

УДК 661.848; 541.49

СМЕШАННОКАРБОКСИЛАТНЫЕ КАДМИЙ-ЕВРОПИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2024 г. М. А. Шмелев^{1,*}, Т. Д. Шатров^{1,2}, О. В. Зверева^{1,3}, А. А. Левина⁴,
Ю. К. Воронина¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко¹

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

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁴Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г.

После доработки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 04.04.2024 г.

Получена серия смешаннокарбоксилатных EuCd соединений с 1,10-фенантролином (Phen) и анионами бензойной H(Bz), пентафторбензойной H(Pfb), 3,5-динитробензойной H(3,5-Nbz) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной H(Dtbbz) кислот $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_{5,4}(\text{Bz})_{4,6}] \cdot 2\text{MeCN}$ (I), $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(3,5\text{-Nbz})_{4,1}(\text{Bz})_{5,9}]$ (II) и $[\text{EuCd}_2(\text{EtOH})_4(\text{Dtbbz})_6(\text{Pfb})]$ (III). Варьирование сочетаний ароматических анионов позволило выявить влияние различных факторов на состав и строение новых соединений. Показано, что в случае бензоатно-пентафторбензоатного соединения I и 3,5-динитробензоатно-бензоатного соединения II ароматические заместители анионов имеют нецелочисленные заселенности и занимают близкие позиции в структуре комплекса. Совмещение в составе соединения III более объемных 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных и пентафторбензоатных анионов привело к формированию соединения с целочисленными заселенностями позиций анионов. Синтезированные соединения охарактеризованы методами РСА, ИК-спектроскопии и CHN-анализа.

Ключевые слова: смешаннокарбоксилатные комплексы, кадмий, европий, рентгеноструктурный анализ, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0132344X24120032, EDN: LMEQGM

Актуальным направлением исследований в области химии и материаловедения является направленное получение соединений с заданным сочетанием свойств. Известно, что соединения лантанидов обладают уникальными физико-химическими свойствами и могут использоваться в качестве функциональных материалов в различных областях: лазеры, системы освещения, электролюминесцентные приборы и диоды, сенсоры, катализ, биомедицинская визуализация, магнитные холодильники и многое другое [1–7].

Одновременное совмещение в составе соединения лантанида нескольких ионных солигандов может приводить к структурной модификации и улучшению их люминесцентных свойств за счет варьирования геометрии координационных полиэдров ионов металла и минимизации межйонных взаимодействий [8–11]. На примере соединений европия показано, что одновременное совмещение четырех ионных лигандов в составе комплекса

может приводить к пятикратному увеличению значений эффективности люминесценции [12]. Использование четырех ионных лигандов при синтезе комплекса самария привело к получению соединения с рекордным значением квантового выхода люминесценции для данного иона металла [13]. Введение *d*-блока, состоящего из иона *d*10 металла с органическими молекулами-антеннами, в координационное окружение иона лантанида также может оказывать влияние на эффективность люминесценции соединений за счет изменения энергии триплетного уровня [14–16].

Цель нашей работы — исследование смешаннокарбоксилатных {EuCd} соединений с анионами бензойной H(Bz), пентафторбензойной H(Pfb), 2,4-динитробензойной H(2,4-Nbz), 3,5-динитробензойной H(3,5-Nbz) и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной H(Dtbbz) кислот. Сочетание перфторированных и нефторированных ароматических анионов в структуре коор-

динационного соединения может приводить к формированию множественных нековалентных взаимодействий [17–19]. Для таких систем характерно формирование плотной стопочной упаковки ароматических циклов и их сближение на расстояния до 3.4–3.6 Å за счет взаимодействий типа “арен-перфторарен” с вкладом различных нековалентных взаимодействий (π...π, C–F...π, C–H...F, F...F и др.), которые также могут существенно влиять на молекулярную и кристаллическую структуру [20–23]. Такое сочетание анионов может быть целенаправленно использовано для получения заданного структурного типа, например при создании благоприятных условий для протекания топохимических реакций [24–26]. Также была исследована возможность формирования смешаннокарбоксилатных комплексов с анионами 2,4-динитробензойной H(2,4-Nbz) и 3,5-динитробензойной кислот H(3,5-Nbz) с анионами бензойной кислоты. Хотя динитробензоатные комплексы относительно бесперспективны для получения фотолуминесцентных материалов [27–29], данные лиганды интересны с позиции стабилизации структур, которые могут быть аналогами пентафторбензоатных, поскольку NO₂-группы являются одними из самых сильных электроноакцепторных заместителей и могут обеспечивать реализацию столь же значимых нековалентных взаимодействий, что и фторзамещенные ароматические фрагменты [30]. Данные взаимодействия характеризуются высокой степенью направленности, а их энергия сопоставима с энергией водородной связи. Также в рамках данной работы получен смешаннокарбоксилатный пентафторбензоатно-3,5-ди-*трет*-бутилбензоатный комплекс. 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатный анион включает два сильных электронодонорных заместителя, что может усиливать стекнинг-взаимодействия с пентафторбензоатным анионом, однако при этом могут возникать стерические затруднения, вызванные двумя объемными заместителями [31].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием этанола (96%) и ацетонитрила (99%). Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: Eu(NO₃)₃ · 6H₂O (99.9%, “Ланхит”), KOH (ч.д.а.), бензойную кислоту (H(Bz), 99%), Phen · H₂O (99%, Alfa Aesar). Соединения [Cd₃(H₂O)(EtOH)₃(Dtbbz)₆] [32], [Eu₂(H₂O)₈(Pfb)₆] [33], [Cd(H₂O)₂(3,5-Nbz)₂]_n [34], [Cd(H₂O)₃(Bz)₂] [35] синтезировали по ранее описанным методикам.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 см^{–1}. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез [Eu₂Cd₂(Phen)₂(Pfb)_{5,4}(Bz)_{4,6}] · 2MeCN (I). К раствору 0.065 г соединения [Cd(H₂O)₃(Bz)₂] (0.166 ммоль) в 10 мл MeCN и 10 мл EtOH добавляли 0.143 г [Eu₂(H₂O)₈(Pfb)₆] (0.083 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин при 70°C и к горячему раствору добавляли навеску 0.033 г 1,10-фенантролина (0.166 ммоль) и перемешивали до растворения осадка. Полученный бесцветный раствор выдерживали при 70°C в закрытой вials. Образовавшиеся через 3 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным MeCN (T = ~5°C). Выход I · 0.092 г (41.5% в расчете на соединение [Cd(Bz)₂(H₂O)₃]).

Найдено, %:	C 44.2;	H 1.5;	N 3.1.
Для C ₉₈ H ₄₅ N ₆ O ₂₀ F ₂₇ Cd ₂ Eu ₂			
вычислено, %:	C 44.1;	H 1.7;	N 3.2.

ИК-спектр (НПВО; ν, см^{–1}): 3633 сл, 3359 сл, 3225 сл, 2630 сл, 1920 сл, 1695 ср, 1624 ср, 1594 ср, 1577 ср ν(C–F), 1492 с ν_{as}(COO[–]), 1412 с ν(C–F), 1376 с ν_{sy}(COO[–]), 1322 ср, 1245 ср, 1175 ср δ(C–H), 1108 с ν(C–F), 989 с, 940 ср, 826 ср (C–C)_{ar}, 748 с (C–C)_{ar}, 712 с (C(C–C)_{ar}C)oop_{ar}, 648 ср, 611 с, 581 с, 551 с, 507 с, 465 с, 433 с (C–C)_{ar}.

Синтез [Eu₂(H₂O)₂Cd₂(Phen)₂(3,5-Nbz)_{4,1}(Bz)_{5,9}] (II). К навеске 0.049 г Eu(NO₃)₃ · 6H₂O (0.108 ммоль) в 10 мл EtOH добавляли раствор 0.057 г K(Bz) (0.324 ммоль), полученный при взаимодействии 0.018 г KOH (0.324 ммоль) и 0.039 г H(Bz) (0.324 ммоль) в 15 мл EtOH. Реакционную смесь перемешивали 15 мин при 70°C и отфильтровывали образовавшийся белый осадок KNO₃. В полученный маточный раствор добавляли 0.042 г [Cd(H₂O)₂(3,5-Nbz)₂]_n (0.108 ммоль) и 0.019 г 1,10-фенантролина (0.108 ммоль) и перемешивали 30 мин при 70°C до растворения реагентов. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH (T ≈ 5°C) и сушили на воздухе. Выход II 0.039 г (27.1%) в расчете на [Cd(H₂O)₂(3,5-Nbz)₂]_n.

Найдено, %: C 42.1; H 2.4; N 8.4.
 для $C_{42.045}H_{57.8}N_{16.2}O_{46.4}Cd_2Eu_2$
 вычислено, %: C 42.0; H 2.2; N 8.5.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3093 сл.ш $\nu(C-H)$, 1983 сл, 1709 сл, 1610 ср, 1536 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1395 с $\nu_s(COO^-)$, 1343 с $\nu(NO_2)$, 1224 сл, 1177 сл, 1144 сл, 1074 ср, 1024 сл, 924 сл, 847 ср $\nu(C-C)_{ar}$, 792 сл, 716 с $\nu(C-C)_{oopar}$, 680 ср $\nu(C-C)_{ar}$, 642 сл, 532 сл, 420 ср $\nu(C-C)_{ar}$.

Синтез $[EuCd_2(EtOH)_4(Dtbbz)_6(Pfb)]$ (III). К раствору 0.357 г соединения $[Cd_3(H_2O)(EtOH)_3(Dtbbz)_6]$ (0.188 ммоль) в 20 мл EtOH добавляли навеску 0.214 г $[Eu_2(H_2O)_8(Pfb)_6]$ (0.125 ммоль) и перемешивали при 60°C до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 10 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ($T \approx 5^\circ C$) и сушили на воздухе. Выход III 0.081 г (29.8%) в расчете на $[Cd_3(H_2O)(EtOH)_3(Dtbbz)_6]$.

Найдено, %: C 58.3; H 6.8.
 для $C_{105}H_{150}O_{18}F_5Cd_2Eu$
 вычислено, %: C 58.1; H 7.0.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 2962 ср $\nu(C-H)$, 2908 сл $\nu(C-H)$, 2873 сл $\nu(C-H)$, 2623 сл, 1742 сл, 1648 с $\nu(C-C)$, 1624 ср, 1591 с $\nu(C-F)$, 1497 с $\nu_{as}(COO^-)$, 1393 с $\nu_s(COO^-)$, 1325 ср, 1251 с, 1155 сл, 1110 ср $\nu(C-F)$, 1044 сл, 997 с, 930 ср, 895 ср, 827 ср, 773 ср, 744 ср, 698 ср, 587 сл, 479 ср.

PCA монокристаллов соединений I–III выполнен на дифрактометре Bruker Apex II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [36]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”, атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. В структурах I и II разупорядоченные кольца C(6) уточнены с фиксированной геометрией в приближении жесткого тела. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [37] с использованием OLEX2 [38]. Заселенности разупорядоченных анионов Pfb/Bz и 3,5-Nbz/Bz определяли через

свободные переменные и затем фиксировали с точностью 0,05 от целого. Четыре сольватные молекулы ацетонитрила в структуре II не удалось смоделировать надлежащим образом, и они были удалены с помощью инструмента Bypass, встроенного в пакет программ OLEX 2. Геометрию полиэдров определяли по значению коэффициента CShM с использованием программы SHAPE2.1 [39]. Коэффициент CShM показывает отклонение координат атомов в координационном окружении иона металла от вершин идеальных многогранников. Полное соответствие геометрии полиэдра с идеальными многогранниками достигается при значении CShM, равном 0. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–III приведены в табл. 1, их основные расстояния и углы — в табл. 2, основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий — в табл. 3–5.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2335533, 2335534, 2335535 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии бензоата кадмия и пентафторбензоата европия с 1,10-фенатролином формируются кристаллы смешаннокарбоксилатного соединения $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfb)_{5.4}(Bz)_{4.6}] \cdot 2MeCN$ (I, схема 1). По данным PCA, в структуре I, содержащей 10 карбоксилатных лигандов, ароматические заместители двух из них уточняются как смесь Pfb/Bz-анионов, занимающих близкие позиции и имеющих нецелочисленные заселенности в соотношении 0.7/0.3. Эти данные можно объяснить только одновременным присутствием в кристалле двух смешаннокарбоксилатных молекул состава $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4(Bz)_6]$ и $[Eu_2Cd_2(Phen)_2(Pfb)_6(Bz)_4]$. Соотношение Pfb/Bz-анионов в составе соединения I составляет 5.4/4.6 что отличается от исходного соотношения анионов в реакционной смеси, где оно составляло 6/4, однако данное отличие, возможно, обусловлено погрешностью эксперимента.

Взаимодействие 3,5-динитробензоата кадмия с бензоатом Eu и 1,10-фенатролином привело к получению кристаллов соединения $[Eu_2(H_2O)_2Cd_2(Phen)_2(3,5-Nbz)_{4.1}(Bz)_{5.9}]$ (II, схема 1). В молекулярном соединении II ароматические заместители четырех из десяти анионов не упорядочены и в соседних позициях находятся одновременно фенильный и 3,5-динитрофенильные

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры расчетов структуры кристаллов I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
<i>M</i> , г/моль	2668.12	2687.28	2172.00
<i>T</i> , К	100	150	100
Сингония	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> ₂ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	11.9507(8)	13.5311(9)	17.7881(12)
<i>b</i> , Å	14.7199(10)	14.9123(10)	28.333(2)
<i>c</i> , Å	15.3550(11)	15.5011(10)	21.7090(14)
α , град	61.616(2)	92.656(2)	90
β , град	87.815(2)	93.378(2)	94.537(2)
γ , град	76.169(2)	96.985(2)	90
<i>V</i> , Å ³	2298.5(3)	3094.7(4)	10907.0(14)
<i>Z</i>	1	1	4
ρ (выч.), г см ^{−3}	1.928	1.442	1.323
μ , мм ^{−3}	1.935	1.425	1.023
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$, град	1.762–26.000	1.920–6.000	2.244–25.999
<i>F</i> (000)	1300	1329	4512
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.601/0.746	0.5515/0.7461	0.862/0.932
Измерено отражений	18262	20229	40688
Независимых отражений	8928	11961	10332
<i>R</i> _{int}	0.0387	0.0311	0.0668
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	6955	8975	8664
GOOF	1.020	1.039	1.044
<i>R</i> ₁ [*]	0.0393	0.0505	0.0650
<i>wR</i> ₂ ^{**}	0.0967	0.1410	0.1518
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, е/Å ³	−0.915/ 0.976	−1.216/ 1.568	−1.999/1.790

^{*} *R*₁ = $\Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$.
^{**} *wR*₂ = $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

заместители в соотношении 0.65/0.35 и 0.3/0.7 соответственно. Тогда как четыре позиции 3,5-Nbz и две — Bz-аниона имеют целочисленные заселенности. Полученное в составе соединения II соотношение 3,5-Nbz/Bz-нионов составляет 4.1/5.9 и практически соответствует соотношению 4/6, которое использовалось в реакции получения соединения.

При использовании 2,4-динитробензоата кадмия вместо 3,5-динитробензоата в реакции с бензоатом Eu и Phen удалось выделить только кристаллы ранее описанного 2,4-динитробензоатного полимера [Eu₂Cd₂(Phen)₂(2,4-Nbz)₁₀]_n [40], что, по-видимому, связано с устойчивостью и низкой растворимостью образующегося координационного полимера (схема 1).

Совмещение в структуре комплекса более объемных 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных анионов с пентафторбензоатными анионами привело к формированию соединения с целочисленными заселенностями анионов

[EuCd₂(EtOH)₄(Dtbbz)₆(Pfb)] (III, схема 1). При этом на шесть анионов Dtbbz приходится только один анион Pfb. Полученный состав комплекса сильно отклоняется от используемых в реакции соотношений исходных реагентов, что свидетельствует об устойчивости соединения такого состава и строения.

Возможность успешного синтеза смешаннокарбоксилатных комплексов практически не вызывала сомнений, поскольку аналогичные соединения нами уже были получены [41]. Неожиданным было то, что в составе соединений I и II анионы будут иметь нецелочисленные заселенности. Так, для сокристаллов органических молекул формирование твердых растворов с нецелочисленной заселенностью лигандов характерно, как правило, в случае молекул с близкой геометрией. Например, в случае органических сокристаллов, одним из компонентов которых была бензойная кислота, а вторым — какое-либо ее фторпроизводное, формирование

Таблица 2. Основные геометрические характеристики комплексов I–III

Связь	I	II	III
	d, Å		
Cd–N (Phen)	2.292(5), 2.345(3)	2.301(5), 2.329(5)	
M–O (Solv)		2.407(4) (Eu–O)	2.254(5), 2.401(4) (Cd–O)
Cd–O (RCOO)	2.431(4), 2.495(4) (Pfb) 2.228(3), 2.278(5) (Bz)	2.255(5) (Bz) 2.283(4) (3,5-Nbz) 2.274(5) (3,5-Nbz/Bz)	2.210(4)–2.401(5) (Dtbbs)
Eu–O (RCOO)	2.404(3)–2.588(3) (Pfb) 2.310(3), 2.316(3) (Bz) 2.346(3), 2.363(3) (Pfb/Bz)	2.408(4) (Bz) 2.407(4)–2.415(4) (3,5-Nbz) 2.327(4)–2.540(4) (3,5-Nbz/Bz)	2.306(5)–2.361(4) (Dtbbs) 2.574(4) (Pfb)
Cd...Eu	3.836(1)	3.831(1)	3.707(1)
Угол	ω, град		
CdEuEu	165.20(1)	171.95(1)	
CdEuCd			172.10(3)

Таблица 3. π...π-Взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов I, II*

Взаимодействие	Cg...Cg, Å	Cg...Perp, Å	Код симметрии	α, угол
Комплекс I				
Bz...Pfb	3.728(3)	3.315(2)		14.0(3)
Pfb...Pfb	3.539(3)	3.208(2)	2-x, 1-y, 2-z	0.0(2)
Комплекс II				
3,5-Nbz...phen	3.661(4)	3.564(3)	1-x, 1-y, 2-z	7.5(3)
phen...phen	3.651(4)	3.455(3)	2-x, 1-y, 2-z	0.0(3)

* Cg — центроид ароматического кольца, Perp — перпендикуляр к плоскости кольца, α — двугранный угол между плоскостями I и J (град).

Таблица 4. O–H...O, C–H...F и C–H...O взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов I–III

Взаимодействие	Расстояние, Å				Код симметрии
	X–H*	C — H···A, град	H···A	C···A	
Комплекс I					
C(11)—H(11)···F(33B)	0.95	138	2.32	3.091(11)	–x, 2–y, 1–z
C(20)—H(20)···F(4)	0.95	158	2.46	3.361(8)	1–x, 1–y, 2–z
C(43)—H(43)···F(27)	0.95	151	2.46	3.316(6)	2–x, 1–y, 1–z
C(44)—H(44)···O(8)	0.95	126	2.59	3.247(7)	x, y, –1+z
Комплекс II					
C(6)—H(6)···O(18)	0.95	128	2.41	3.082(15)	1–x, 1–y, 1–z
C(12)—H(12)···O(16)	0.95	169	2.43	3.369(11)	–1+x, y, z
C(21B)—H(21B)···O(11)	0.95	140	2.57	3.355(8)	
C(24)—H(24)···O(9)	0.95	162	2.36	3.272(7)	
C(31A)—H(31A)···O(24)	0.95	124	2.47	3.102(8)	1–x, 2–y, 1–z
C(35A)—H(35A)···O(21)	0.95	133	2.30	3.034(10)	2–x, 1–y, 1–z
Комплекс III					
O(7)—H(7)···O(9)	0.97	156	1.89	2.804(7)	1–x, 1–y, 1–z
O(9)—H(9)···O(8)	1.03	159	1.78	2.764(6)	1–x, y, 1/2–z

* X — атом О или С; А — атом О или F.

твердых растворов наблюдалось только для моно- и нескольких изомеров ди- и трифторбензойных кислот [42]. Для сокристаллов бензойной кислоты с 3,4,5-трифторбензойной, тетра- и пентафторбензойной кислот наблюдалось

формирование только органических сокристаллов постоянного состава [42, 43]. Также формирование нецелочисленных заселенностей не наблюдалось в случае полученных нами ранее бензоатно-пентафторбензоатных комплексов

Таблица 5. C—F...π и N—O...π взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов I, II

Взаимодействие	X...Cg, Å	X—A...Cg, град	X...Perp, Å	Код симметрии
Комплекс I				
C(4)—F(4) ... Cg	3.457(6)	110.0(4)	4.125(7)	—x, —y, 2—z
C(27)—F(27) ... Cg	3.413(4)	70.1(3)	3.316(6)	2—x, 1—y, 2—z
C(35B)—F(35B) ... Cg	3.254(8)	84.7(6)	3.448(13)	1—x, 1—y, 2—z
Комплекс II				
N(3)—O(12) ... Cg	3.236(8)	93.5(6)	3.181	—x, 1—y, 2—z
N(7)—O(23) ... Cg	3.297(6)	90.1(4)	3.268	2—x, 1—y, 1—z

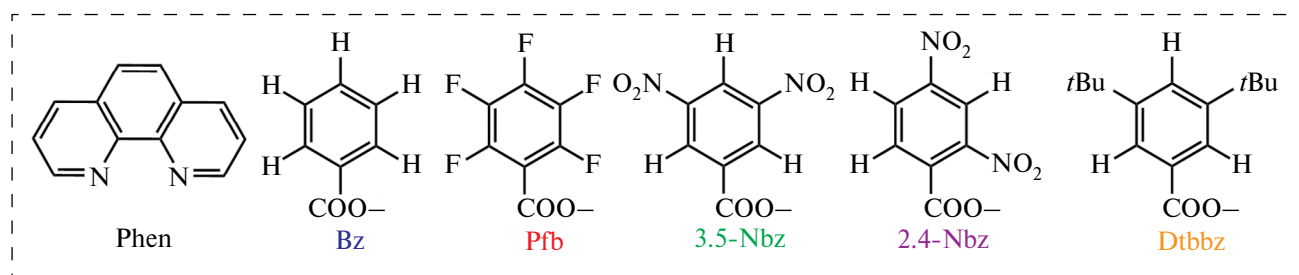
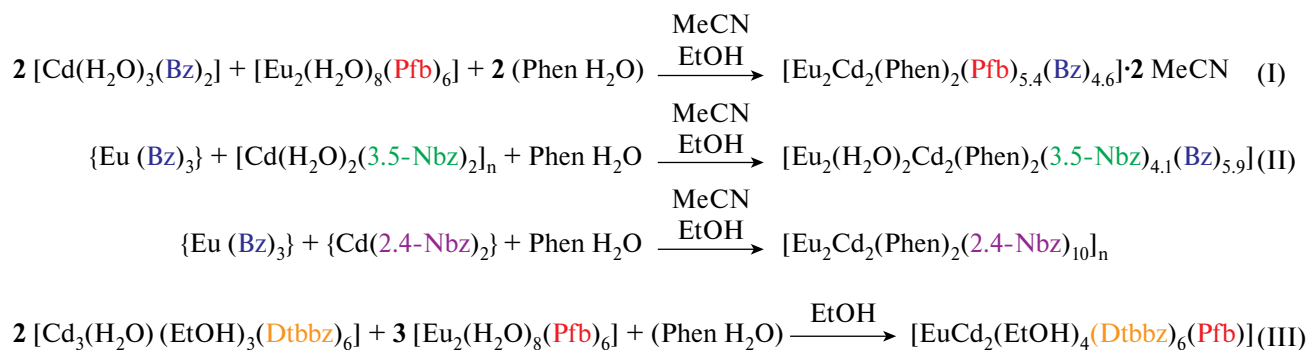


Схема 1. Синтез соединений I–III.

кадия и тербия $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Pfb})]_n \cdot n(\text{Pfb})$ и $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_2(\text{Bz})_2(\text{Pfb})_4] \cdot 2\text{HBz}$ [41]. В случае системы 3,5-динитробензоат–бензоат образование твердых растворов с нецелочисленными заселенностями также представлялось маловероятным. И, хотя строение продукта взаимодействия динитробензойных кислот с бензойной кислотой исследовано не было, известно, что различные производные динитробензола, сокристаллы динитробензойной кислоты с различными производными бензойной кислоты, а также тринитробензол при кристаллизации из бензола формируют исключительно сокристаллы [44–49].

Значения заселенностей неупорядоченных анионов соединений I, II получены из данных РСА и хорошо согласуются с результатами СНН-анализа. Также наличие двух анионов в составе соединений было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Наиболее сильными

характеристическими полосами в спектрах являются пики колебаний карбоксилатных групп монокарбоновых кислот — 1492 и 1536 см^{-1} для ассиметричных и 1376 и 1395 см^{-1} валентных колебаний в комплексах I и II соответственно. Для соединения II наблюдается появление интенсивной полосы колебания нитратных заместителей в динитробензоатном анионе при 1343 см^{-1} . Для комплекса I присутствует ряд полос C—F колебаний средне-сильных интенсивностей: 1577, 1412, 1108 см^{-1} . Пики колебаний сопряженной ароматической системы 1,10-фенантролина наблюдаются в диапазонах 847–826, 716–712 и 433–420 см^{-1} . Для комплекса III также наблюдаются спектры колебаний карбоксильных групп при 1497–1393 см^{-1} . О наличии в составе 3,5-ди-*трет*-бутилбензоата можно судить по пикам колебаний *трет*-бутильных заместителей, которые проявляются в виде полос средне-слабой интенсивности при 2962–2873 см^{-1} ,

в то время как наличие пентафторбензойных анионов проявляется в виде полос сильно-средней интенсивности при 1591 и 1110 см^{-1} .

В молекулярном комплексе I центральные ионы европия связаны между собой двумя мостиковыми анионами Pfb и двумя мостиковыми анионами Pfb/Bz с нецелочисленными заселенностями, а с терминальными ионами кадмия двумя мостиковыми Bz и хелатно-мостиковыми анионами Pfb с формированием линейного тетраядерного Cd–Eu–Eu–Cd металлоостова (рис. 1). Координационный полиэдр кадмия лучше всего описывается как искаженный октаэдр, образованный четырьмя атомами кислорода мостиковых и хелатно-мостиковых анионов Pfb и Bz и достроенный за счет двух атомов азота молекулы Phen (CdO_4N_2 , $\text{CShM}(\text{Cd}) = 4.405$). Координационное окружение европия представляет собой дважды наращенную треугольную призму (EuO_8 , $\text{CShM}(\text{Eu}) = 1.614$), которая состоит из трех атомов кислорода пентафторбензоатных анионов, двух атомов кислорода бензоатных анионов и двух атомов кислорода анионов Pfb/Bz. Основные длины связей и расстояния представлены в табл. 2.

Как нами было показано ранее, для LnCd пентафторбензоатных комплексов с молекулами 1,10-фенантролина характерно формирование полимерных структур, стабилизированных

нековалентными взаимодействиями [50]. В случае смешаннокарбоксилатного EuCd соединения I частичная замена анионов пентафторбензойной кислоты бензоатными приводит к формированию только молекулярных комплексов. Это, вероятно, связано с тем, что пентафторбензоатные анионы оказываются изолированными в центральной части четырехядерного комплекса, и формирование связующего фрагмента с участием координированных молекул Phen и пентафторфенильных заместителей оказывается невозможным.

В стабилизации кристаллических упаковок комплексов задействованы межмолекулярные стекинг-взаимодействия между анионами Bz и Pfb и между парами анионов Pfb (табл. 3), а также множественные межмолекулярные C–F... π -взаимодействия с участием π -системы молекулы Phen и нековалентные взаимодействия C–H...F между атомами F анионов Pfb и атомами H молекул Phen, которые приводят к формированию супрамолекулярной каркасной структуры (табл. 4, 5).

Центральные ионы европия в структуре II связаны друг с другом двумя хелатно-мостиковыми 3,5-Nbz анионами, а с концевыми ионами кадмия хелатно-мостиковыми 3,5-Nbz, Bz-анионами и одним мостиковым анионом Bz/3,5-Nbz с нецелочисленной заселенностью заместителей

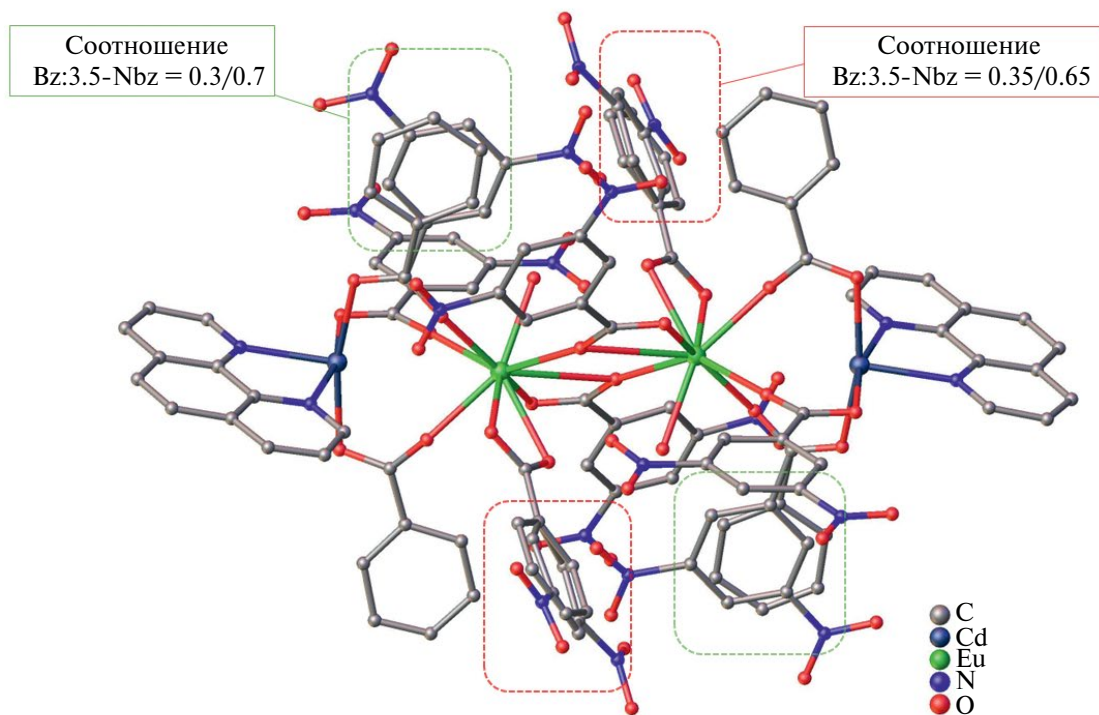


Рис. 1. Строение комплекса I. Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

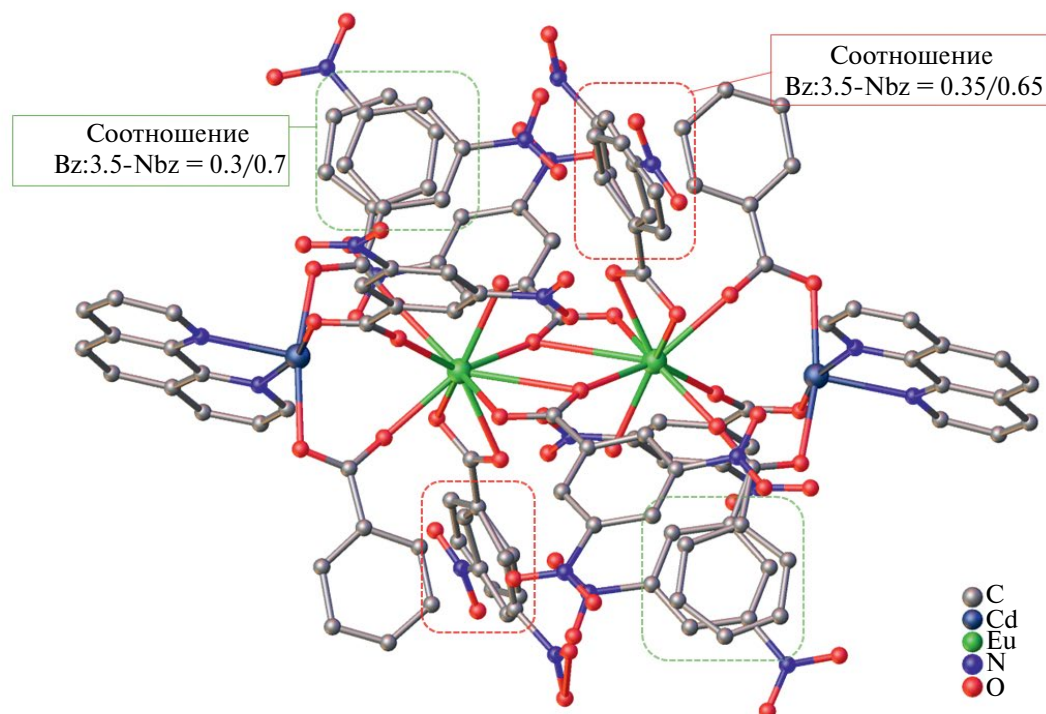


Рис. 2. Строение комплекса II. Атомы водорода не показаны.

с образованием четырехъядерного линейного металлоостова Cd–Eu–Eu–Cd (рис. 2). Каждый ион европия достраивает свое окружение до дважды наращенной треугольной призмы (EuO_8 , $\text{CShM}(\text{Eu}) = 1.285$) за счет координации молекулы воды и хелатно-связанного аниона Bz/3,5-Nbz. Ионы кадмия координируют хелатно-связанную молекулу Phen, достраивая координационное окружение до одношапочной тригональной призмы (CdO_5N_2 ; $\text{CShM}(\text{Cd}) = 4.482$).

Хотя нитрогруппы анионов 3,5-Nbz не участвуют в координации к ионам металла, они способствуют стабилизации молекулярной структуры и кристаллической упаковки комплекса II за счет ряда нековалентных взаимодействий. Молекула II дополнительно стабилизирована множественными N–O... π -взаимодействиями с π -системой молекул Phen, $\text{NO}_2\cdots\text{NO}_2$ и C–H...O-нековалентными взаимодействиями с участием групп NO_2 , а также водородными связями с участием координированных молекул воды (табл. 4, 5). В стабилизации кристаллической упаковки дополнительно задействованы межмолекулярные стекинг-взаимодействия между молекулами Phen и анионами 3,5-Nbz и между парами молекул Phen (табл. 3).

По сравнению с ранее синтезированным комплексом $[\text{Eu}_2(\text{MeCN})_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(3,5\text{-Nbz})_{10}]$ [40] частичная замена анионов 3,5-Nbz на Bz

в случае соединения II приводит к значительному изменению геометрии комплекса. Так, наблюдается переход двух хелатно-мостиковых карбоксилатных анионов, связывающих ионы Cd и Eu к мостиковому типу координации в случае соединения II, а четыре мостиковых аниона, связывающие центральные ионы европия в случае соединения $[\text{Eu}_2(\text{MeCN})_2\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(3,5\text{-Nbz})_{10}]$, проявляют хелатный и хелатно-мостиковый тип координации в случае соединения II. Также наблюдается сокращение расстояния Cd...Eu на 0.13 Å и удлинение расстояния Eu...Eu на 0.11 Å в структуре соединения II.

Трехъядерная молекула комплекса III состоит из центрального иона Eu и двух периферийных ионов кадмия (рис. 3). Ион Eu попарно связан с ионами Cd двумя мостиковыми и одним хелатно-мостиковым анионами Dtbbs и достраивает свое окружение до додекаэдра с треугольными гранями хелатно связанного аниона Pfb (EuO_8 , $\text{CShM}(\text{Eu}) = 1.640$). Ионы Cd достраивают свое окружение до искаженного октаэдра координацией двух атомов O двух молекул этанола (CdO_6 , $\text{CShM}(\text{Cd}) = 9.961$). Атомы водорода координированных молекул EtOH участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей с атомами O хелатно связанного аниона Pfb (табл. 4). При анализе нековалентных взаимодействий было выявлено, что координированный

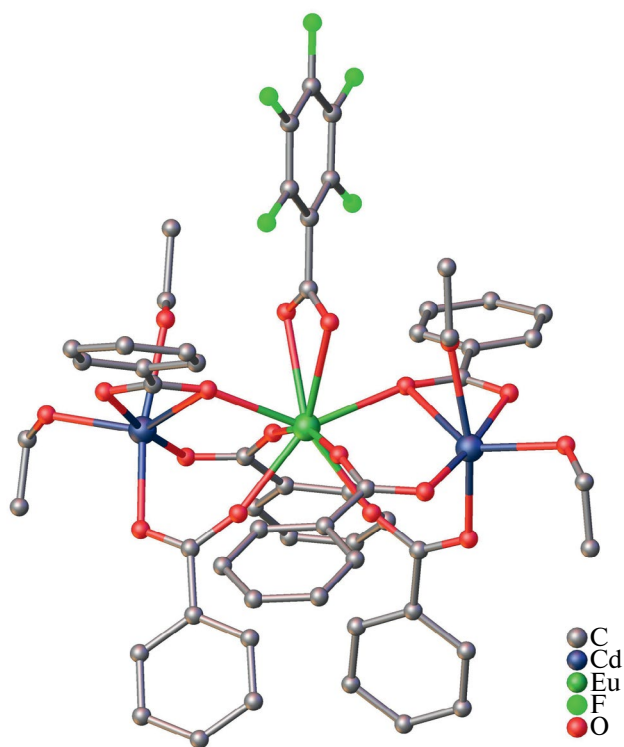


Рис. 3. Строение комплекса III. *Трет*-бутильные заместители и атомы водорода не показаны.

анион Pfb не задействован в формировании C–H...F-, C–F...π- и стекинг-взаимодействий. Данный пример показывает, что получение гетероанионных комплексов возможно и в случае использования анионов с объемными заместителями, которые препятствуют формированию стекинг- и C–F...π-взаимодействий.

По сравнению с ранее синтезированным комплексом $\{EuCd_2(EtOH)_4(Dtbbz)_7\}$ [32] замена одного Dtbbz-аниона на Pfb в случае соединения III приводит к увеличению длин связей Cd–O(RCOO) на 0.1–0.2 Å, тогда как расстояния Cd...Eu, полиэдры ионов металлов и угол CdEuCd практически не отличаются. Ранее нам удалось получить многочисленные гетерометаллические 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатные комплексы с металлоостовом $\{LnCd_2(Dtbbz)_6(NO_3)\}$ и $\{LnCd_2(Dtbbz)_7\}$ с молекулами монодентатных, мостиковых и хелатирующих лигандов [51–53]. Металлоостовы данных комплексов практически не изменяют свою геометрию при варьировании N-донорных лигандов. В случае комплекса III замещение координированных молекул этанола на различные N-донорные гетероциклические лиганды открывает большие возможности для получения данных о влиянии стекинг-взаимодействий N-донорных лигандов с единственным

в этом комплексе пентафторфенильным заместителем на геометрию комплекса.

Таким образом, на примере комплексов $\{Ln_2Cd_2\}$ было показано, что, в отличие от органических сокристаллов, в случае смешаннокарбоксилатных бензоатно-пентафторбензотных и 3,5-динитробензоатных-бензоатных соединений наблюдается формирование соединений с нецелочисленными заселенностями позиций анионов. На примере анионов динитробензойной кислоты показано влияние положения заместителя в ароматическом цикле на строение образующихся комплексов. Совмещение в составе соединения более объемного 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатного с пентафторбензоатными анионами привело к формированию координационного соединения с целочисленными заселенностями анионов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и элементный анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-73-10192).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han L.-J., Kong Y.-J., Sheng N., Jiang X.-L. // J. Fluor. Chem. 2014. V. 166. P. 122.
2. Bünzli J.-C.G. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 5. P. 2729.
3. Kotova O., Comby S., Lincheneau C., Gunnlaugsson T. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 3419.
4. Maouche R., Belaid S., Benmerad B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 501. P. 119309.
5. Belousov Y., Drozdov A.A., Taydakov I.V. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. P. 214084.
6. Bovkunova A.A., Bazhina E.S., Evstifeev I.S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 12275.
7. Bernot K., Daiguebonne C., Calvez G. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 2. P. 427.
8. Costa I.F., Blois L., Paolini T.B. et al. // Coord. Chem. Rev. 2024. V. 502. P. 215590.
9. Wang H., Li H., Yang L. et al. // Mol. Cryst. Liq. 2022. V. 736. P. 113.

10. Silva A. I. S., Lima N.B.D., Simas A.M., Gonçalves S.M. C. // ACS Omega. 2017. V. 2(10). P. 6786.
11. Brito-Santos G., Hernández-Rodríguez C., Gil-Hernández B. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 3146.
12. Silva A.I.S., Santos V.F.C., Lima N.B.D. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 90934.
13. Melo L.L.L.S., Castro Jr. G.P., Gonçalves S.M. C. // Inorg. Chem. 2019. V. 58(5). P. 3265.
14. Shmelev M.A., Polunin R.A., Gogoleva N.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 14. P. 4296.
15. Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48 № 4. С. 229 (Shmelev M.A., Voronina Yu. K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 4. P. 224). <https://doi.org/10.1134/S1070328422040042>.
16. Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolavskii S.A. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 13349.
17. Shmelev M.A., Voronina J.K., Evtukhin M.A. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 194.
18. Voronina J.K., Yambulatov D.S., Chistyakov A.S. et al. // Crystals. 2023. V. 13. № 4. P. 678.
19. Шмелев М.А., Чистяков А.С., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 2. С. 122814 (Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyayeva G.A. et al. // J. Struct. Chem. 2024. V. 65. P. 362).
20. Kashyap C., Ullah S.S., Mazumder L.J., Kanti Guha A. // Comput. Theor. Chem. 2018. V. 1130. P. 134.
21. Belousov Y., Kiskin M.A., Sidoruk A.V. et al. // Aust. J. Chem. 2022. V. 75. № 9. P. 572.
22. Schwabedissen J., Trapp P.C., Stammeler H.-G. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 30. P. 7339.
23. Varadwaj P.R., Varadwaj A., Marques H.M., Yamashita K. // Computation 2018. V. 6(4). P. 51.
24. Coates G.W., Dunn A.R., Henling L. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 15. P. 3641.
25. Brend'amour S., Gilmer J., Bolte M. et al. // Chem.—Eur. J. 2018. V. 24. № 63. P. 16910.
26. Biradha K., Santra R. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 950.
27. Jassal A.K., Sran B.S., Suffren Y. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 4722.
28. De Bettencourt-Dias A., Viswanathan S. // Dalton Trans. 2006. P. 4093.
29. Tsaryuka V., Kudryashova V., Gawryszewska P. et al. // Photochem. Photobiol. 2012. V. 239. P. 37.
30. Roy S., Bauza A., Frontera A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 440. P. 38.
31. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Иванов В.К. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48(9). С. 515 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 9. P. 539).
32. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 28. P. 8475.
33. Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Рассторгуев А.А. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 6. С. 432 (Larionov S.V., Kirichenko V.N., Rastorguev A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23(6). P. 465).
34. Jassal A.K., Sharma S., Hundal G., Hundal M.S. // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 1, P. 79.
35. Moreno-Gómez L., Sánchez-Férez F., Calvet T. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 506. P. 119561.
36. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
38. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
39. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. et al. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 1479.
40. Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyayeva G.A. et al. // Crystals. 2022. V. 12. № 4. P. 508.
41. Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Gogoleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 830 (Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Гоголева Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. С. 830). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3156-9>
42. Seera R., Cherukuvada S., Guru Row T.N. // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. № 8. P. 4607.
43. Reddy L.S., Bhatt P.M., Banerjee R. et al. // Chem. Asian J. 2007. V. 2. P. 505.
44. Jetti R.K.—R., Boese R., Thallapally P.K., Desiraju G.R. // Cryst. Growth Des. 2003. V. 3. P. 1033.
45. Sharada D., Saha A., Saha B.K. // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 7562.
46. Lynch D.E., Smith G., Byriel K.A., Kennard C.H.L. // Aust. J. Chem. 1994. V. 47. P. 1789.
47. Jin S., Wang D. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1037. P. 242.
48. Jones C.L., Skelton J.M., Parker S.C. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 1626.
49. Arora K.K., Pedireddi V.R. // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 919.
50. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 24, № 5689.
51. Shmelev M. A., Gogoleva N.V., Sidorov A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 515. P. 120050.
52. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093.
53. Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Gogoleva N.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1544 (Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Гоголева Н.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69, С. 1544).

Mixed-Carboxylate Cadmium–Europium Compounds with Monocarboxylic Acid Anions

M. A. Shmelev^{a, *}, T. D. Shatrov^{a, b}, O. V. Zvereva^{a, c}, A. A. Levina^d,
J. K. Voronina^a, A. A. Sidorov^a, and I. L. Eremenko^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bMoscow State University, Moscow, Russia

^cNational Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

^dZelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: shmelevma@yandex.ru

A series of mixed-carboxylate EuCd compounds with 1,10-phenanthroline (phen) and anions of benzoic H(Bz), pentabenzoic H(Pfb), 3,5-dinitrobenzoic H(3,5-Nbz), and 3,5-di-*tert*-butylbenzoic H(Dtbbz) acids is synthesized: [Eu₂Cd₂(Phen)₂(Pfb)_{5,4}(Bz)_{4,6}].2MeCN (I), [Eu₂(H₂O)₂Cd₂(Phen)₂(3,5-Nbz)_{4,1}(Bz)_{5,9}] (II) and [EuCd₂(EtOH)₄(Dtbbz)₆(Pfb)] (III). The variation of combinations of aromatic anions makes it possible to reveal the influence of diverse factors on the compositions and structures of new compounds. In the case of benzoate–pentafluorobenzoate compound I and 3,5-dinitrobenzoate–benzoate compound II, the aromatic substituents of the anions have nonintegral populations and occupy close positions in the structure of the complex. The combination of the more bulky 3,5-di-*tert*-butylbenzoate and pentafluorobenzoate anions in compound III results in the formation of a compound with integral populations of the positions of the anions. The synthesized compounds are characterized by XRD, IR spectroscopy, and C, H, N elemental analysis.

Keywords: mixed-carboxylate complexes, cadmium, europium, XRD, noncovalent interactions