной сфере атомов кадмия на ароматические в комплексах с анионами 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты способствует повышению значений квантовых выходов эмиссии.

**Благодарности:** Автор выражает глубокую признательность научным руководителям: профессору, д.х.н. Сидорову А.А. и к.х.н Гоголевой Н.В за поддержку на

всех этапах подготовки диссертации, а также профессору РАН, д.х.н. Кискину М.А., Кузнецовой Г.Н., к.х.н. Ворониной Ю.К., к.х.н. Зориной-Тихоновой Е.Н., к.х.н. Бажиной Е.С., к.х.н. Якушеву И.А., к.х.н. Николаевскому С.А., Макарову Д.А., Бовкуновой А.А. академику Еременко И.Л. (ИОНХ РАН), Вараксиной Е.А., Коршунову В.М., д.х.н. Тайдакову И.В. (ФИАН), д.х.н. Нелюбиной Ю.В., Долгушину Ф.М. (ИНЭОС РАН), д.х.н. Лысенко К.А., Головешкину А.С. (ИНЭОС РАН), Старикову А.Г. (ЮФУ), а также всему коллективу лаборатории *химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН* за помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xiaojun Gu, Dongfeng Xue \ Crystal Growth & Design. – 2006.– V.6. I.11.– P.2551;
2. В. В. Уточникова, Н. П. Кузьмина \ Координац.химия.–2016.–V.42.–P.640;
3. A. Goldberg, M. Kiskin, S.Nikolaevskii et al \ Chem. Asian J.–2016.–V.11.–P.604;
4. N.V.Gogoleva, M.A.Shmelev, I.S.Evstifeev, S.A.Nikolaevsky, G.G.Aleksandrov, M.A.Kiskin, Zh.V.Dobrokhotova, A.A.Sidorov, I.L.Eremenko \ Russ.Chem.Bull.–2016.–V.65.–P.181;
- 5.S.A.Nikolaevskii, I.S.Evstifeev, M.A.Kiskin, A.A.Starikova, A.S.Goloveshkin, V.V.Novikov, N.V.Gogoleva, A.A.Sidorov, I.L.Eremenko \ Polyhedron.– 2018.– V.152.– P.61;
- 6.N.V.Gogoleva, A.A.Sidorov, Yu.V.Nelyubina, M.A.Shmelev, G.G.Aleksandrov, G.N.Kuznetsova, M.A.Kiskin, I.L.Eremenko \ Russ.J.Coord.Chem.–2018.– V.44.– P. 473;
7. N.V.Gogoleva, M.A.Shmelev, M.A.Kiskin, G.G.Aleksandrov, A.A.Sidorov, I.L.Eremenko \ Russ.Chem.Bull.– 2016.– V.65.– P. 1198;
8. Y.-J. Kong, P. Li, L.-J. Han, L.-T. Fan, P.-P. Li, S. Yin \ Acta Cryst.–2017.–V.C73.–P.424;
9. S.A. Adonin, A.S. Novikov, Y.K. Smirnova, Z.R. Tushakova, V.P. Fedin \ J. Struct. Chem.– 2020. – V.61.–I.5.–P. 712;
10. A.S. Mikherdov, A.S. Novikov, V.P. Boyarskiy, V.Y. Kukushkin \ Nature Communications.– 2020 – V.11.–I.1.–№2921;
11. Y.A. Mikhlina, B.M. Bolotin, B.M. Uzhinov, V.V. Volchkov, L.G. Kuz'Mina \ Crystallography Reports.–2013.– V.58.– P.259;
12. J.K.Cockcroft, A.Rosu-Finsen, A.N.Fitch, J.H.Williams \ CrystEngComm.– 2018.–V.20.– P.6677;
13. A.A. Sapiyanik, E.N. Zorina-Tikhonova, M.A. Kiskin et al \ Inorg. Chem.–2017.–V.56.–I.3.– P.1599;
14. A.A. Sapiyanik, M.A. Kiskin, D.G. Samsonenko et al \ Polyhedron.–V.145.–P.147;
15. D.N. Dymbtsev, A.A. Sapiyanik, V.P. Fedin \ MENDELEEV COMMUN.–2017.–V.27.–I.4.– P.321;
16. Mingcai Yin, Jutang Sun \ J.Coord.Chem.–2005.–V.58.–P.335;
17. Yu-Xian Chi, Shu-Yun Niu, Ru Wang, Jing Jin, Guang-Ning Zhang \ J.Lumin.–2011.–V.131.– P.1707;
18. S.R. Kiraev, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, G.G. Aleksandrov, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, K.A. Lyssenko, I.L. Eremenko \ Inorganica Chimica Acta.–2018.–V.477.–P.15;
19. D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, B. Khandelwal et al \ J.Am.Chem.Soc.–1995.– V.117.– N.1.– P. 538;
20. Xiu-Chun Yi, Meng-Xuan Huang, Yan Qi, En-Qing Gao \ Dalton Trans.– 2014.–V.43.– P.3691;
21. Shyamapada Shit, Joy Chakraborty, Brajagopal Samanta et al \ J.Mol.Struct. –2009.–V.919.– I. 1.–P.361;
22. Su-Zhi Ge, Qi Liu, Song Deng, Yan-Qiong Sun et al \ J.INORG.ORGANOMET P.– 2013. – V. 23.– P. 571;
23. J.N.van Niekerk, F.R.L.Schoening, J.H.Talbot \ Acta Crystallogr. – 1953.– V.6.– P. 720;
24. J.N.van Niekerk, F.R.L.Schoening \ Acta Crystallogr. – 1953.–V.6.–P.609;
25. Xiao-Yan Wang, Xiao-Tao Deng, Cheng-Gang Wang \ Acta Crystallogr.,Sect.E.– 2006.–V. 62.– P.m3578;

26. J.A.Kaduk, W.Partenheimer || Powder Diffr.–1997.–V. 12.–P. 27;
27. W.Harrison, J.Trotter || J.Chem.Soc.,Dalton Trans.– 1972.– P. 956;
28. R.Pandey, N.Thakur, M.Pandey || J.Solid State Chem.– 2019.–V. 280.– P.120987;
29. I.E.Collings, R.S.Manna, A.A.Tsirlin et al || Phys.Chem.Chem.Phys.–2018.–V. 20.– P. 24465;
30. M.L.Post, J.Trotter || Acta Crystallogr.,Sect.B.– 1974.–V.30.–P. 1880;
31. P.Jain, N.S.Dalal, B.H.Toby et al || J.Am.Chem.Soc.–2008. –V.130.–P. 10450;
32. S.Chooset, B.Cunningham, A.Kantacha et al || Acta Crystallogr.,Sect.E.– 2014.– V.70.–P. m106;
33. X.H. Huang, P.Z. Hong, W.D. Song || Acta Cryst. –2008.– V.E64 .– P.m175;
34. P.F.Rodesiler, E.A.H.Griffith, N.G.Charles, E.L.Amma || Acta Crystallogr.,Sect.C.–1985.– V.41.–P.673;
35. T.C.W.Mak, Wai-Hing Yip, E.J.O'Reilly et al || Inorg.Chim.Acta.–1985.–V.100.–P.267;
36. R.-H. Wang, M.-C. Hong, J.-T. Chen || Chin.J.Struct.Chem.–2002.–V.21.–P.268;
37. V.Aletras, N.Hadjiliadis, D.Stabaki et al || Polyhedron.–1997.–V.16.–P. 1399;
38. E.J.O'Reilly, G.Smith, C.H.L.Kennard, T.C.W.Mak || Aust.J.Chem.–1987.–V.40.–P. 1147;
39. Yong-Qing Huang, Huai-Ying Chen, Zong-Ge Li et al || Inorg.Chim.Acta.–2017.–V.466.– P.71;
40. H.A.Habib, J.Sanchiz, C.Janiak || Dalton Trans.–2008.–P. 4877;
41. C.-Q. Wan, Z.J.Wang et al || Acta Cryst.– 2010.– V.E66.– P.m385;
42. A. K. Jassal, S. Sharma, G. Hundal et al || Cryst. Growth Des.–2015.–V.15.–P.79;
43. Jun-Jie Wang, You-Juan Zhang, Jing Chen et al || Inorg.Chim.Acta.–2014.–V.411.–P.30;
44. J.Kobylecka, R.Kruszynski, S.Beniak, E.Czubacka || J.Chem.Cryst.–V.42.–P.4051;
45. T.C. Stamatatos, E.Katsoulakou, V.Nastopoulos et al || Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.–2003.– V.58.–P. 1045;
46. G.A. Gusejnov, F.N. Musaev, I.R. Amiraslanov et al || Russ. J. Coord. Chem.– 1983.–V.9.– P.1687;
47. D. Rishmawi, J. Kelley, M. D. Smith et al || Acta Cryst.– 2009. – V.E65.– P.m331;
48. B.T. Usubaliev, M.K. Munshieva, D.M. Garbanov || Russ.J.Coord.Chem.– 2010.– V.36.– P.876;
49. T. Hökelek, N. Çaylak, H. Necefoglu || Acta Cryst.– 2008.– V. E64.– P.458;
50. X.Solans, C.Miravittles || Acta Crystallogr.,Sect.B.– 1981.–V. 37.– P. 1407;
51. S.Yusefi, K.Akhbari, J.White, Anukorn Phuruangrat || J.Mol.Struct.– 2019.– V.1203.– P.127443;
52. Haixia Pang, Zhucan Xie, Hong Zhang et al || Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.– 2020 .–V.225. – P.331;
53. N. G. Charles, E. A. H. Griffith, P. F. Rodesiler, E. L. Amma || Inorg. Chem.– 1983.– V. 22. – P.2717;
54. G.N. Nadzhafov, A.N. Shnulin, Kh.S. Mamedov || Dokl. Akad. Nauk. SSR(Russ). – 1980. – V.36 – P.50;
55. A.L.Rheingold, M.Hampden-Smith || CSD Communication(Private Communication).– 2015.– CCDC 1437292;
56. Shouwen Jin, Hui Liu, Guqing Chen et al || Polyhedron.–2015.–V.95.–P.91;
57. K. Bania, N. Barooah, J. B. Baruah || Polyhedron. – 2007. – V.26. – I.12. – P. 2612;
58. Yan Li , Guo-Qing Li, Fa-Kun Zheng et al || J. Mol. Struct.– 2007. – V. 842.– P. 38;
59. Yan Li , A-Qing Wu , Fa-Kun Zheng et al || Inorg.Chem.Commun.–2005.–V.8.– I.8.–P. 708;

60. Anirban Karmakar, Jubaraj B. Baruah \ Polyhedron.– 2008.– V.27.– I.17.– P. 3409;
61. P. Saxena, N. Thirupathi \ Polyhedron.– 2015.– V.98.– P. 238;
62. Zhu-Qing Gao, Hong-Jin Li, Jin-Zhong Gu \ WujiHuaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.).–2014.–V.30.–P.2803;
63. D. Dey, R.N. D. Purkayastha, L. Male et al \ J Coord Chem.–2011.–V.64.–P.1165;
64. Han-Dong Yin, Qi-Bao Wang \ Appl.Organomet.Chem.–2005.–V.19.–P.203;
65. Anirban Karmakar, Kusum Bania et al \ Inorg.Chem.Comm.–2007.–V.10.–I.8.–P.959;
66. B. Singh, J. R. Long, Fabrizia Fabrizi de Biani et al \ J.Am.Chem.Soc.–1997.–V.119.–P.7030;
67. D. Lee, P.-L. Hung, B. Spingler et al \ Inorg.Chem.–2002.–V.41.–P.521;
68. I.L.Eremenko, M.A.Golubnichaya, S.E.Nefedov et al \ Russ.Chem.Bull.– 1998.–P.725;
69. M.A.Golubichnaya, A.A.Sidorov, I.G.Fomina et al \ Russ.J.Inorg.Chem.– 1999.– V.44.– P.1479;
70. M.Iqbal, A.Karim, Saqib Ali et al \ Polyhedron.–2020.–V.178.–P.114310;
71. B.T.Usabaliev, E.M.Movsumov, F.N.Musaev et al \ Russ. J. Coord.Chem.– 1980.– V.6.– P.1091;
72. Y. Q. Yang, Z. M. Chen, Wei Li et al \ Z. Kristallogr.–2011.–V.226.–P.112;
73. B.S. Zhang, X.R. Zeng, X.N. Fang \ Z. Kristallogr.–2005.–V.220.–P.141;
74. L.-G. Zhu, M.-L. Hu \ Acta Cryst.–2006.–V.E62.–P.m653;
75. J.A.do N.Neto, C.C.da Silva, L.Ribeiro et al \ New J.Chem.–2017.–V.41.–P.12843;
76. Xian-Wen Wang, Jing-Zhong Chen, Jian-Hong Liu \ Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.– 2007.– V.62.–P. 1139;
77. Zhao-Peng Deng, Shan Gao, Li-Hua Huo, Hui Zhao \ Acta Crystallogr.,Sect.E.–2007.–V. 63.– P. m2799;
78. He Lin-Xin, Lu Lu, Wang Jun \ Synth.React.Inorg.,Met.-Org.,Nano-Met.Chem.–2015.–V. 45.–P. 695;
79. Mei-Qin Zha, Xing Li, Yue Bing \ Acta Crystallogr.,Sect.E.–2011.–V 67.–P.m8;
80. Z.-F. Chen, L. Huang, H. Liang et al \ Appl.Organomet.Chem.–2003.–V.17.–P. 879;
81. Z. Y. Zhang, Y.H.Fan et al \ Russ.J.Coord.Chem.–2015.–V.41.–P.246;
82. R.Kruszynski, A.Malinowska, D.Czakis-Sulikowska et al \ J.Coord.Chem.–2009.–V 62.–P. 911;
83. Wei Li, Chang-hong Li, Ying-Qun Yang et al \ Chin.J.Inorg.Chem.–2008.–V.24.–P.1360;
84. Min Hu, Xiao-Gang Yang et al \ Z.Anorg.Allg.Chem.–2011.–V.637.–I.3-4.–P. 478;
85. Q. Z. Luil \ Z. Kristallogr.–2007.–V.105.–P.225;
86. Ying-Qun Yang, Chang-Hong Li, Wei Li et al \ Chin.J.Inorg.Chem.–2009.–V.25.–P.1120;
87. H.-J. Li, Z.-Q. Gao and J.-Z. Gu \ Acta Cryst.–2011.–V.E67.–P.m919;
88. Z. S. Peng, Y. H. Jiang et al \ Z. Naturforsch., B Chem. Sci.–2008.–V.63.–P.503;
89. Chun-Hua Ge, Rui Zhang, Ping Fan et al \ Chin.Chem.Lett.–2013–V.24–P. 73;
90. M. A. Harvey, S. Baggio, M. T. Garland, R. Baggio \ Acta Cryst.–2008.–V.E64.–P.m1450;
91. P. X. Dai, E. C. Yang, X. J. Zhao \ Russ.J.Coord.Chem.–2015.–V.41.–I.1.–P.16;
92. Li-Juan Han, Ya-Jie Kong, Ting-Jiang Yan et al \ Dalton Trans.–2016.–V.45.–P.18566;
93. Li Wei, Li Chang-Hong, Yang Ying-Qun et al \ Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.). –2007.–V.23.–P.2013;
94. Man-Sheng Chen, Chun-Hua Zhang, Dai-Zhi Kuang et al \ Acta Crystallogr.,Sect.E.–2007.– V.63.– P.m965;

95. Li Wei, Li Chang-Hong, Yang Ying-Qun, Li Dong-Ping // *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.)*–2008.–V.24.–P.2060;
96. Hui Bai, Hong Gao, Ming Hu // *Adv.Mater.Res.*–2014.–V.997.–P. 140;
97. S.Banerjee, P.Rajakannu, R.J.Butcher, R.Murugavel // *CrystEngComm.*– 2014.– V.16.– P. 8429;
98. Chun-Hua Zhang, Chang-Hong Li, Dai-Zhi Kuang et al // *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.)*–2007.–V.23.–P.1255;
99. C.-H. Li, X.-M. He, Y.-Q. Yang, Wei Li // *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.)*– 2007.–V.23.–P.1449;
100. Ying-Qun Yang, Chang-Hong Li, Wei Li, Zhi-Min Chen // *Wuji Huaxue Xuebao(Chin.)(Chin.J.Inorg.Chem.)*–2009.–V.25.–P. 158;
101. Shao-Hua Zhang, Ying-Qun Yang, Wei Li // *Jiegou Huaxue(Chin.)(Chin.J.Struct.Chem.)*– 2012.–V.31.–P.1681;
102. Wei Li, Chang-Hong Li, Ying-Qun Yang, Yun-Fei Kuang // *Jiegou Huaxue(Chin.)(Chin.J.Struct.Chem.)*. –2007.– V.26.– P.1228;
103. Nithi Phukan, Jubaraj B. Baruah // *J. Mol. Struct.*–2014.–V.1076.–P.614;
104. Y.Q. Yang, S.P.Tang et al // *Jiegou Huahie(Chin.)*–2014.–V.33.–P.1849;
105. B.S. Zhang, Y.H. Huang et al // *Z. Kristallogr.*–2005.–V.220.–P.376;
106. R. Benrabah, B. Viossat, A. Tomas, P. Lemoine // *Acta Cryst.*–2010.–V.E66.–P.m156;
107. Rafal Kruszynski // *J. Struct. Chem.*–2010.–V.21.–I.1.–P. 87;
108. N. Palanisami, P. Rajakannu, R. Murugavel // *Inorganica Chim. Acta.*–2013.–V.405.–P.522;
109. T.-T. Pan, J.-G. Liu, D.-J. Xu // *Acta Cryst.*–2006.–V.E62.–P.m1597;
110. Y. Qiu, K. Wang, Y. Liu et al // *Inorganica Chim. Acta.*–2007.–V.360.–I.6.–P.1819;
111. S. Sen, M. K. Saha, P. Kundu et al // *Inorganica Chim. Acta.*–1999.–V.288.– I.1.–P.118;
112. Subhadip Roy, Antonio Bauza, Antonio Frontera et al // *CrystEngComm.*– 2015.– V.17.– P.3912;
113. Han Dong Yin, Qi Bao Wang // *Appl.Organomet.Chem.*–2005.–V.19.–P.188;
114. R.Carballo, B.Covelo, E.Garcia-Martinez et al // *Appl.Organomet.Chem.*– 2004.– V.18.– P.201;
115. R.Carballo, B.Covelo, E.M.Vazquez-Lopez et al // *Z.Anorg.Allg.Chem.*– 2005.– V.631.– P.785;
116. Eoin P. McCarney, Chris S. Hawes, Jonathan A. Kitchen et al // *Inorg. Chem.*–2018.–V.57.– I.7.–P.3920;
117. Jingmin Zhou, Huanhuan Li, Huan Zhanget al // *Adv. Mater.*–2015.–V.27.–I44.–P.7072;
118. S. Quici, A. Forni, G. Accorsi et al // *Inorg. Chem.*–2004.–V.43.–P.1294;
119. G. Zucchi, R. Scopelliti, A. C. Ferrand J. C. G. Bünzli // *Inorg. Chem.*–2002.–V.41.–P.2459;
120. N. M. Shavaleev, D. Virgili, Z. R. Bell et al // *Inorg. Chem.*–2005.–V.44.–P.61;
121. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа: Учебное пособие для вузов.–СПб.: АНО НПО «Профессионал»–2003.–с.226
122. Елисеева С.В. Синтез, строение и фотофизические свойства ароматических карбоксилатов и  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ(III): дисс. канд. хим. наук: 02.00.01. – М., 2006. – 171 с;
123. O. Kotova, S. Samoylenkov et al. // *J. Mater. Chem.*–2012.–V.22.–P. 4897;
124. V. Tsaryuk, K. Zhuravlev et al // *J. AlloysCompd.*–2008.–V.451.–P. 153;
125. C. Pitous, M. Lindgren // *J.Lumin.*–2005.–V.111.–P.265;
126. L. Sun, G. Zheng et al // *Eur.J.Inorg.Chem.*–2006.–P.3962;

127. L. Winkless, Y. Zheng et al. \ \ Appl. Phys.Lett.–2006.–V. 89.–P.210;
128. J. Shi, W. Chu et al. \ \ InorgChem.–2013.–V. 52.–P. 5013;
129. L. Winkless, Y. Zheng et al. \ \ Appl. Phys.Lett.–2006.–V. 89.–P.210;
130. N.N. Solodukhin, V.V. Utochnikova \ \ Mendeleev Commun.–2014.–V. 24.–P. 91;
131. S.-G. Roh, K.D. Seo et al. \ \ Adv. Funct.Mater.–2009.–V.19.–P. 1663;
132. M. Latva, V. Mukkala et al \ \ J. Lumin.–1997.–V. 75.–P. 149;
133. Y. Chi, S. Niu, J. Jin, Y. Li et al \ \ Dalton Trans.–2009.–P.7653;
134. M. Yin, J. Sun \ \ J. Coord. Chem.–2005.–V. 58.–P.335;
135. M. Yin, X. Lei, J.Sun et al \ \ J. Phys. Chem. Solids.–2006.–V 67.–I 7.–P. 1372;
136. M.A.Kiskin, Zh V.Dobrokhotova, A.S.Bogomyakov et al \ \ Russ.Chem.Bull.–2016.–V.65.–P. 1488;
137. Yan Li, Chao Zhang, Jia-Wen Yu \ \ Inorg.Chim.Acta.–2016.–V.445.–P. 110;
138. Yue Zhu, Wei-Min Lu, Fang Chen \ \ Acta Crystallogr.,Sect.E.–2004.–V.60.–P.m963;
139. Yue Zhu, Wei-Min Lu, Meng Ma, Fang Chen \ \ Acta Crystallogr.,Sect.E– 2005.– V.61–P.m1610;
140. Sopasis G.J. et al \ \ Inorg Chem.–2012.–V.51.–№ 10.–P.5911;
141. Zhang L. et al \ \ Inorg. Chem.–2015.–V.54–№ 23.–P.11535;
142. Y. Chi, Y. Liu, X. Hu, X. Tang et al \ \ Z. Anorg. Allg. Chem.–2016.–V.642.–P.73;
143. Y. Chi, S. Niu, Z. Wang et al \ \ Eur. J. Inorg. Chem.–2008.–P.2336;
144. Y. Chi, S. Niu, Z. Wang et al \ \ Chem.J.Chin.Univ.–2008.–V 29.–1081;
145. Y. Chi, S. Niu, Z. Wang et al \ \ Chem.J.Chin.Univ.–2007.–V 28.–P.811;
146. R. Deun, P. Fias, K. Hecke et al \ \ Inorg. Chem.–2006.–V.45.–P.10416;
147. S. Banerjee, G. Kumar, R. Riman et al \ \ J. Am. Chem. Soc.–2007.–V.129.–P.5926;
148. S.V.Larionov, L.A.Glinskaya, T.G.Leonova et al \ \ Russ. J. Coord.Chem.–2009.–V.35.–P. 808;
149. A.S.Kalyakina, V.V.Utochnikova, I.S.Bushmarinov et al \ \ Chem.-Eur.J.– 2015.– V.21.–P.17921;
150. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc.–1997;
151. G.M. Sheldrick SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997;
152. G.M. Sheldrick \ \ Acta Crystallogr. C.–2015.–V.71.– P. 3;
153. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann \ \ J. Appl. Cryst.–2009.–V.42.–P. 339;
154. S. Alvarez, M. Llunell \ \ J. Chem. Soc., Dalton Trans.–2000.–I.19.–P.3288;
155. D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez \ \ Chem. Eur. J.–2005.–V.11.–P.1479;
156. D.B. Kayumova, I.P. Malkerova, M.A. Shmelev et al \ \ Russ. J. Coord. Chem.–2018.–V.44.–I.12.–P. 728;
157. Zhiqiang Xu, Zhigang Qi, Arthur Kaufman \ \ Electrochem.Solid-State Lett.–V.8.–N.10;
158. C. Turta, S. Melnic, M. Bettinelli et al \ \ Inorg. Chim. Acta.–2007.–V.360.–I.9.–P.8;
159. A. Pramanik, F. R. Fronczek, R. Venkatraman et al \ \ Acta Crystallogr., Sect. E.–2013.–V.69.–P.m643;
160. Егоров Е.Н, Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук”Синтез, строение и физико-химические свойства карбоксилатных комплексов цинка и лантаноидов”, 02.00.01. – М., 2013;
161. H.Barrow, D.A.Brown, N.W.Alcock et al \ \ Chem.Commun.–1995.–P.1231;

162. Li-Juan Han, Ya-Jie Kong \ Z.Anorg.Allg.Chem.–2014.–V.640.–P.2007;
163. K.Nakabayashi, H.Miyasaka \ Chem.-Eur.J.–2014.–V. 20.–P.5121;
164. Sheng-Chun Chen, Zhi-Hui Zhang, Kun-Lin Huang et al \ CrystEngComm.–2013.–V.15.–P.9613;
165. G.N.Nadzhafov, A.N.Shnulin, Kh.S.Mamedov et al \ Russ.J.Coord.Chem.– 1982.– V.8.– P.1276;
166. S.W.Li, Y.F.Wang, J.S.Zhao \ Russ. J. Coord. Chem.–2014.–V.40.–P. 653;
167. Zhao-Peng Deng, Shan Gao, Li-Hua Huo, Hui Zhao \ Acta Crystallogr.,Sect.E.–2007.–V.63.– P.m.2818;
168. E.N.Egorov, E.A.Mikhalev, M.A.Kiskin et al \ Russ. Chem. Bull.–2013.–P.2141;
169. M.Kiskin, E.Zorina-Tikhonova, S.Kolotilov et al \ Eur.J.Inorg.Chem.–2018.–P. 1356;
170. U.Kumar, J.Thomas, N.Thirupathi \ Inorg.Chem.–2010.–V.49.–P. 62;
171. A.E.Gol'dberg, M.A.Kiskin, A.A.Sidorov, I.L.Eremenko \ Russ. Chem. Bull.–2011.–P.829;
172. A.E.Goldberg, M.A.Kiskin, S.A.Nikolaevskii et al \ Russ. J. Coord.Chem.–2015.–V.41.– P.163;
173. Гольдберг А.Е. Синтез и исследование гомо- и гетероядерных комплексов d-, s- и f-элементов с анионами ароматических монокарбоновых кислот: дис. канд. хим.наук: 02.00.01. – М., 2011 – 143 с;
174. Hai-Liang Zhu, Yang Qu, Zhong-Lu You et al \ Acta Crystallogr.,Sect.E.–2003.–V.59.– P.m1028;
175. Guo-Liang Zhang, Yi-Long Zheng, Juan Qiao, Li-Duo Wang, Yong Qiu \ Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.–2013.–V.228.–P.403;
176. A.A.Sap'yanik, I.A.Lutsenko, M.A.Kiskin et al \ Russ.Chem.Bull.–2016.–V.65.–P.2601;
- 177.N.P.Burkovskaya, E.V.Orlova, M.A.Kiskin et al \ Russ.Chem.Bull.–2011.– P.2442;
178. T.J.Boyle, R.Raymond, D.M.Boye et al \ Dalton Trans.–2010.–V.39.–P. 8050;
179. Zh. V. Dobrokhotova, I. G. Fomina, G. G. Aleksandrov et al \ Russ.J.Inorg.Chem.–2009.– V.54.–P.680;
180. S. Sato, M. Wada \ Bull. Chem. Soc. Jpn.–1970.–V.43.–P.1955;
181. A.Waheed, R.A.Jones, J.McCarty, Xiaoping Yang \ Dalton Trans.– 2004.–P. 3840;
182. I.L.Malaestean, V.Ch.Kravtsov, M.Speldrich et al \ Mold. J. Phys. Sci.–2010.–V.49.–P.7764;
183. Bin Wu, Wei-Min Lu, Fang-Fang Wu, Xiao-Ming Zheng \ Transition Met.Chem.–2003.– V.28.–P. 694;
184. Xiuchun Gao, Leonard R. MacGillivray et al \ Angew. Chem. Int. Ed.– 2004.– V.43.–P. 232;
185. G.M.J. Schmidt \ Pure Appl. Chem.–1971.–V.27.–P.647;
186. L.G. Kuz'mina, A.I Vedernikov., J.A.K. Howard et al \ CrystEngComm.– 2016.–V.18.–I. 39.–P. 7506;
187. T.P. Martyanov, A.I. Vedernikov, E.N. Ushakov et al \ Dyes Pigm.– 2020.– V.172.– №.107825;
188. M. Bykov , A. Emelina, M. Kiskin et al \ Polyhedron.–2009.–V.28.–P.3628;
189. Jie Zhang, Gai-Xiu Tan, Bao-Lin Liu et al \ J.Mol.Struct.–2017.–V.1136.–P. 196;
190. J.-C. G. Bünzli, Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Теория и практика (Elsevier, Amsterdam.–1989.–V.V.–P. 324;
191. A.E. Goldberg, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin et al.\Russ. J. Coord. Chem.–2015.–V.41.– P.707;
192. Zhu Yan, Luo Feng, Zhen-Wei Liao et al \ Aust. J. Chem.–2013.–V.66.–P.75;

193. Zhao Fang-Hua, Li Hui, Che Yun-Xia et al. || *Inorg. Chem.*–2014.–V.53.–P. 9785;
194. Chen Sihuai, Mereacre V., Zhao Zhiying et al || *New J. Chem.*–2018.–V.42.–P. 1284;
195. Li Yan, Shang Qiu, Zhang Yi-Quan et al || *Chem. Eur.J.*–2018.–V. 22.–P. 18840;
196. N. Gogoleva, E. Zorina-Tikhonova, A. Sidorov et al || *J. Cluster Sci.*–2015.–V.26.–P. 137;
197. Tan Xin, Che Yun-Xia, Zheng Ji-Min || *Inorg.Chem.Commun.*–2013.–V.37.–P.17;
198. M. Hilder, M. Lezhnina, P. C. Junk, U. H.Kynast || *Polyhedron.*–2013.–V.52.–P. 804;
199. A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins et al || *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*–1999.–V.2.–P.493;
200. X.-D.Zhang, C.-H.Ge, X.-Y.Zhang et al || *Russ. J. Coord.Chem.*–2008.–V.34.–P. 739;
201. C.O.Kienitz, C.Thone, P.G.Jones || *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.*–2000.–V.55.–P. 587;
- 202.C.Thone, F.Vancea, P.G.Jones || *CSD Communication(Private Communication).*– CCDC 766453.
203. Qi-Zheng Lou || *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.*–2007.–V.222.–P.105;
204. Chunhua Ge, Xiangdong Zhang, Jing Yin, Rui Zhang || *Chin.J.Chem.*–2010.–V.28.–P. 2083;
205. C.H.Ge, P.Fan, R.Zhang et al || *Russ.J.Coord.Chem.*–2013.–V.39.–P. 429;
206. Young Min Lee, Young Joo Song et al || *Inorg.Chem.Commun.*–2010.–V.13.–P.101;
207. W.Clegg, I.R.Little, B.P.Straughan || *Inorg.Chem.*–1988.–V.27.–P. 1916;
208. T.Allman, R.C.Goel, N.K.Jha, A.L.Beauchamp || *Inorg.Chem.*–1984.–V.23.–P.914;
209. O.Dincel, B.Tercan, E.Cimen et al || *Acta Crystallogr.,Sect.E.*–2012.–V.68.–P. M1510;
210. Heng Zhang, Pei-Zheng Zhao || *Acta Crystallogr.,Sect.E.*–2012.–V.68.–P.m443;
211. P.Lemoine, Dung Nguyen-Huy, B.Viossat || *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.*–2009.–V.224.–P. 143;
212. Yan-Zhen Zheng, M.Evangelisti || *J.Am.Chem.Soc.*–2012.–V.134.–P. 1057;
213. Z.Dobrokhotova, A.Emelina, A.Sidorov et al || *Polyhedron.*– 2011.–V.30.–P. 132;
214. A.A.Sidorov, M.E.Nikiforova, N.V.Zauzolkova et al || *Izv.Vyshh.Uchebn.Zaved.,Khim.Khim.Tek.(Russ.)(Bull.Colleg.,Chem.,Chem.Technol.)*– 2010.–V.53.–P. 69;
215. Ming-cai Yin, Ming Li, Liang-jie Yuan, Ju-tang Sun || *Chin.J.Luminescence.*–2005.–V.26.–P. 448;
216. Yin-Yin Pan, Yan Yang, La-Sheng Long et al || *Inorg.Chem.Front.*–2014.–V.1.–P.649;
- 217.Chunjing Zhang, Yanyan Chen, Huiyuan Ma et al || *New J.Chem.*–2013.–V.37.–P.1364;
218. Jeremy K. Cockcroft, Jacqueline G. Y. Li, Jeffrey H. Williams || *CrystEngComm.*–2017.–V.19.–P.1019;
219. J.K.Cockcroft, J.G.Y.Li, J.H.Williams || *CrystEngComm.*–2019.–V.21.–P.5578;
220. M.A.Kiskin, E.A.Varaksina, I.V.Taydakov, I.L.Eremenko || *Inorg.Chim.Acta.*– 2018.–V.482.–P.85;
221. Li-Juan Han, Ya-Jie Kong, Ning Sheng, Xing-Ling Jiang || *J.FluorineChem.*–2014.–V.166.–P.122;