

УДК 546.302

НОВОЕ СЕМЕЙСТВО ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ (CH₃)₄N[M₃(μ₃-F)(TFA)₆(py)₃] (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn): СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

© 2023 г. Д. С. Терещенко^{a, *}, М. Е. Бузоверов^a, Т. Ю. Глазунова^a, Э. Х. Лермонтова^b,
В. Е. Гончаренко^{c, d}, Т. Б. Штаталова^a, Е. В. Хлопкина^a, И. В. Морозов^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^dНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: tereshchenko_den@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 07.06.2023 г.

Принята к публикации 13.06.2023 г.

Кристаллизацией из метанольного раствора получены трехъядерные комплексы Me₄N[Ni₃(μ₃-F)(TFA)₆(MeOH)₂(H₂O)] (**1**) и Me₄N[M₃(μ₃-F)(TFA)₆(py)₃] (M = Mn (**2**), Co (**3**), Ni (**4**), Cu (**5**), Zn (**6**)). Методом РСА установлено, что соединения **1–6** состоят из катионов тетраметиламмония Me₄N⁺ и трехъядерных треугольных анионов [Ni₃(μ₃-F)(TFA)₆(MeOH)₂(H₂O)][–] (**1**) и [M₃(μ₃-F)(TFA)₆(py)₃][–] (**2–6**), центрированных μ₃-атомом F. Мостиковые трифторацетатные анионы (TFA[–]) связывают попарно катионы M²⁺, располагаясь вдоль ребер треугольника, а в аксиальных позициях координируются молекулы MeOH, H₂O или пиридина ru. В **2** молекулы пиридина почти компланарны с треугольником [M₃F], в остальных структурах они развернуты практически перпендикулярно. Разная ориентация молекул ru приводит к различному мотиву упаковки: в **2** образуются колонки из чередующихся трехъядерных анионов и катионов Me₄N⁺, в то время как в **3–6** анионы и катионы образуют нейтральные слои. Значительную роль в организации структур **1–6** играют такие невалентные взаимодействия, как водородные связи, а также стекинг- и CН⁺π-взаимодействия. Показано, что нагревание комплексов **2–4** выше 200°C приводит к постадийному термическому разложению, которое начинается с отщепления ru и выше 300°C заканчивается образованием фторида d-металла.

Ключевые слова: треугольные фторокарбоксилаты, трифторацетатные комплексы переходных элементов

DOI: 10.31857/S0044457X23601190, EDN: WLAQTO

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилатные комплексы с участием s-, p-, d-, f-элементов вызывают неизменный интерес благодаря разнообразию их состава и строения, что открывает широкие возможности дизайна и направленного синтеза соединений с заданными функциональными свойствами. В качестве примеров можно привести недавно полученный 1D-координационный полимер бария с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты [1], дикарбоксилаты *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)сурьмы, которые могут найти применение в медицине [2]. Большой интерес представляют карбоксилатные комплексы уранила [3]. Ароматические карбоксила-

ты РЗЭ весьма перспективны для получения люминесцентных материалов [4].

Настоящая работа посвящена относительно малоизученному классу карбоксилатов, первые представители которых были получены в 2004 г. [5]. Это треугольные трехъядерные μ₃-фторокарбоксилатные комплексы переходных металлов A[M₃(μ₃-F)(RCO₂)₆L₃] (A — одновалентный катион; M — d-элемент, Mg; RCO₂[–] — карбоксилатный анион; L — как правило, нейтральный лиганд), типичными представителями которых являются производные двухвалентных кобальта и никеля. Их отличительная особенность по сравнению с хорошо известными трехъядерными μ₃-O-карбоксилатами аналогичного строения состо-

ит в том, что в их состав входит не менее двух катионов металла в степени окисления +2, третий катион может иметь степень окисления +3 [6]. Это весьма устойчивый тип карбоксилатных комплексов, благодаря чему их можно использовать в качестве вторичных структурных блоков для построения металлоорганических каркасов (MOF), кроме того, такие соединения могут проявлять интересные физические свойства, в частности магнитные. Долгое время получение разнообразных представителей таких соединений сдерживалось ограниченными возможностями применяемого синтетического подхода. Так, синтез первых трехъядерных μ_3 -фторокарбоксилатов проводили в сильноокислой среде безводной трифторуксусной кислоты (HTFA) или ее смеси с HNO_3 , в результате образовывались трифторацетаты, у которых в аксиальных позициях размещались молекулы или анионы трифторуксусной кислоты $\text{A}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{HTFA})_3]$ [5–7]. Как правило, такие соединения неустойчивы на воздухе, что связано с легкостью отщепления аксиального лиганда HTFA. Однако за прошедшее время появилось несколько работ, в которых показано, что данный структурный фрагмент допускает замену трифторацетатного аниона на другие карбоксилаты, а в аксиальных позициях могут размещаться азотсодержащие лиганды. Кроме того, показано, что в состав треугольного фрагмента могут входить не только Ni и Co, но и другие металлы (Mg, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn) [7]. Так, в 2012 г. появилось сообщение о ионотермальном синтезе фтороцентрированного изоникотинатного комплекса кадмия $[\text{Cd}_3\text{F}(\text{ina})_4(4\text{-pic})_3]\text{BF}_4$ (ina = изоникотинат-анион, 4-pic = 4-метилпиридин) в среде ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторобората, а также двух металлоорганических каркасов на его основе [8]. В 2013 г. авторы [9] нейтрализацией трифторуксусной кислотой метанольного раствора метилата магния в присутствии пиридина и HF осуществили синтез трехъядерного фторотрифторацетатного комплекса магния $[\text{Mg}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{OCH}_3)_2(\text{py})](\text{pyH})_4\text{OMe}$. В 2015 г. опубликована работа, в которой авторам удалось синтезировать нейтральный гетерометаллический трехъядерный $\mu_3\text{-F}$ -пивалатный комплекс никеля(II)-хрома(III) $[\text{Ni}_2\text{Cr}(\mu_3\text{-F})(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{HO}_2\text{C}^t\text{Bu})_3]$ взаимодействием тетрагидрата фторида хрома и основного карбоната никеля с пивалевой кислотой в присутствии 2-амино-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиола при 140°C. Особенностью данного соединения является его молекулярное строение, благодаря которому он способен растворяться в неполярных органических растворителях. Авторами показана возможность замены аксиальных лигандов на пиридин и его производные обменной реакцией в растворе в гексане [10]. В 2018 г. был синтезирован и структурно изучен металло-

органический координационный полимер (MOF) $[\text{H}_{1.1}\text{F}_{0.5}\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.1}][\text{Mn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{tcper})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF}$, где $\text{H}_3\text{tcper} = \text{трис}(n\text{-пара-карбоксифенилэтинил})\text{фосфин}$ ($\text{P}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5\text{-4-CO}_2\text{H})_3$) [11]. В том же году вышла большая работа, посвященная синтезу серии MOFs на основе комплексов кобальта и никеля с 4-(4,4'-бипиридиний)бензойной кислотой и классическими каркасообразующими двухосновными кислотами, такими как терефталевая кислота и ее производные, бифенилдикарбоновая и стилибендикарбоновые кислоты [12].

В настоящей работе реализован новый синтетический подход, состоящий в кристаллизации μ_3 -фторотрифторацетатометаллатных комплексов из нейтрального метанольного раствора, содержащего гидрат трифторацетата $3d$ -металла $\text{M}(\text{TFA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, фторид тетраметиламмония $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и пиридин в мольном соотношении 3 : 1 : 3. Интересно отметить, что кристаллизация из метанольного раствора трифторацетата никеля в отсутствие пиридина приводит к образованию трехъядерного комплекса $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**), в котором роль нейтральных лигандов выполняют молекулы растворителя, а в присутствии пиридина получены одинаковые по составу трехъядерные комплексы $\text{Me}_4\text{N}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (**2**) Co (**3**), Ni (**4**), Cu (**5**), Zn (**6**), причем комплексы **3–6** имеют сходный мотив упаковки, тогда как **2** существенно отличается. Кристаллическое строение полученных соединений установлено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (РСА). Структурные особенности комплексов **1–6** сопоставлены как между собой, так и с ранее полученными соединениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: тетрагидрат фторида тетраметиламмония $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich), метанол (99.9%, LC-MS-grade, Scharlau), трифторуксусную кислоту (99%, х. ч.), оксид фосфора(V) (ч.). Предварительно были получены тетрагидраты трифторацетатов $3d$ -металлов $\text{M}(\text{TFA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) растворением основных карбонатов соответствующих металлов в избытке 50%-ного раствора трифторуксусной кислоты с последующей кристаллизацией за счет испарения растворителя [7].

Синтез $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1**).** Раствор, содержащий 0.535 г (1.5 ммоль) $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.0826 г (0.5 ммоль) $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола, помещали в эксикатор над пентаоксидом фосфора. В результате полного удаления жидкой фазы в течение 4 сут был получен однофазный образец **1** в виде светло-зеленых объемных кристаллов с линейными размерами до 5 мм.

Синтез $\text{Me}_4\text{N}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (2), Co (3), Ni (4), Cu (5), Zn (6). К раствору, содержащему 0.535–0.545 г (1.5 ммоль) $\text{MTFA}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 0.0826 г (0.5 ммоль) $\text{Me}_4\text{NF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола, добавляли 1.00 мл 1.5 М раствора пиридина в метаноле. Полученный раствор помещали в эксикатор над пентаоксидом фосфора. В результате полного удаления жидкой фазы получены однофазные образцы 2–6 в виде бледно-желтых (2), малиновых (3), светло-зеленых (4), бирюзовых (5) и бесцветных (6) кристаллов пластинчатой формы с типичными размерами 2–4 мм. Продолжительность синтеза составляла 4–6 сут.

Рентгенограммы поликристаллических образцов получали с помощью дифрактометра Huber G670 Guinier camera (CuK_α -излучение, Ge(111)-монокроматор) и STOE Stadi-P (CuK_α -излучение, Si(111)-монокроматор). Обработку экспериментальных рентгенограмм осуществляли при помощи пакета программ WinXPow [13], а также Jana 2006 [14], для проведения РФА использовали банк данных PDF-2 ICDD [15]. Анализ рентгенограмм поликристаллических образцов 2–5 показал, что во всех случаях были получены практически однофазные образцы (см. доп. материалы).

Термогравиметрический анализ поликристаллических образцов 2–4 в потоке аргона (50 мл/мин) проводили с помощью термоанализатора Netzschsta 449 F3 Jupiter (Netzsch, Selb, Германия). Образцы нагревали со скоростью 5 град/мин до 500°C. Состав газовой фазы контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Quadro (Netzsch, Selb, Германия). Разложение образцов 2–4 на воздухе изучали на термическом анализаторе STA 443 F3 Jupiter (Netzsch), образцы массой 5–10 мг нагревали в алундовых тиглях со скоростью 10 град/мин до температуры 600°C.

Рентгеноструктурный анализ. Для проведения РСА монокристаллы 1–6 с линейными размерами, не превышающими 0.2–0.3 мм, отбирали с помощью поляризационного микроскопа. Сбор экспериментальных данных для соединений 1 и 3 проводили на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II, для соединений 2, 4, 6 — на дифрактометре Bruker D8 Venture, для соединения 5 — на дифрактометре Bruker D8 Quest. На всех приборах использовали MoK_α -излучение ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) и графитовый монокроматор (кроме Bruker D8 Quest). Для соединений 1–4, 6 применяли режим ω -сканирования, для 5 — режим ω -и ϕ -сканирования. Учет поглощения вводили по измерениям интенсивности эквивалентных отражений [16]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [17]. Все атомы водорода в структурах помещены в рассчитанные позиции и уточнены с ис-

пользованием схемы “наездника”. В большинстве структур присутствуют трифторметильные группы TFA -анионов, разупорядоченные за счет вращения вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ по двум, а в ряде случаев и по трем позициям. Также во всех структурах присутствуют разупорядоченные катионы тетраметиламмония.

Кристаллические структуры 1–6 депонированы в структурном банке CSD с кодовыми обозначениями 2151074 (1), 2235539 (2), 2151075 (3), 2151077 (4), 2114280 (5), 2151076 (6). Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структур 1–6 приведены в дополнительных материалах в табл. S1, избранные длины связей и валентные углы изученных структур представлены в табл. S2 и S3 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллические структуры 1–6 образованы катионами тетраметиламмония и трехъядерными комплексными анионами $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ в 1 или $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]^-$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (2), Co (3), Ni (4), Cu (5), Zn (6), аналогичными по строению уже известным μ_3 -фторокарбоксилатометаллатным анионам [5–10]. Соединения 2–6 имеют одинаковый состав и сходное строение (за исключением 2), соединения 3 и 4 изоструктурны. Атомы металла находятся в вершинах правильного (2–5) или слабоискаженного треугольника (в 1 и 6), в центре которого расположен μ_3 -атом фтора (рис. 1). Между собой атомы М попарно связаны мостиковыми трифторацетатными группами, расположенными по обе стороны от плоскости треугольника. В *транс*-положении относительно центрального атома фтора атомы М координируют аксиальные нейтральные лиганды — молекулу воды и две молекулы метанола в 1 (рис. 1а) или три молекулы пиридина в 2–6 (рис. 1б–1е). Следует отметить необычно высокую симметрию треугольных анионов: в 2–5 через μ_3 -атом фтора перпендикулярно плоскости треугольника проходит поворотная ось симметрии C_3 , в 3 и 4 она дополняется горизонтальной плоскостью симметрии (точечная группа C_{3h}), в 6 можно говорить о псевдооси C_3 . Такая высокая симметрия треугольных трехъядерных комплексов с μ_3 -атомом фтора в изученных нами ранее структурах не наблюдалась. Необходимо также отметить, что комплекс 5 является первым примером структуры, содержащей трехъядерный треугольный фторокарбоксилат меди(II).

Таким образом, вокруг атомов металла формируются октаэдрические полиэдры, включающие центральный атом фтора, четыре атома O_{TFA} анионов TFA^- и аксиальный лиганд L. Видно (табл. S2,

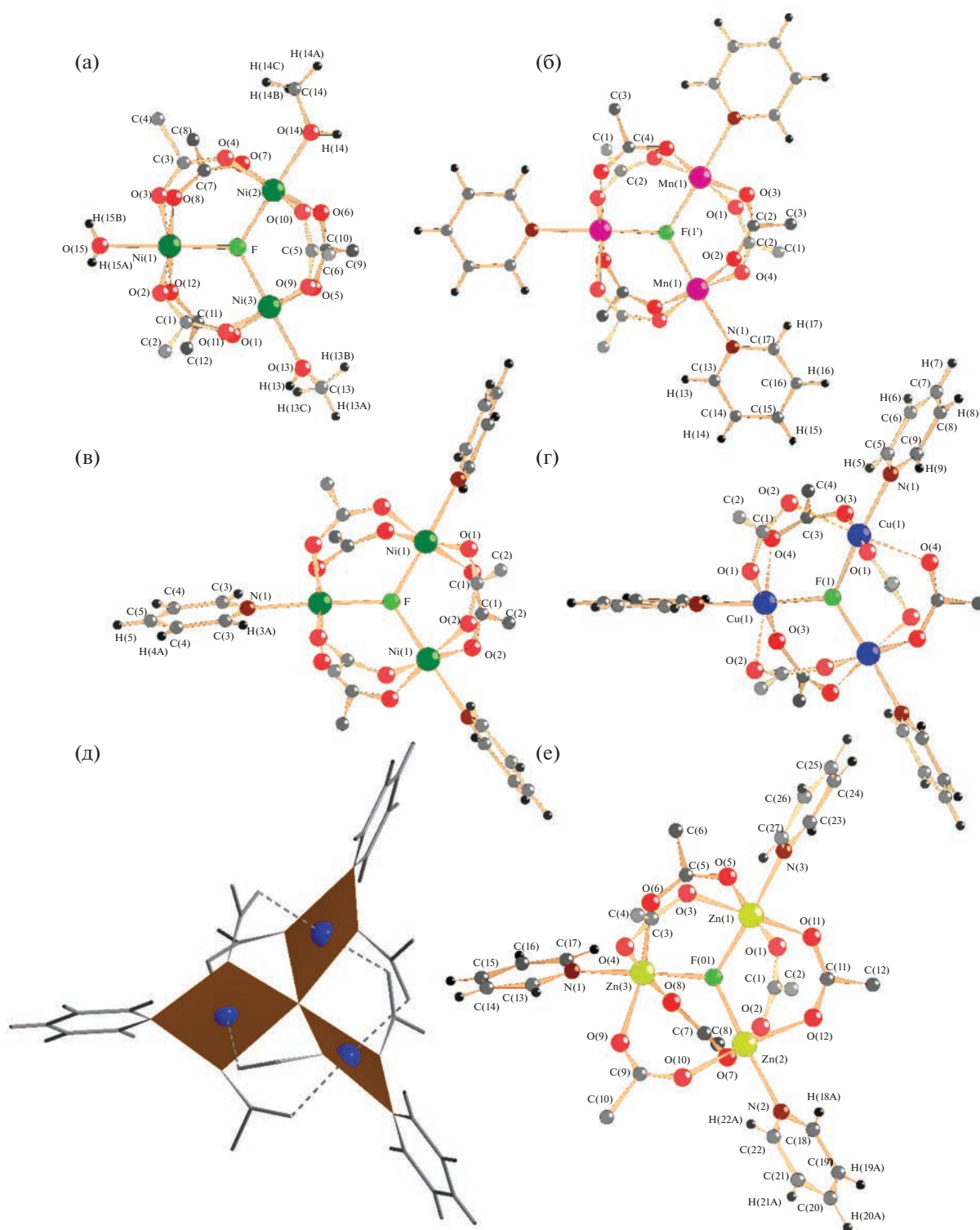


Рис. 1. Строение трехъядерных треугольных анионов в соединениях **1–6**: $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ в **1** (а); $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]^-$ в **2**, показан один из трех анионов аналогичного строения (**б**), **4** (в), **5** (г, д – показано ближайшее квадратное окружение $\text{Cu}(\text{II})$), **6** (е). Строение трехъядерного аниона в **3** полностью аналогично строению **4**.

рис. 1), что в октаэдрических полиэдрах $[\text{MF}(\text{O}_{\text{TFA}})_4\text{L}]$ длины связей хорошо коррелируют с расчетом на основании эффективных ионных ра-

диусов [19] и возрастают в ряду $\text{M-F} < \text{M-O}_{\text{TFA}} < \text{M-L}$. В случае соединения **5** ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$) из-за эффекта Яна–Теллера в тетрагонально вытяну-

том октаэдрическом полиэдре меди(II) два из четырех атомов O_{TFA} наряду с атомом F и атомом N пиридина входят в ближайшее квадратное окружение меди $[CuFO_2N]$ и соответствуют приведенной последовательности, а еще два атома O лежат на аксиальной вытянутой оси и существенно удалены (рис. 1г, 1д, табл. S2). Особенностью **5** является также заметное отклонение атома μ_3 -F от плоскости $[Cu_3]$. Так, высота фтора над плоскостью треугольника $[Cu_3]$ составляет 0.188(7) Å, тогда как в остальных структурах эта величина варьируется от 0 до 0.09 Å.

Сравнение однотипных связей с участием различных *d*-металлов показывает (табл. S2), что в результате *3d*-сжатия размеры октаэдрических полиэдров $[MF(O_{TFA})_4L]$ уменьшаются в ряду Mn (2.17(2) Å в **2**) > Co (2.080(3) Å в **3**) ~ Zn (2.10(2) Å в **6**) > Ni (2.051(2) Å в **4** и 2.04(2) в **1**) > Cu (1.962(5) Å в **5**). Для примера в скобках приведены средние значения длин связей металла с атомами кислорода мостиковых трифторацетатных групп $M-O_{TFA}$ (для $M = Cu$ две слабые связи $Cu-O$ не учитываются). В такой же последовательности, известной как ряд Ирвинга–Уильямса, возрастает устойчивость однотипных комплексов двухвалентных *3d*-металлов [21].

Как уже упоминалось, в октаэдрическом окружении катионов *3d*-металлов наиболее длинными являются связи с аксиальными лигандами. Расстояния $Ni-O_L$ с участием $L = H_2O$ и CH_3OH в **1** составляют 2.064(2)–2.072(2) Å, что хорошо согласуется с аналогичными расстояниями $Ni-O_{H_2O}$ и $Ni-O_{MeOH}$ в ранее изученных структурах, например, в $K[Ni_3(\mu_3-F)(TFA)_6(H_2O)_3](H_2O)(HTFA)_2$ [22] и $[Ni(MeOH)_4Cl_2]$ [23]. Длины аксиальных связей $M-N$ с участием пиридина в структурах **2–6** составляют 2.241(3), 2.115(4), 2.081(6), 2.017(5) и 2.109(9) Å соответственно, закономерно уменьшаясь в ряду Mn–Cu и вновь увеличиваясь при переходе к $M = Zn$, что хорошо согласуется со средними длинами связей $M-N_{py}$ в октаэдрических координационных полиэдрах $[CuO_4(N_{py})_2]$ и $[MO_5(N_{py})]$ (табл. S2).

Сопоставление длин связей $M-F$ с суммой эффективных ионных радиусов M^{2+} и F^- [19] (табл. S2) показывает, что в рассматриваемых структурах (за исключением **5**) длины связей $M-F$ несколько превышают рассчитанные значения. Интересно отметить, что во всех ранее изученных нами трехъядерных фторокарбоксилатных комплексах двухвалентных кобальта и никеля в качестве аксиальных лигандов выступали менее прочно координируемые O-содержащие лиганды H_2O , $HTFA$, TFA^- , при этом длины связей $M-F$ соответствовали расчетным значениям или были несколько короче [5–7]. По-видимому, это обусловлено упрочнением связи металла с аксиальным лигандом

($MeOH$, py) в **1–6** и перераспределением электронной плотности внутри координационных полиэдров по аналогии с эффектом трансвлияния. В соответствии с изменениями длин связей $M-F$ изменяются и расстояния $M\cdots M$ в треугольниках $[M_3(\mu_3-F)]$ (табл. S2): наибольшее расстояние $M\cdots M$ (3.696(3) Å) наблюдается в **2** ($M = Mn$), а наименьшее (3.427(1) Å) – в **5** ($M = Cu$). Интересно сравнить размеры треугольников, центрированных фтором $[M_3(\mu_3-F)]$ и кислородом $[M_3(\mu_3-O)]$. Очевидно, что размеры треугольников $[M_3(\mu_3-O)]$ в аналогичных по строению оксокарбоксилатах *3d*-металлов заметно меньше. Это связано с тем, что в состав оксокарбоксилатов обязательно входит не менее двух катионов металлов в степени окисления +3, что приводит к уменьшению длины связи $M^{III}-O$ с центральным ионом O^{2-} по сравнению с длиной связи $M^{II}-F$. Так, например, в треугольном трехъядерном катионе $[Mn_3(\mu_3-O)(C_6H_5COO)_6(C_3H_4N_2)_3]^+$, входящем в состав соединения $[Mn_3(\mu_3-O)(C_6H_5COO)_6(C_3H_4N_2)_3][C_6H_5COO \cdot 0.5H_2O]$ [20], расстояния $Mn-O$ составляют ~1.89 Å, а $Mn\cdots Mn$ – 3.263–3.272 Å (среднее 3.27 Å), что значительно меньше рассмотренных выше расстояний $M\cdots M$ во фтороцентрированных карбоксилатах.

Рассмотрим, как осуществляется взаимная упаковка треугольных трехъядерных анионов и катионов тетраметиламмония в структурах **1–6**. Наличие в структуре **1** в качестве аксиальных лигандов молекулы H_2O и двух молекул CH_3OH приводит к образованию четырех кристаллографически разных водородных связей типа $O-H\cdots O$, образованных этими молекулами с атомами O метанола и карбоксилатных групп, входящих в состав трех соседних трехъядерных анионов (рис. 2а). Расстояния между участвующими в этих водородных связях атомами O составляют 2.844–2.964 Å, что соответствует обычным значениям для H -связей такого типа [24]. Из комплексных анионов, соединенных водородными связями, в **1** формируются слои, расположенные параллельно плоскости (101) на расстоянии 11.22 Å друг от друга (рис. 2б). Разупорядоченные по двум или трем позициям трифторметильные группы анионов TFA^- находятся на периферии слоев, между слоями располагаются катионы тетраметиламмония.

Катион тетраметиламмония также частично разупорядочен. Разупорядочение можно описать как результат смещений трех метильных групп по трем близкорасположенным равнозаселенным позициям, в то время как четвертая метильная группа и атом N не разупорядочены. Катионы Me_4N^+ находятся в окружении атомов F и O трифторацетатных анионов из соседних слоев, образуя с ними водородные связи типа $C-H\cdots F$ и $C-H\cdots O$. Об этом свидетельствует наличие 11 контактов

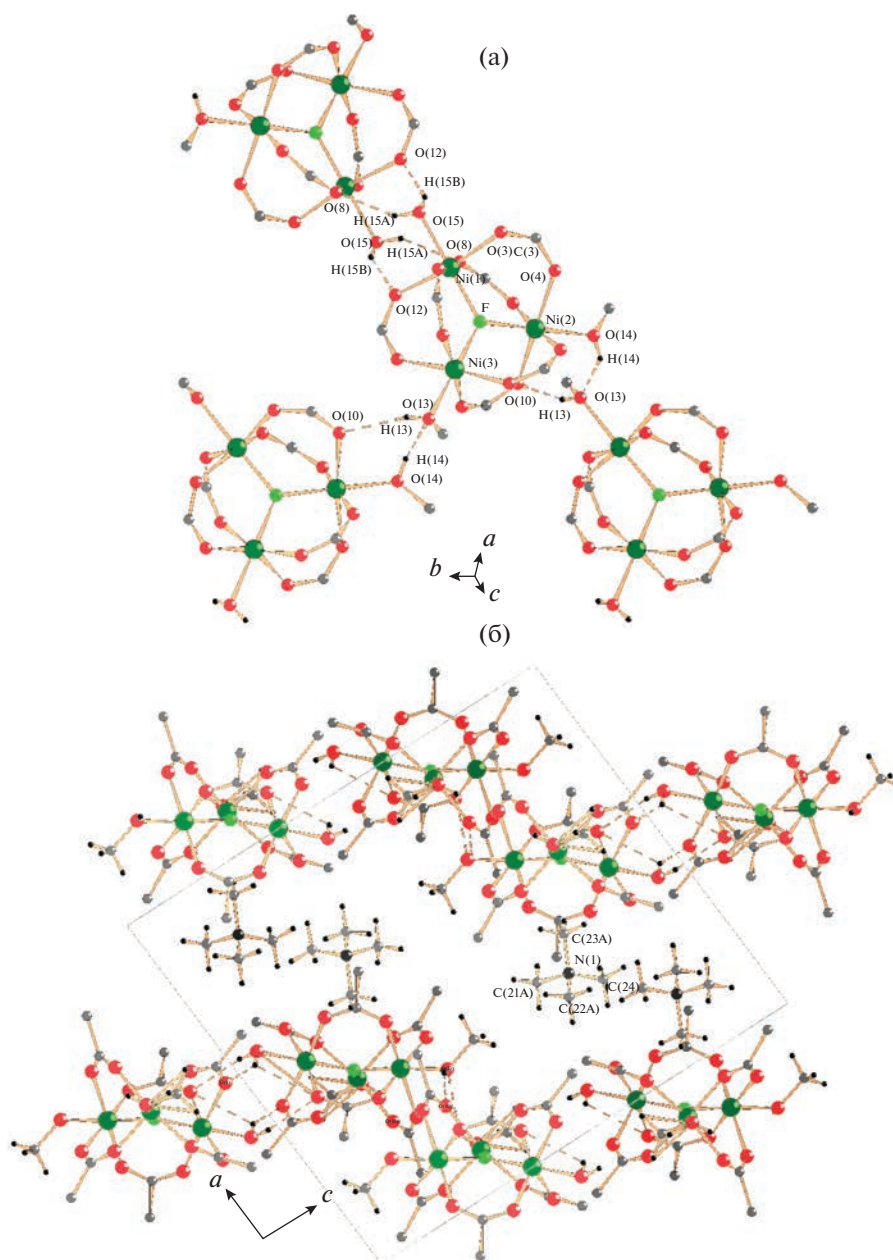


Рис. 2. Кристаллическое строение **1**: а — фрагмент слоя из анионов $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$. Представлены все Н-связи с участием центрального аниона. б — Проекция кристаллической структуры **1** вдоль оси *b*. CF_3 -группы и атомы Н, не участвующие в Н-связях, не показаны.

$\text{C}\cdots\text{F}$ и одного контакта $\text{C}\cdots\text{O}$ в интервале 2.92–3.30 Å [24, 25]. Интересно отметить, что в ранее исследованных трехъядерных фторотрифторацетатах щелочных металлов и аммония взаимодействие между катионами и трехъядерными анионами осуществляется в основном за счет связей катионов с атомами О карбоксилатных групп [7].

В отличие от **1**, в структурах **2–6** в качестве аксиальных лигандов в треугольных анионах $[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6(\text{py})_3]^-$ выступают молекулы пи-

ридина, что вносит свою специфику в организацию структуры. В **2** присутствуют три кристаллографически независимых катиона тетраметиламмония и три трехъядерных треугольных аниона, обладающих поворотной осью симметрии C_3 , проходящей через μ_3 -атом F и атом N катиона параллельно оси *c*. Интересно отметить, что в треугольных фрагментах $[\text{Mn}(1)_3\text{F}(1)]$ и $[\text{Mn}(3)_3\text{F}(3)]$ μ_3 атом фтора выходит из плоскости треугольника $[\text{Mn}_3]$ на 0.096(8) и 0.090(8) Å соответственно, то-

гда как атом F(2)' лежит строго в плоскости [Mn(2)₃] и ему соответствуют кратчайшие расстояния Mn—F (табл. S2). Аксиально координированные молекулы пиридина повернуты относительно плоскости [Mn₃] на небольшие углы, составляющие 12.6(1)°, 0.3(1)° и 12.3(1)° для Mn(1), Mn(2) и Mn(3) соответственно (рис. 1б). Вдоль оси с трехъядерные анионы одного вида чередуются с катионами тетраметиламмония с образованием бесконечных колонок, причем атом азота и одна из вершин тетраэдра [NC₄] катиона располагаются на той же поворотной оси C₃, что и μ₃-атом фтора трехъядерного аниона (рис. 3а), при этом катион Me₄N(5)⁺, в отличие от остальных, разупорядочен по двум равнозаселенным позициям, которые связаны друг с другом центром симметрии, лежащим на оси C₃. Одна колонка окружена шестью другими по гексагональному мотиву, причем трехъядерные анионы в соседних колонках располагаются на разной высоте, в результате молекулы пиридина трех соседних колонок размещаются одна под другой с образованием стопки, направленной вдоль оси с (рис. 3). Молекулы ру в стопках располагаются практически параллельно друг другу на достаточно коротких расстояниях (среднее расстояние между центрами соседних молекул ру составляет 3.69 Å), что свидетельствует о наличии между молекулами ру сильного стеклинг-взаимодействия. Действительно, взаимное расположение молекул ру в **2** соответствует одной из наиболее энергетически выгодных конфигураций, предсказанных теоретически в работе [26] (табл. S3).

В отличие от **2**, в структурах **3–6** плоскости пиридиновых колец трехъядерных анионов располагаются по отношению к плоскости треугольника [M₃] перпендикулярно (**3**, **4**) или под углами, близкими к прямому (85.8(3)° в **5**, 74.6(8)°, 81.8(9)° и 84.3(9)° в **6**) (рис. 1в–1е). Анионы, обладающие симметрией C_{3h} (в **3** и **4**), C₃ (в **5**) (в **6** можно говорить о псевдооси C₃), размещаются в слоях по треугольному мотиву, при этом три молекулы пиридина трех соседних анионов сближаются на расстояния, соответствующие наличию СН...π-взаимодействия [27, 28] (рис. 4а). Так, плоскости этих молекул пиридина попарно образуют углы 60.0° (в структурах **3** и **4**), 60.5(2)° (в **5**), 48.6(1)°, 62.8(9)° и 69.8(1)° (в **6**), минимальное расстояние между атомами С одного пиридинового кольца и центром соседнего кольца в структурах **3–6** составляет 3.40–3.59 Å. В результате образуется треугольная полость, ограниченная пиридиновыми кольцами (рис. 4а). Кроме таких полостей в этом же слое имеются более крупные полости, формируемые тремя пиридиновыми кольцами, а также трифторацетатными группами трех соседних анионов. Внутри этих полостей размещаются разупорядоченные катионы тетраметиламмония. В наибольшей степени катион (CH₃)₄N⁺ разупорядочен в

структурах **3** и **4**, в структурах **5** и **6** степень разупорядочения несколько меньше. Катионы тетраметиламмония окружены тремя трехъядерными анионами, наиболее тесно контактируя с тремя молекулами пиридина и атомами О и F трифторацетатных анионов. Наличие достаточно коротких контактов С...F и С...О (например, в структуре **3** 13 контактов С...F в интервале от 2.55 до 3.38 Å и 1 контакт С...О (3.18 Å)) указывает на образование водородных связей типа С—Н...F и С—Н...О [24, 25]. Кроме того, кратчайшие расстояния от атомов углерода катионов (CH₃)₄N⁺ до центров пиридиновых колец в структурах **3–6** составляют 3.51–3.87 Å, что согласуется с наличием контактов СН...π [27, 28].

В результате такого невалентного взаимодействия между катионами и анионами, а также СН...π-взаимодействия между молекулами пиридина в структурах **3–5** в направлении плоскости *ab* образуются электронейтральные слои (в **6** аналогичные менее симметричные гофрированные слои формируются в плоскости *ac*). Расстояние между слоями (8.66 Å в **3** и **4**, 8.43 Å в **5** и 8.30 Å в **6**) составляет половину параметра *c* в **3** и **4**, *c*/6 в **5** и *b*/2 в **6**. В структурах **3**, **4** и **6** второй слой смещен относительно первого таким образом, что под полостью, образованной тремя молекулами пиридина одного слоя, располагается трехъядерный анион из другого слоя. При этом катионы Me₄N⁺ из разных слоев располагаются один под другим (рис. 4б, 4в). В структуре **5**, несмотря на то, что слои устроены аналогично, их взаимное расположение другое: под μ₃-атомом F одного слоя на той же самой оси C₃ размещается или катион Me₄N⁺, или треугольная полость. В результате такого чередования только через два слоя на той же оси C₃ вновь располагается μ₃-F, однако трехъядерный анион с его участием повернут относительно первого. Таким образом, по сравнению с **3**, **4** и **6** в ячейке **5** укладываются не два, а шесть слоев с различным смещением. Слои связаны между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями атомов фтора трифторметильных групп.

Устойчивость трехъядерных комплексов **2–4** к нагреванию в атмосфере аргона была изучена методом термогравиметрии с масс-спектральным анализом газообразных продуктов разложения (рис. 5). Термическое разложение комплексов **2–4** начинается с удаления аксиальных пиридиновых лигандов. Температура начала разложения (185 (**2**), 230 (**3**) 234°С (**4**)) коррелирует с ростом устойчивости N- и O-содержащих комплексов в ряду Mn(II)—Co(II)—Ni(II) (ряд Ирвинга—Уильямса [15]). В случае Mn отщепление пиридина протекает в две стадии, каждой из которых соответствует эндозэффект на кривой ДСК (рис. 5а, 5б). Оценка по ТГ-кривой позволяет предположить, что потери пиридина на первой и второй стадиях разложения

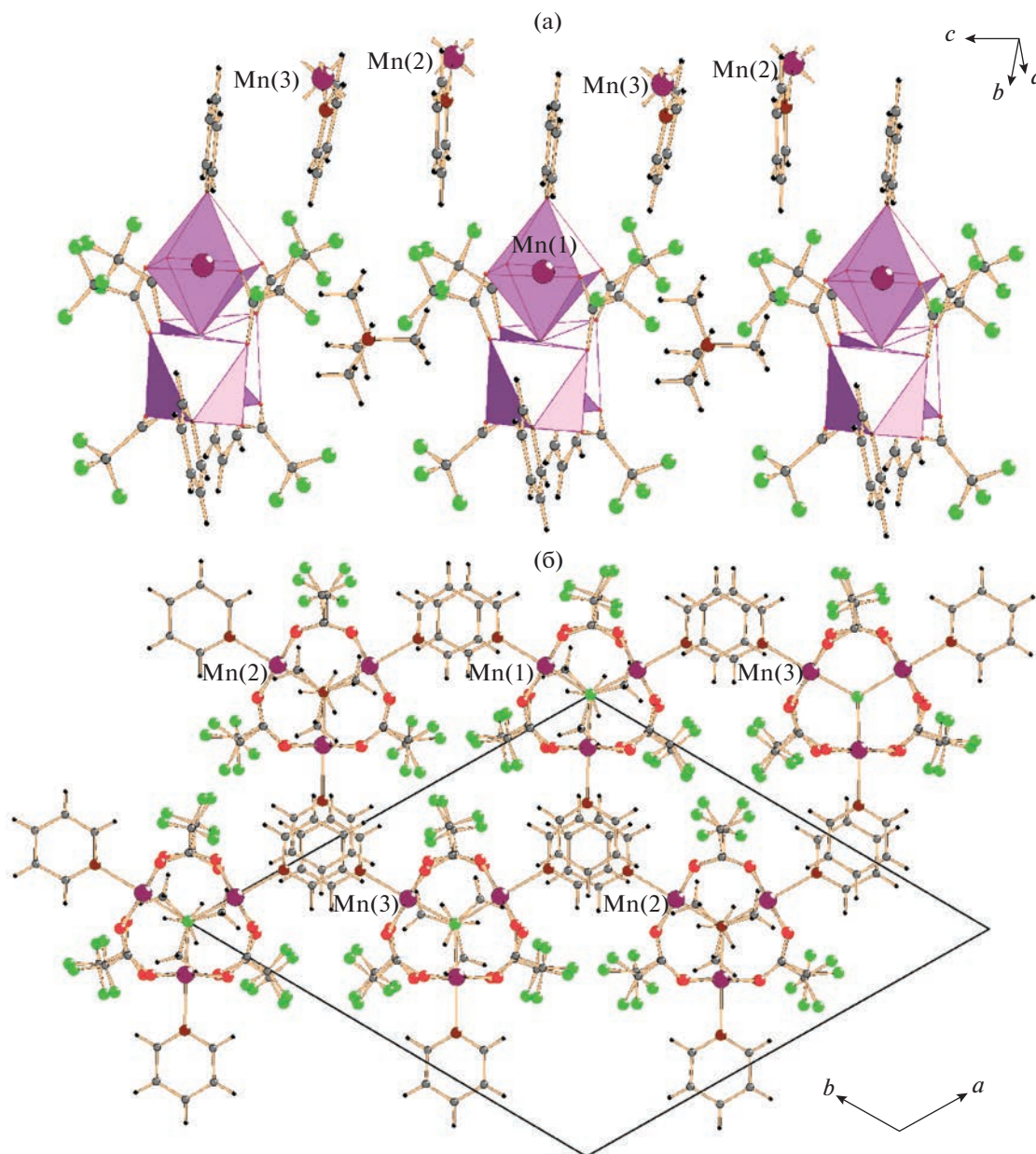


Рис. 3. Кристаллическое строение **2**: а – строение одной из трех колонок из чередующихся трехъядерных анионов и катионов тетраметиламмония, рядом показана колонка из молекул пиридина, окружение атомов Мп представлено в виде октаэдрических полиэдров; б – проекция вдоль оси *c*, обозначения атомов такие же, как и на рис. 1б, для наглядности разупорядоченные атомы F с минорной заселенностью (F(7B), F(8B), F(9B), F(10B), F(11B), F(12B)) в окружении аниона $[\text{Mn}(2)_3]^-$ не показаны.

относятся как 2 : 1. При дальнейшем нагревании в температурном интервале 276–308°C происходит быстрое экзотермическое разложение промежуточного продукта с образованием MnF_2 (теоретическая потеря массы 76.2%, экспериментальная – 74.3%).

В случае соединения **3** потеря пиридина происходит в одну стадию в интервале температур 230–270°C. Второй этап разложения **3** наблюдает-

ся в температурном интервале 270–295°C, сопровождается эндотермическим эффектом и соответствует удалению $(\text{CH}_3)_4\text{NF}$ в виде газообразных $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и CH_3F с образованием безводного трифторацетата кобальта(II). На третьем этапе разложение протекает экзотермически ($T_{\text{max}} = 295^\circ\text{C}$) в узкотемпературном интервале (290–300°C) и приводит к образованию фторида CoF_2 (рис. 5в, 5г). В

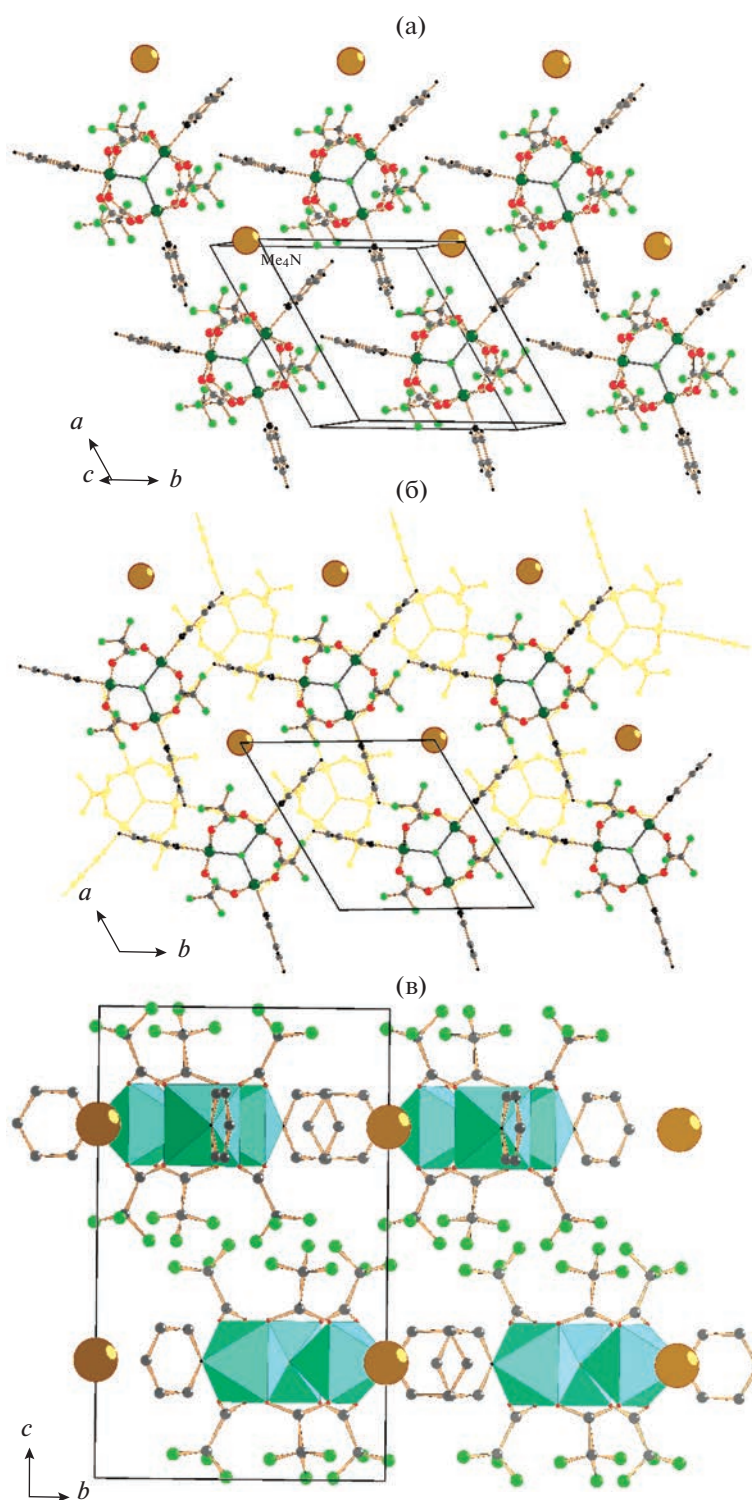


Рис. 4. Кристаллическое строение **4**, катионы Me_4N^+ обозначены шарами, обозначения остальных атомов совпадают с рис. 1в. Из трех возможных вариантов положения трифторметильной группы представлен наиболее заселенный (F(1A), F(2A), F(3A)). а – строение слоя; б – проекция вдоль оси c . Нижележащий слой на высоте $z/c = 0.25$ показан как однотонный. в – проекция вдоль оси a . Координационное окружение атомов Ni представлено в виде октаэдрических полиэдров.

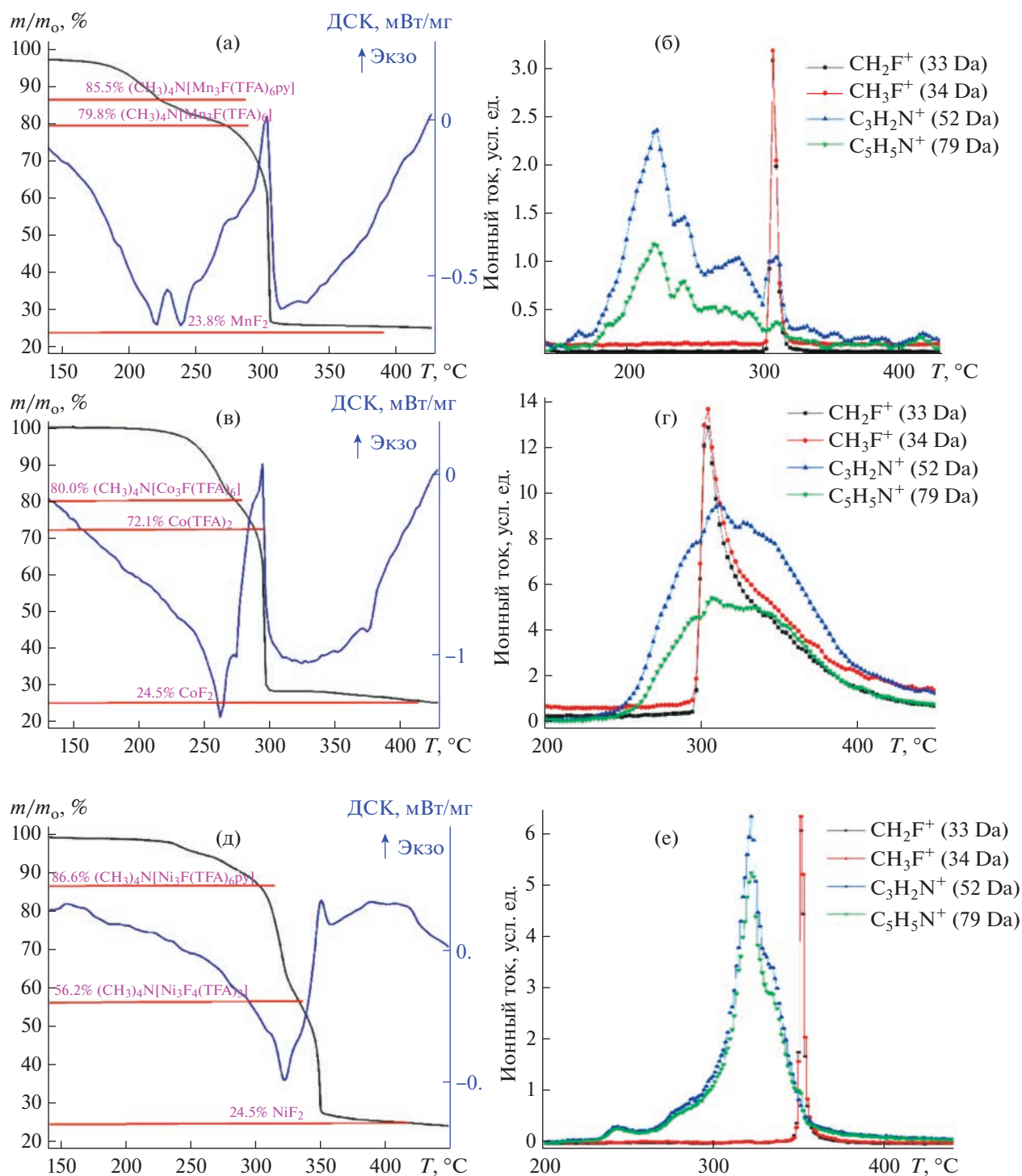


Рис. 5. Кривая потери массы и кривая ДСК при скорости нагрева 5 град/мин для соединений **2** (а), **3** (в), **4** (д) (для удобства приведены составы образцов, отвечающие перегибам на ТГ-кривых); T -зависимость интенсивностей основных ионов масс-спектра пиридина (52 и 79 Da) и фторметана (33 и 34 Da) для соединений **2** (б), **3** (г), **4** (е).

целом наблюдаемый характер разложения **3** хорошо соответствует результатам подробного исследования термического разложения этого соединения, выполненного в работе [29] с привлечением эффу-

зионного метода Кнудсена и использованием более низких скоростей нагрева.

В случае соединения **4** в температурном интервале 234–303°C потеря пиридина происходит по-

стадийно, что подтверждается видом ТГ-кривой и полученным масс-спектром, однако выраженных термоэффектов, отвечающих этому процессу, на кривой ДСК не наблюдается (рис. 5д, 5е). Вторая стадия разложения **4** (303–328°C) начинается после потери образцом примерно 2/3 имевшегося пиридина и сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДСК ($T_{\min}$) при 322°C. На этой стадии в масс-спектре появляются ионы CO_2^+ , COOH^+ , COF^+ , CF_2^+ , CHF_2^+ , CF_3^+ , C_2F_3^+ , CF_3CO^+ , C_2F_4^+ , C_2F_5^+ , $\text{CF}_3(\text{CO})\text{CF}_2^+$, что является признаком термического разложения трифторацетатного аниона [29]. Третья стадия (330–350°C) заканчивается образованием NiF_2 и является экзотермической ($T_{\max} = 349.5^\circ\text{C}$). Только на этой стадии в газовой фазе появляются молекулы CH_3F (рис. 5е), что свидетельствует о распаде катиона тетраметиламмония. Это дает основание предположить, что промежуточный продукт, образующийся на второй стадии разложения, представляет собой смешанный фторо-трифторацетатный комплекс состава $\text{Me}_4\text{N}[\text{Ni}_3\text{F}_{1+x}(\text{TFA})_{6-x}]$, причем с учетом потери массы на момент начала третьей стадии $x \sim 3$ (рис. 5д).

При разложении на воздухе температура начала потери массы **2–4** практически не меняется, однако на протекающие процессы термолитиза налагается процесс гидролиза парами воды и окисления кислородом воздуха, что приводит к заметному снижению кривых разложения в сторону более низких температур и размыванию стадий разложения (рис. S1). Конечным продуктом разложения является смесь оксида и фторида (Co_3O_4 и CoF_2 в случае **3**, NiO с примесью NiF_2 в случае **4**). В случае **2** согласно величине экспериментальной потери массы (76%), а также данным РФА, единственным продуктом разложения является фторид марганца(II), что, по-видимому, объясняется высокой скоростью экзотермического разложения **2**, в результате чего MnF_2 не успевает в заметной степени деградировать вследствие термогидролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый синтетический подход, с помощью которого впервые получены и структурно охарактеризованы шесть новых представителей семейства трехядерных μ_3 -фторокарбоксилатных комплексов 3d-металлов. В отличие от ранее изученных трехядерных комплексов $\text{A}[\text{M}_3(\mu_3\text{-F})(\text{TFA})_6\text{L}_3]$, в которых в качестве катионов **A** выступают щелочные металлы, в **2–6** значительную роль в организации структур играют такие невалентные взаимодействия, как водородные связи с участием метильных и трифторацетатных групп, а также стекинг- и $\text{CH}\cdots\pi$ -взаимодействия с

участием молекул пиридина. Нагревание соединений **2–4** выше 200°C в атмосфере аргона приводит к постадийному термическому разложению, которое начинается с отщепления пиридина и выше 300°C заканчивается экзотермической стадией образования фторида металла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 0071-2021-0004) за предоставленную возможность проведения термогравиметрического анализа. В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 22-72-10034).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601190>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никифорова М.Е., Луценко И.А., Кискин М.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1247. *Nikiforova M.E., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1343. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090102>
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 3. С. 358. *Sharutin V.V., Sharutina O.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 361. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030153>
3. Сerezжкина Л.Б., Митина Д.С., Вологжанкина А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1581. <https://doi.org/Serezzhkina L.B., Mitina D.S., Vologzhanina A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1769. https://doi.org/10.1134/S0036023622600915 https://doi.org/10.31857/S0044457X22100427>
4. Чикинева Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 168. *Chikineva T.Y., Koshelev D.S., Medved'ko A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 170. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020054>
5. Tereshchenko D.S., Morozov I.V., Boltalin A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 6. P. 836.
6. Tereshchenko D.S., Morozov I.V., Boltalin A.I. et al. // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 1. P. 68. <https://doi.org/10.1134/S106377451206017X>

7. *Morozov I.V., Karpova E.V., Glazunova T.Yu. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. № 10. P. 647. <https://doi.org/10.1134/S107032841610002X>
8. *Xie Z.-L., Feng M.-L., Tan B., Huang X.-Y.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 4894. <https://doi.org/10.1039/C2CE25169H>
9. *Noack J., Fritz C., Flügel C. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 5706. <https://doi.org/10.1039/c3dt32652g>
10. *Walsh J.P.S., Meadows S.B., Ghirri A. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 24. P. 12019. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01898>
11. *Reynolds J.III, Walsh K.M., Li B. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 9937. <https://doi.org/10.1039/C8CC05402A>
12. *Aulakh D., Islamoglu T., Bagundeset V.F. et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 22. P. 8332. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03885>
13. STOE WinXPOW, version 2.25 (05-Oct-2009) © STOE & Cie GmbH.
14. Jana2008. Version 25/10/2015. By Vaclav Petricek, Michal Dusek & Lukas Palatinus. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic. Praha.
15. PCPDFWIN. Version 2.2. June 2001. JCPDS-ICDD.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. 2015. V. A71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
17. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
18. *Dolomanov O.V., Bourhis, L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
19. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
20. Кембриджский банк структурных данных органических соединений Cambridge Structural Database System (версия 2019 г).
21. *Irving H., Williams R.J.P.* // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192. <https://doi.org/10.1039/JR9530003192>
22. *Glazunova T.Yu., Tereschenko D.S., Buzoverov M.E. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 5. P. 347. <https://doi.org/10.1134/S1070328421040023>
23. *Armanasco N.L., Baker M.V., Brown D.H. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. P. 4562. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.07.012>
24. *Steiner T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 48. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(200210104\)41:1%3-C48::AID-ANIE48%3E3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(200210104)41:1%3-C48::AID-ANIE48%3E3.0.CO;2-U)
25. *Howard J.A.K., Hoy V.J., O'Hagan D., Smith G.T.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 38. P. 12613. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00749-1](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00749-1)
26. *Sierański T.* // J. Mol. Model. 2017. V. 23. P. 338. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3496-4>
27. *Umezawa Y., Tsuboyama S., Honda K. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 1207. <https://doi.org/10.1246/bcsj.71.1207>
28. *Shibasaki K., Fujii A., Mikami N., Tsuzuki S.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 4397. <https://doi.org/10.1021/jp0605909>
29. *Kayumova D.B., Tereschenko D.S., Shatalova T.B. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 12. P. 870. <https://doi.org/10.1134/S1070328422700026>