

УДК 548.3:(546.650+547.462.5+547.577)

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЛАНТАНОИДОВ (La, Ce, Ho) НА ОСНОВЕ ЛИГАНДОВ АНИЛАТНОГО ТИПА И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. О. Ю. Трофимова¹, А. В. Малеева¹, К. В. Арсеньева¹, А. В. Климашевская¹,
А. В. Черкасов¹, А. В. Пискунов¹, *

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: pial@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 09.11.2022 г.

Методом сольвотермального синтеза в N,N-диметилформамиде (DMF) получены новые гетеролептические металл-органические координационные полимеры лантаноидов, содержащие в составе звена два типа анионных органических лигандов. Получены сетчатый координационный полимер $[\text{Ho}_2(\text{CA})_2(\text{Vdc}) \cdot 4\text{DMF}]$ (I) и два каркасных производных состава $[\text{La}_2(\text{pQ})_2(\text{Vpdc}) \cdot 4\text{DMF}]$ (II) и $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Vdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$ (III \cdot 2DMF), где CA – дианион хлораниловой кислоты, pQ – дианион 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, Vdc – дианион терефталевой кислоты, Vpdc – дианион 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты. Структуры I, II, III \cdot 2DMF исследованы методом PCA (CCDC № 2212230, 2212231, 2212232 соответственно).

Ключевые слова: анилатный лиганд, металл-органические координационные полимеры, дикарбоновые кислоты, редокс-активный лиганд, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез

DOI: 10.31857/S0132344X22600473, EDN: POTLZC

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой особый класс микропористых и мезопористых твердых веществ, которые интенсивно изучаются в течение последних двух десятилетий [1–4]. Высокий интерес к данным производным обусловлен перспективами их широкого применения в качестве различного рода функциональных материалов [5–9]. В частности, МОКП и композиты на их основе могут быть использованы в качестве сорбентов [10–13], гетерогенных катализаторов [14], люминесцентных [15, 16], электрохимических или фотофизических сенсоров [17, 18], электропроводных [19–21] и магнитных материалов [22, 23]. Кристаллическая структура и топология, физические и химические свойства координационных полимеров зависят от природы ионов металлов и органических лигандов, участвующих в их построении. Уникальным направлением развития химии координационных полимеров является создание и изучение свойств соединений, содержащих лиганды различных типов в составе одного производного. Комбинация различных типов анионных лигандов в звене МОКП позволяет синтезировать новые типы структур, обладающих со-

вокупностью свойств выгодно отличающихся их от гомолептических производных [24–30].

В настоящем исследовании приведен синтез и изучено структурное разнообразие новых МОКП лантаноидов состава: $[\text{Ho}_2(\text{CA})_2(\text{Vdc}) \cdot 4\text{DMF}]$ (I), $[\text{La}_2(\text{pQ})_2(\text{Vpdc}) \cdot 4\text{DMF}]$ (II) и $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Vdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$ (III \cdot 2DMF), где CA – дианион хлораниловой кислоты, pQ – дианион 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, Vdc – дианион терефталевой кислоты, Vpdc – дианион 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты, DMF – N,N-диметилформамид. Стоит отметить, что 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон не так давно используется в химии при построении МОКП, поэтому на его основе известно лишь несколько примеров координационных полимеров [25, 30–32].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (суспензии в вазелиновом масле; кюветы KBr). Элементный анализ выполняли на приборе Elementar Vario El cube. Исследование методом термогравиметрического анализа

соединения III проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC3+ при температуре 30–700°C в атмосфере азота (тигель из поликристаллической окиси алюминия), скорость нагрева –5°C/мин. В работе применяли коммерческие реактивы: DMF, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлораниловая кислота (H_2CA), терефталевая кислота (H_2Bdc), 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота (H_2Bpdc), 2,5-Ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон (H_2pQ) синтезировали согласно известной методике [33].

Синтез $[\text{Ho}_2(\text{CA})_2(\text{Bdc}) \cdot 4\text{DMF}]$ (I), $[\text{La}_2(\text{pQ})_2(\text{Bpdc}) \cdot 4\text{DMF}]$ (II) и $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Bdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$ (III $\cdot 2\text{DMF}$). Смесь соли лантаноида ($\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для I, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для II, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для III), дикарбоновой кислоты (H_2Bdc для I и III, H_2Bpdc для II) и 3,6-замещенной аниловой кислоты (H_2CA для I и III, H_2pQ для II) перетирали в ступке для лучшего перемешивания исходных компонентов. Полученную смесь в 5 мл DMF нагревали при 80°C в запаянной стеклянной ампуле 3 сут, далее температуру увеличивали до 130°C и нагревали еще в течение суток.

МОКП I и II получали в виде кристаллических продуктов коричневого и фиолетового цветов соответственно. В синтетических системах также наблюдается наличие побочных продуктов – кристаллических бесцветных карбоксилатов лантаноидов. Вариация соотношений исходных компонентов и условий проведения реакции не позволила синтезировать фазово-чистые продукты.

МОКП III $\cdot 2\text{DMF}$ получали при соотношении исходных компонентов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{bdc} : \text{H}_2\text{CA} = 1 : 2 : 1$ в виде мелких коричневых ромбических кристаллов, которые собирали на фильтре Шотта и промывали 3 мл DMF. Выход 60%. Согласно данным рентгеноструктурного анализа полученный каркасный полимер содержит две молекулы “гостевого” растворителя (DMF) в расчете на звено МОКП. При высушивании на воздухе соединение III теряет кристалличность, что связано с выходом “гостевого” растворителя из пор. Согласно данным элементного анализа, МОКП III в сухом виде не содержит “гостевой” растворитель.

Найдено, %: C 36.63; H 3.48; N 5.15.

Для $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2\text{Ce}_2$

вычислено, %: C 36.86; H 3.28; N 5.06.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1673 с, 1651 с, 1605 с, 1588 с, 1518 с, 1312 с_p, 1294 с_p, 1256 с_p, 1155 с_p, 1107 с_p, 1065 с_л, 1030 с_л, 1015 с_л, 995 с_л, 889 с_p, 862 с_л, 839 с, 787 с_л, 754 с, 675 с, 640 с_p, 594 с_p, 576 с_p, 511 с.

РСА I, II и III $\cdot 2\text{DMF}$ проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (I, III) и Rigaku OD Xcali-

bur E (II) (MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при $T = 100.0(2) \text{ K}$. Измерение и интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения, решение и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов APEX3 [34], CrysAlis^{Pro} [35], SADABS [36] и SHELX [37]. Структуры решены с помощью алгоритма dual-space [38] и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в I–III помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экви}}(\text{C})$ ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экви}}(\text{C})$ для метильных групп). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов I–III представлены в табл. 1, значения избранных длин связей – в табл. 2.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2212230 (I), 2212231 (II), 2212232 (III $\cdot 2\text{DMF}$)) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом двухступенчатого сольвотермально синтеза получены гетеролептические МОКП лантаноидов (La, Ce, Ho) (схема 1). Реакция протекает в запаянной стеклянной ампуле, на первой стадии происходит нагревание до 80°C в течение 3 сут, на второй стадии температура термостата увеличивается до 130°C, нагревание реакционной смеси протекает еще в течение суток. В результате реакции происходит образование кристаллических смешанолигандных МОКП. Соединение $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Bdc})_2 \cdot 4\text{DMF}] \cdot 2\text{DMF}$ (III $\cdot 2\text{DMF}$) выделено в виде мелкокристаллического коричневого продукта. Чистота полученного производного подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термическая стабильность изучена методом термогравиметрического анализа (ТГА). Производные I и II представляют собой кристаллические продукты, однако наличие нескольких компонентов в исходных системах не позволяет добиться фазовой чистоты получаемых образцов. Вариации условий синтеза и соотношений исходных реагентов не приводят к существенным изменениям чистоты желаемых продуктов в отличие от производного III $\cdot 2\text{DMF}$ и ранее описанных 3D-МОКП лантана [25]. Строение полученных МОКП I, II и III $\cdot 2\text{DMF}$ изучено методом РСА монокристаллов.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I, II, III · 2DMF

Параметры	Значение		
	I	II	III · 2DMF
Брутто формула	$C_{32}H_{32}N_4O_{16}Cl_4Ho_2$	$C_{54}H_{72}N_4O_{16}La_2$	$C_{40}H_{50}N_6O_{18}Cl_2Ce_2$
Размеры кристалла, мм	$0.08 \times 0.04 \times 0.03$	$0.30 \times 0.14 \times 0.10$	$0.12 \times 0.11 \times 0.06$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	13.3895(7)	12.4328(6)	10.5710(4)
$b, \text{Å}$	16.3007(8)	19.6854(10)	10.9919(4)
$c, \text{Å}$	10.0578(5)	12.3921(5)	12.4078(4)
α , град	90	90	115.0480(10)
β , град	112.044(2)	109.522(5)	99.6880(10)
γ , град	90	90	105.1540(10)
$V, \text{Å}^3$	2034.72(18)	2858.5(3)	1194.85(7)
Z	2	2	1
ρ (выч.), г/см ³	1.959	1.523	1.743
μ , мм ⁻¹	4.197	1.544	2.071
θ_{\min} – θ_{\max} , град	2.06–25.12	2.88–26.02	2.20–27.15
Число наблюдаемых отражений	24889	17252	12014
Число независимых отражений ($I > 2\sigma(I)$)	3028	4096	4760
R_{int}	0.0998	0.0504	0.0280
$S(F^2)$	1.038	1.008	1.059
R_1/wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0516/0.0874	0.0402/0.0818	0.0253/0.0539
R_1/wR_2 (по всем параметрам)	0.0747/0.0948	0.0691/0.0919	0.0307/0.0558
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, е/Å ³	1.76/–2.16	1.19/–0.73	0.90/–0.94

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах I, II и III · 2DMF*

I		II		III · 2DMF	
Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ho(1)–O(1)	2.436(7)	La(1)–O(1)	2.523(3)	Ce(1)–O(1)	2.542(2)
Ho(1)–O(2)	2.388(8)	La(1)–O(2)	2.447(3)	Ce(1)–O(2A)	2.556(2)
Ho(1)–O(3)	2.372(7)	La(1)–O(3D)	2.547(3)	Ce(1)–O(3)	2.464(2)
Ho(1)–O(4)	2.416(7)	La(1)–O(4D)	2.506(3)	Ce(1)–O(4B)	2.473(2)
Ho(1)–O(5)	2.21(2)	La(1)–O(5)	2.438(3)	Ce(1)–O(5)	2.442(2)
Ho(1)–O(6C)	2.30(2)	La(1)–O(6C)	2.425(3)	Ce(1)–O(5B)	2.860(2)
Ho(1)–O(7)	2.348(5)	La(1)–O(7)	2.535(3)	Ce(1)–O(6B)	2.488(2)
Ho(1)–O(8)	2.375(6)	La(1)–O(8)	2.526(4)	Ce(1)–O(7)	2.495(2)
O(1)–C(1)	1.27(2)	O(1)–C(1)	1.265(5)	Ce(1)–O(8)	2.544(2)
O(2)–C(2)	1.27(2)	O(2)–C(2)	1.258(5)	O(1)–C(1)	1.259(3)
C(1)–C(2)	1.51(2)	O(3)–C(4)	1.260(5)	O(2)–C(3)	1.247(3)
C(2)–C(3)	1.39(2)	O(4)–C(5)	1.271(5)	C(1)–C(2)	1.394(4)
C(1)–C(3A)	1.38(2)	C(1)–C(2)	1.561(6)	C(2)–C(3)	1.414(4)
O(3)–C(4)	1.26(2)	C(2)–C(3)	1.388(6)	C(1)–C(3A)	1.535(4)
O(4)–C(5)	1.28(2)	C(3)–C(4)	1.410(6)	O(3)–C(4)	1.257(3)
C(4)–C(5)	1.54(2)	C(4)–C(5)	1.560(6)	O(4)–C(4)	1.264(3)
C(5)–C(6)	1.35(2)	C(5)–C(6)	1.399(6)	C(4)–C(5)	1.508(3)
C(4)–C(6B)	1.40(2)	C(1)–C(6)	1.405(6)	C(5)–C(6)	1.392(4)
O(5)–C(7)	1.26(2)	O(5)–C(15)	1.249(5)	C(6)–C(7)	1.386(4)
O(6)–C(7)	1.25(2)	O(6)–C(15)	1.258(5)	C(5)–C(7C)	1.393(4)
C(7)–C(8)	1.49(2)	C(15)–C(16)	1.505(5)	O(5)–C(8)	1.272(3)
C(8)–C(9)	1.36(2)	C(16)–C(17)	1.350(7)	O(6)–C(8)	1.253(3)
C(8)–C(10)	1.43(3)	C(17)–C(18)	1.396(7)	C(8)–C(9)	1.498(4)
C(9)–C(10D)	1.39(2)	C(18)–C(19)	1.359(7)	C(9)–C(10)	1.397(4)
		C(19)–C(20)	1.371(7)	C(10)–C(11)	1.379(4)
		C(20)–C(21)	1.382(6)	C(9)–C(11D)	1.395(4)
		C(16)–C(21)	1.382(7)		
		C(19)–C(19B)	1.504(8)		

* Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: (A) $-x - 1, -y + 2, -z - 1$; (B) $-x - 1, -y + 2, -z$; (C) $-x - 2, -y + 2, -z - 1$; (D) $-x - 2, -y + 2, -z - 2$ (I). (A) $x, -y + 1/2, z - 1/2$; (B) $-x + 2, -y + 1, -z + 2$; (C) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (D) $x, -y + 1/2, z + 1/2$ (II). (A) $-x + 1, -y, -z + 2$; (B) $-x + 1, -y, -z + 1$; (C) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (D) $-x, -y, -z + 1$ (III · 2DMF).

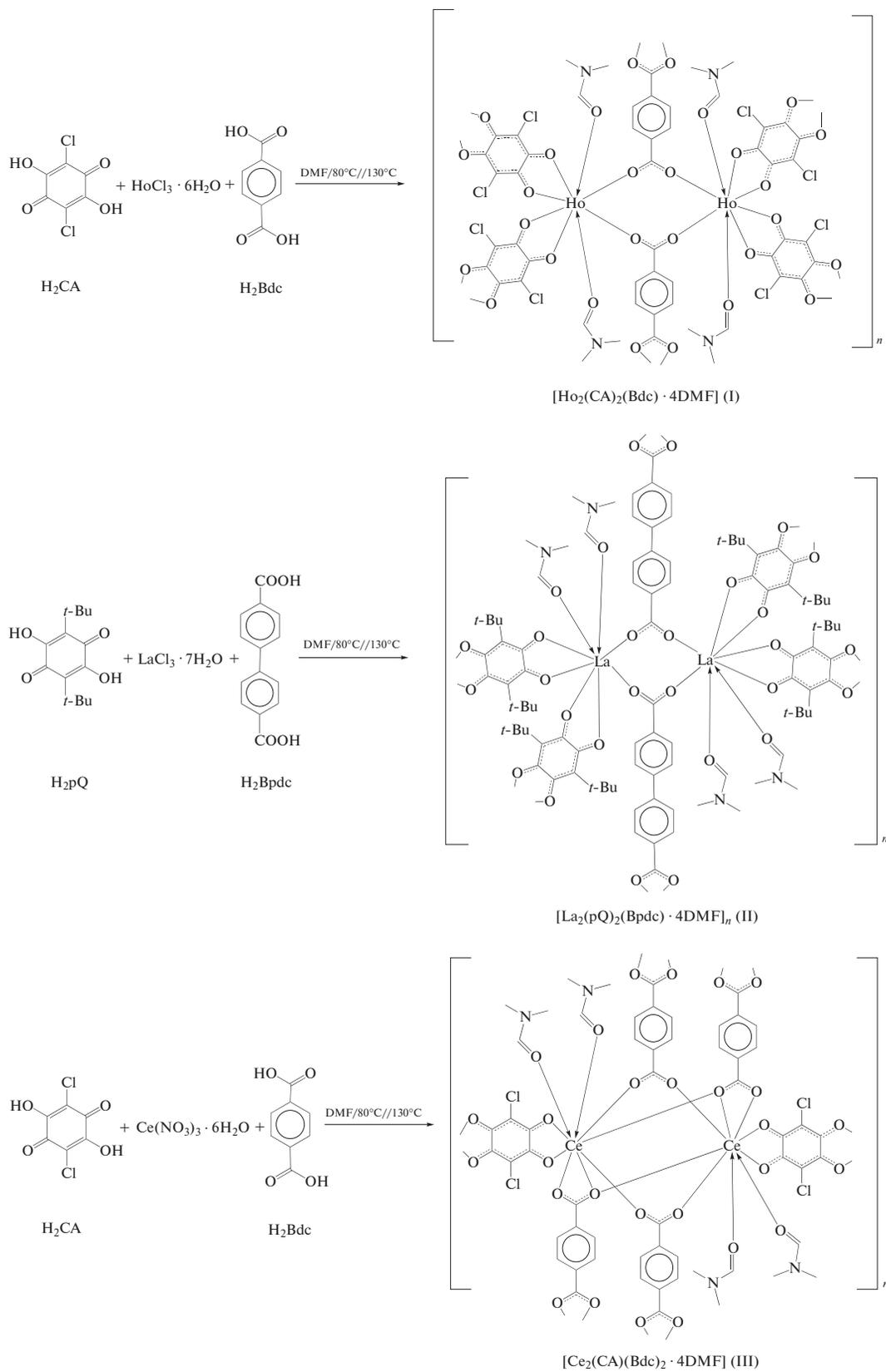


Схема 1.

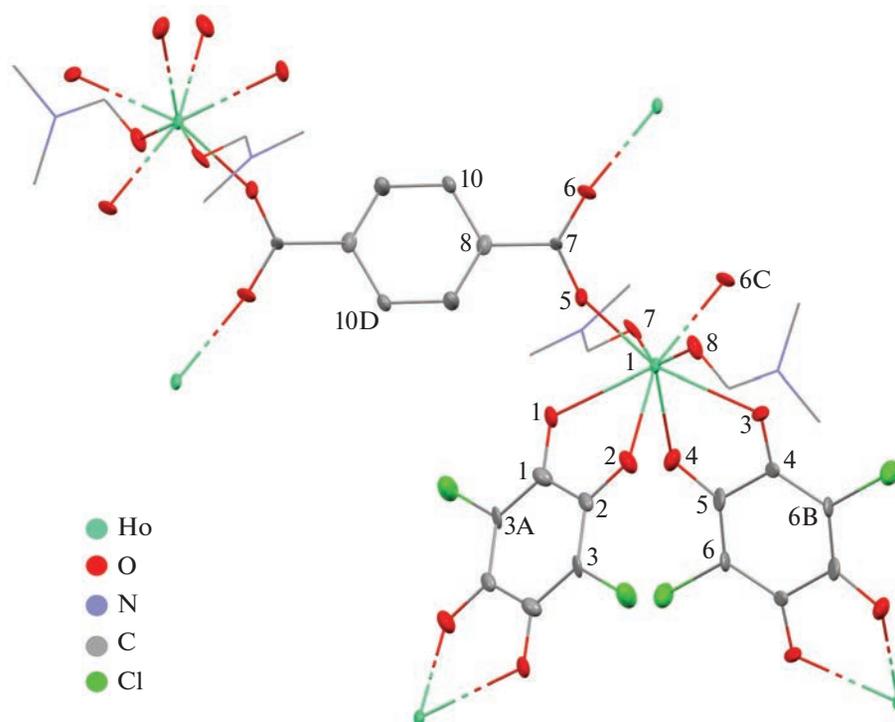


Рис. 1. Молекулярное строение звена МОКП I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены.

Молекулярное и кристаллическое строение МОКП I, II и III · 2DMF определено методом РСА. Молекулярные структуры I–III приведены на рис. 1–3. Несмотря на использование однотипных компонентов при синтезе гетеролептических производных, полученные соединения структурно существенно отличаются друг от друга. На формирование тех или иных продуктов влияют такие факторы, как ионный радиус лантаноидов [39], а также реализация различных типов координаций анилатных [40–42] (схема 2) и дикарбоксилатных лигандов [43] (схема 3) на атом металла.

Согласно данным РСА, производное I кристаллизуется в моноклинной группе симметрии $P2_1/c$ и является 2D-полимером с топологией сети – **sql** [44–46]. МОКП II и III кристаллизуются в пространственных группах $P2_1/c$ и $P\bar{1}$ соответственно, и формируют каркасные полимеры с топологиями **mog** (La) и **xah** (Ce) [44–46].

Повторяющиеся звенья МОКП I и II содержат два атома лантаноида, соединенных С(О)О-мостиками двух дикарбоксилатных лигандов (рис. 1, 2, схема 1). Восьмикоординационное окружение каждого атома Ln образовано четырьмя кислородами двух анилатных лигандов, двумя кислородами мостиковых карбоксилатных групп двух дикарбоновых кислот и двумя кислородами координированных молекул DMF (рис. 1 и 2).

Анализ координационного окружения атомов лантаноидов в I и II с помощью программы Shape 2.1 [47, 48] позволил установить, что оптимальные параметры приближения отвечают структурам тетрагональной антипризмы (SAPR-8, CShM = 1.168) и тригонального додекаэдра (TDD-8, CShM = 1.579) для координационных полимеров I и II соответственно (рис. 4).

Необходимо отметить, что родственные соединения II координационные полимеры лантана, построенные на основе анилатных и дикарбоксилатных лигандов [25], характеризовались девятикоординированными металлическими центрами и другим соотношением мостиковых органических дианионов (анилат : дикарбоксилат = 2 : 1 (I и II) и 1 : 2 в [25]). По этому соотношению соединения I и II идентичны недавно опубликованным гетеролептическим координационным полимерам эрбия [24] и иттербия [26]. Расстояние между двумя атомами Ho, связанными с карбоксилатной группой в I, составляет 5.39 Å, что существенно меньше, чем соответствующее расстояние La...La в II (5.83 Å), и хорошо согласуется с изменением ионных радиусов соответствующих элементов. Существенное отличие строения звеньев МОКП I и II заключается в расположении координированных молекул растворителя. Значение угла между координированными молекулами DMF O(7)Ho(1)O(8) в МОКП I составляет 151.4(2)°, а O(7)La(1)O(8) в МОКП II – 73.0(2)°. Таким образом, относитель-

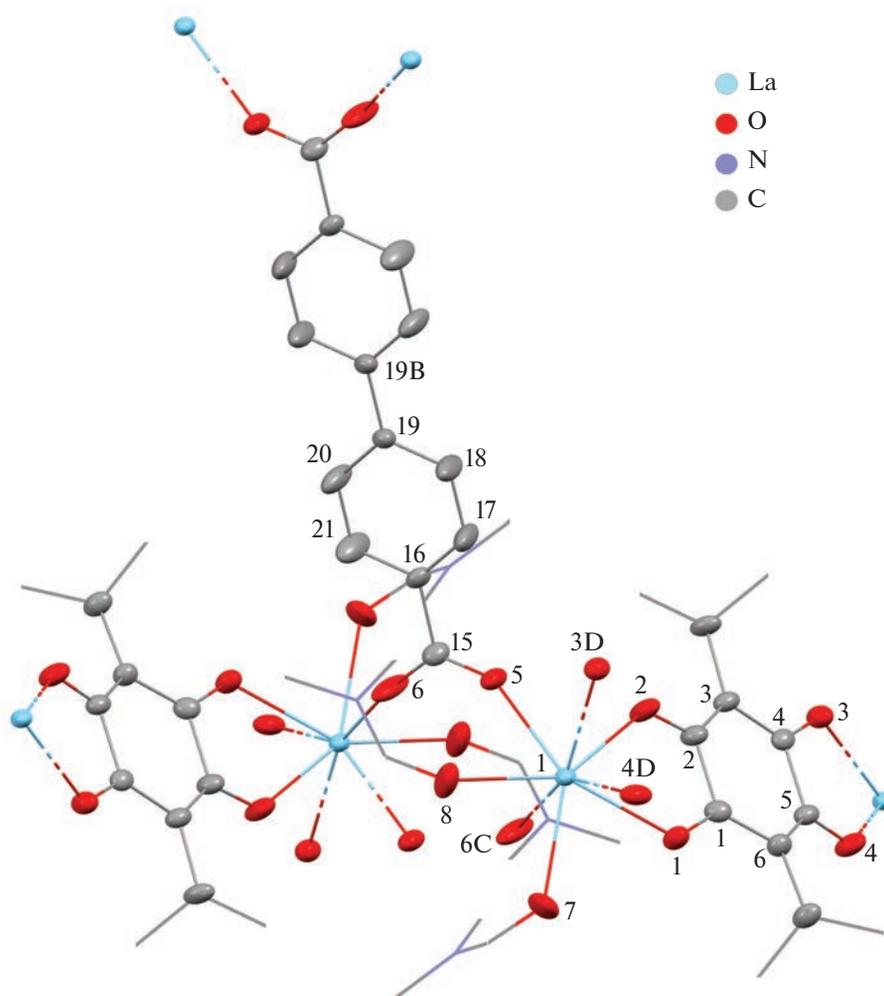


Рис. 2. Молекулярное строение звена МОКП II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода не изображены.

ное расположение DMF в звене МОКП взаимосвязано с топологией образующейся структуры в целом. Так, производное гольмия, как и его аналоги на основе Er [24] и Yb [26], формирует 2D-полимерные сети, в то время как звенья соединения лантана выстраиваются в каркас (рис. 5).

Звено МОКП III · 2DMF также состоит из двух центров Ce(III) (рис. 3). Однако атомы церия соединены между собой мостиковыми фрагментами –C(O)O четырех дикарбоксилатных лигандов (схема 1). Каждый центр Ce(III) координирует пять атомов кислорода из четырех анионов Bdc²⁻, два атома кислорода из анионов CA²⁻ и два атома кислорода двух координационных молекул DMF (рис. 3).

Таким образом, соотношение анионных мостиковых лигандов в МОКП III · 2DMF анилат : дикарбоксилат = 1 : 2, а формальное координационное число атома церия равно девяти. Формирова-

ние такого типа звеньев в смешанолигандных системах было продемонстрировано ранее на примере производных лантана, содержащих дианионы терефталевых и аниловых кислот [25]. Расстояние между атомами Ce(III), соединенными мостиковыми карбоксилатными группами, в звене МОКП III · 2DMF составляет 4.26 Å. Значение угла между координированными молекулами DMF O(7)Ce(1)O(8) в МОКП III – 74.40(6)°. Анализ координационного полиэдра в III · 2DMF с помощью программы Shape 2.1 [47–49], установил структуру маффина (MFF-9, CShM = 1.224) (рис. 4).

Возможные типы координации дикарбоксилатных лигандов на атом металла показаны на схеме 2. Анилатные лиганды в дианионной форме, способны выступать как в качестве мостиковых (*бис*)бидентатных лигандов (схема 2, тип 1, 2), так и в качестве концевых бидентатного лиганда с *орто*-хиноидной структурой (схема 2, тип 3).

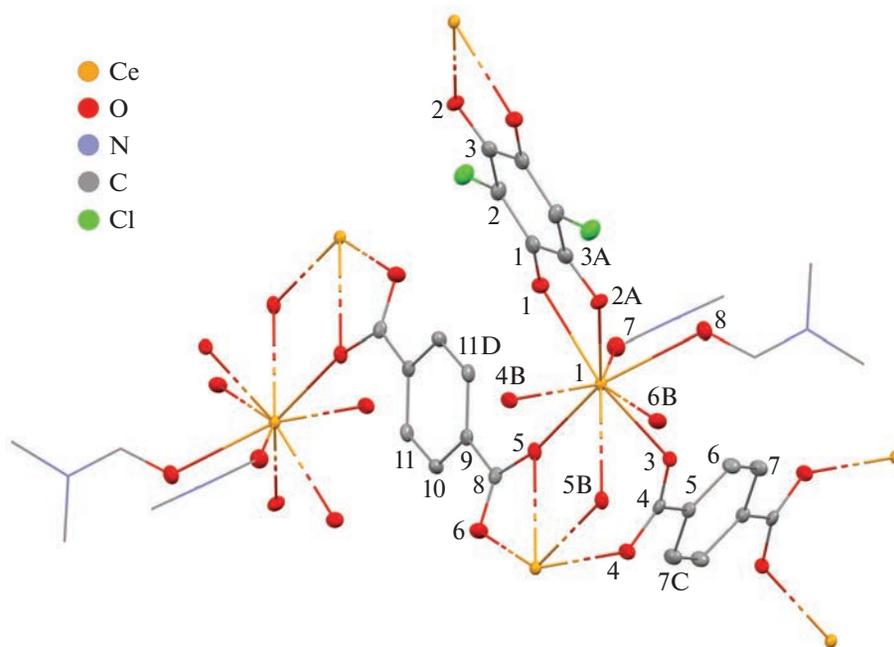


Рис. 3. Молекулярное строение звена МОКП III · 2DMF. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и “гостевые” молекулы DMF не изображены.

Дианионы хлораниловой кислоты в I и III · 2DMF, а также дианион 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-хинона в II состоят из двух делокализованных π-электронных систем OCCCCO, соединенных одиночными связями C–C (схема 2, тип 1). Диапазон расстояний для одиночных связей C–C в анилатных дианионах для I, II и III · 2DMF составляет 1.51(2)–1.561(6) Å (табл. 2). Другие расстояния C–C шестичленных циклов лежат в диапазоне 1.35–1.41 Å. Межатомные расстояния C–O имеют промежуточные значения между таковыми для двойных и одинарных свя-

зей кислород–углерод и находятся в узком интервале расстояний 1.258(5)–1.28(2) Å.

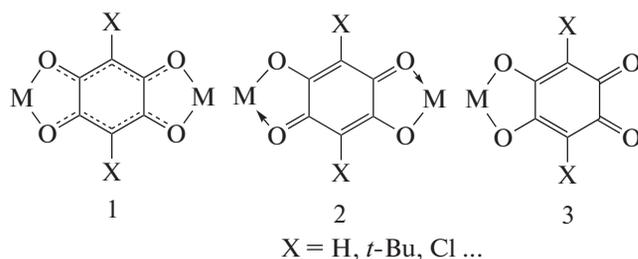


Схема 2.

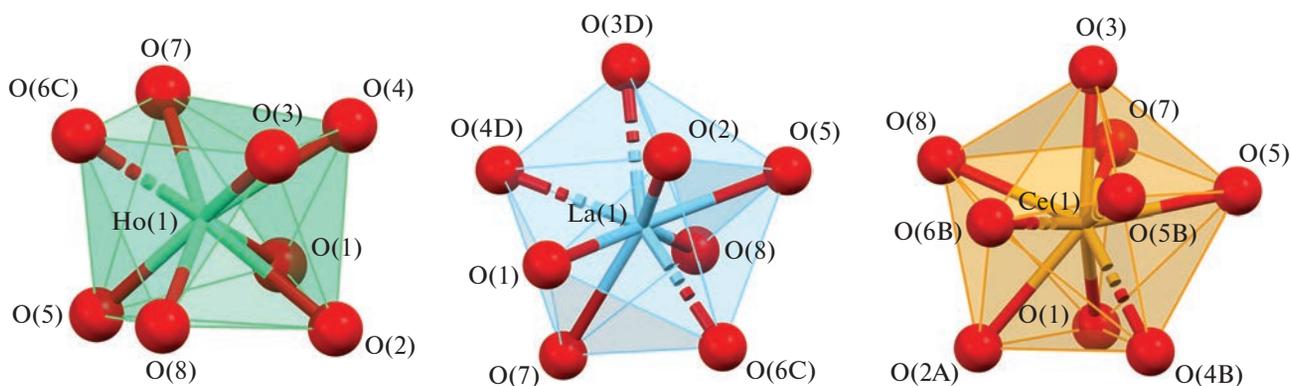


Рис. 4. Строение координационных полиэдров МОКП I, II, III · 2DMF.

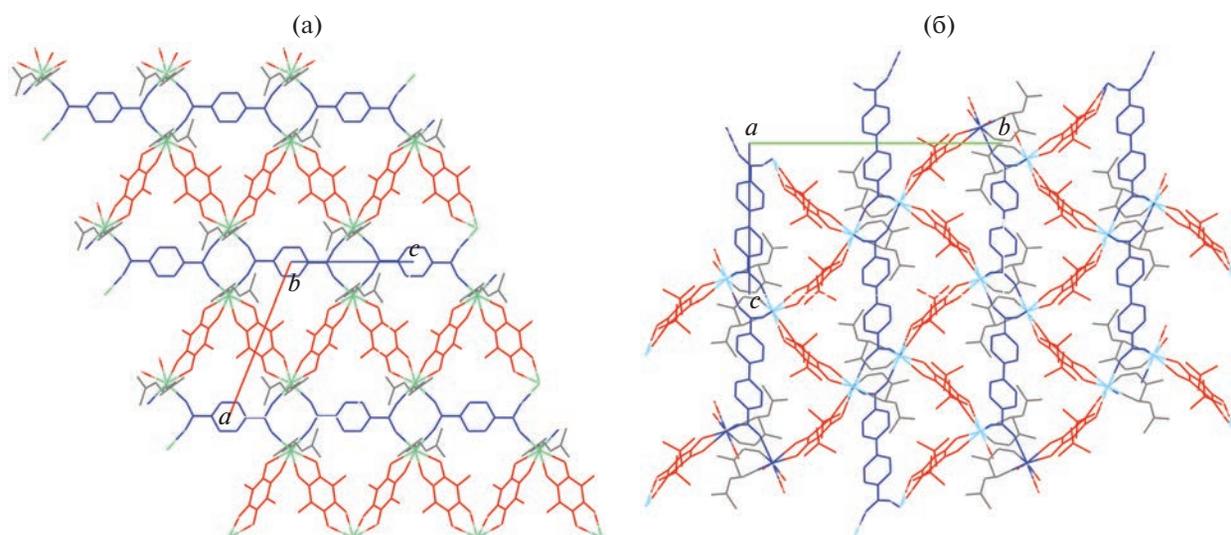


Рис. 5. Сеть МОКП I вдоль вектора (010) (а) и каркас МОКП II вдоль вектора (100) (б). Цветовой код: Но – зеленый, La – голубой, анилатный лиганд – красный, дикарбоксилатный лиганд – синий, DMF – серый.

Дикарбоксилатные лиганды во всех производных выполняют функцию мостикового лиганда, связывая четыре иона Ln^{3+} . Возможные типы координации дикарбоксилатных лигандов на атом ме-

талла показаны на схеме 3. Каждая группа $\text{C}(\text{O})\text{O}$ дикарбоксилатного лиганда в МОКП I и II (рис. 1 и 2) координируется по типу $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^1$ (схема 3, тип 1).

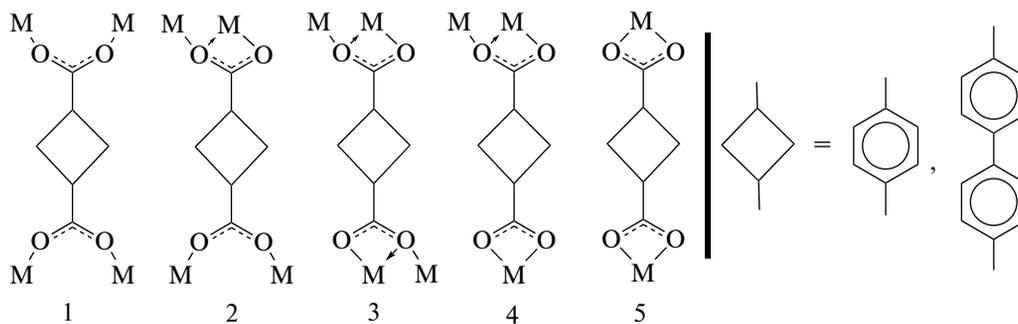


Схема 3.

В цериевом производном $\text{III} \cdot 2\text{DMF}$ для двух из четырех дикарбоксилатных лигандов наблюдается такой же режим координации $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^1$ для каждой $\text{C}(\text{O})\text{O}$ -группы (тип 1 на схеме 3) аналогично соединениям I и II. Однако два других лиганда реализуют тип координации, в котором для каждой $\text{C}(\text{O})\text{O}$ -группы – $\mu_2\text{-}\kappa^1:\kappa^2$ (тип 3 на схеме 3). Два типа координации дикарбоксилатных лигандов в производном $\text{III} \cdot 2\text{DMF}$ наглядно демонстрируются на рис. 6.

Образующаяся при этом дикарбоксилатная сетка сшивается в трехмерный каркас дианионами хлораниловой кислоты. В сформированном каркасном полимере церия имеются поры, доступные для молекул растворителя, объем которых составляет 19.8% от объема элементарной кристаллической ячейки. Поры заняты двумя

“гостевыми” молекулами DMF в расчете на два иона церия (рис. 7).

Необходимо отметить, что монокристаллические образцы соединения церия $\text{III} \cdot 2\text{DMF}$ быстро разрушаются при хранении на воздухе, что вызвано потерей гостевого растворителя. Об этом свидетельствуют данные элементного анализа образцов после разрушения, которые показывают хорошую сходимость результатов с простейшей формулой $[\text{Ce}_2(\text{CA})(\text{Vdc})_2 \cdot 4\text{DMF}]$ (III). При этом по данным термогравиметрического анализа МОКП III обладает высокой термической стабильностью анионного каркаса (рис. 8). Термогравиметрическая кривая демонстрирует небольшую величину потери массы (~3%) при нагревании до 150°C , по-видимому, связанную с удалением остаточного растворителя из межкристалльного

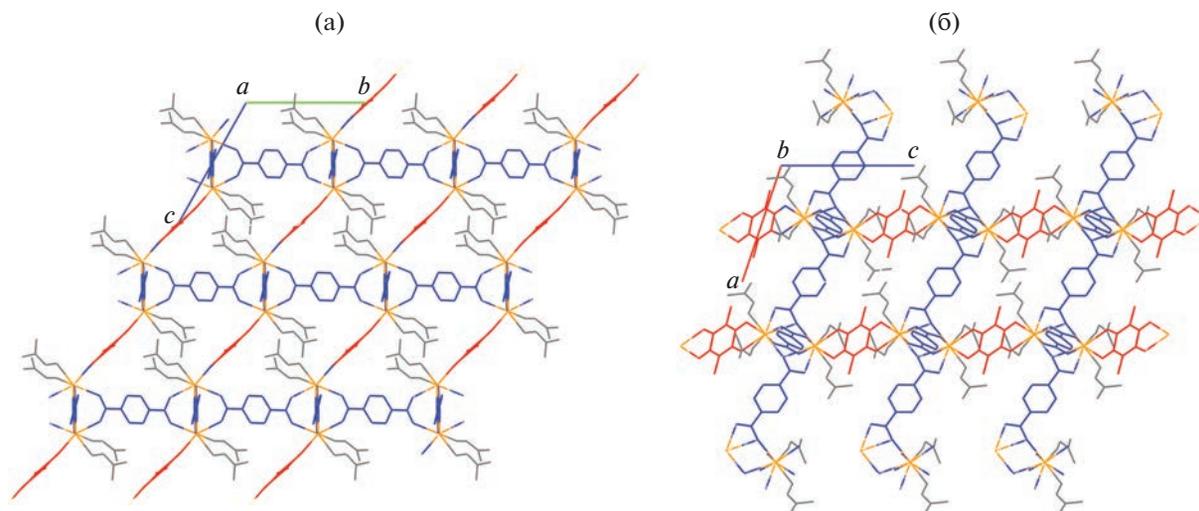


Рис. 6. Каркас МОКП III · 2DMF вдоль вектора (100) (а) и вдоль вектора (010) (б). Цветовой код: Се – оранжевый, анилатный лиганд – красный, дикарбоксилатный лиганд – синий, DMF – серый. “Гостевые” молекулы DMF не изображены.

пространства. Вторая ступень соответствует 13% в интервале 150–250°C и согласуется со значением, рассчитанным для двух молекул координированного DMF на формульную единицу МОКП. Далее в температурном интервале 260–400°C происходит удаление оставшихся двух молекул DMF с ионов церия, а потеря массы для данной ступени на кривой составляет также 13%. Последующее повышение температуры выше 530°C приводит к окончательному разложению полимера. Необходимо отметить, что термическая стабильность

МОКП церия существенно превышает таковую для родственных ему производных лантана [25], термическое разрушение анионного каркаса которых начинается при температурах около 300°C.

Таким образом, в ходе проделанной работы синтезированы новые гетеролептические металл-органические координационные полимеры лантаноидов, включающие в состав звена два типа анионных лигандов: анилатный и дикарбоксилатный. Показано, что на строение звена оказывает влияние как природа металлоцентра, так и характер

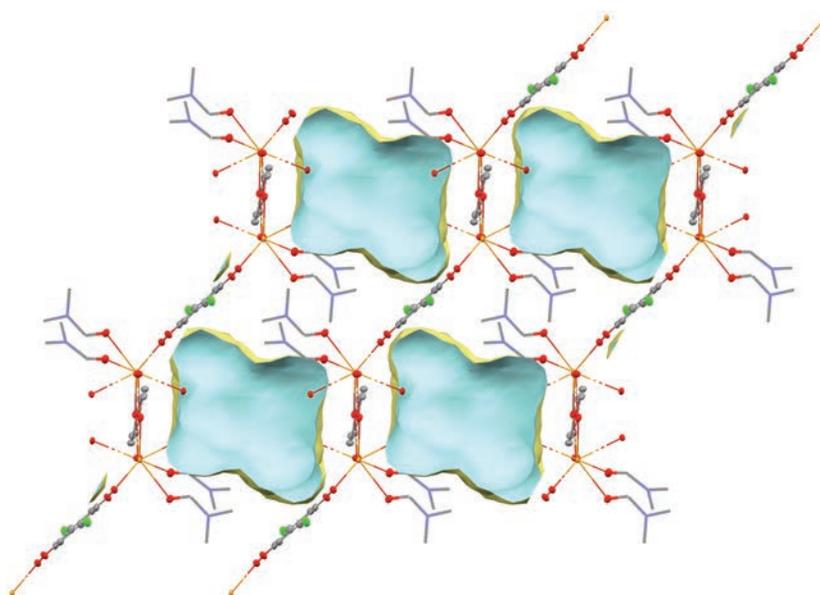


Рис. 7. Пустоты в кристаллической упаковке МОКП III · 2DMF вдоль вектора (100). Объемы пор рассчитаны с радиусом зонда 1.2 Å и шагом 0.7 Å. Внешняя сторона пор – желтая; внутренняя сторона – голубая. “Гостевые” молекулы DMF не изображены.

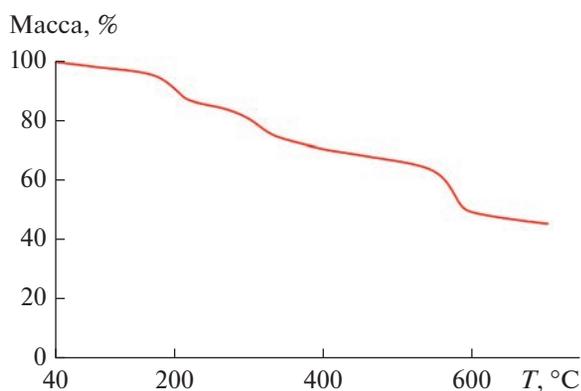


Рис. 8. Термогравиметрическая кривая для МОКП III.

координации обоих типов лигандов. МОКП церия выделен в аналитически чистом виде, что подтверждено данными элементного и термогравиметрического анализов, а также ИК-спектроскопии. Изучение термической стабильности производного III показало высокую устойчивость полученного соединения – разложение каркаса происходит при температурах выше 530°C.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (уникальный идентификатор RF – 2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00750).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко К.А., Потанов А.С., Федин В.П. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 4. RCR5026 (Kovalenko K.A., Potanov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. RCR5026). <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
2. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 5. С. 535. https://doi.org/10.26902/JSC_id93211
3. Monni N., Oggianu M., Sahadevan S.A. et al. // Magnetochemistry. 2021. V. 7. P. 109.
4. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Magnetochemistry. 2020. V. 6. P. 71.
5. Liu K.-G., Sharifzadeh Z., Rouhani F. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213827.
6. Wang C., Liao K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 56752.
7. Fasna F., Sasi S. // ChemSelect. 2021. V. 6. P. 6365.
8. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 8. С. 895 (Antipin I.S., Burirov V.A., Gorbachuk V.V. et al. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 895). <https://doi.org/10.1070/RCR5011>
9. Kitagawa S., Matsuda R. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 2490.
10. Kingsbury C.J., Abrahams B.F., Auckett J.E. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5222.
11. Abrahams B.F., Dharma A.D., Dyett B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1339.
12. Adil K., Belmabkhout Y., Pillai R. S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3402.
13. Ezugwu C.I., Liu S., Li C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 450. P. 214245.
14. Hu Z., Zhao D. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4066.
15. Huangfu M., Wang M., Lin C. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3429.
16. Li P., Zhou Z., Zhao Y.S. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 13678.
17. Wang Y., Liu X., Li X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 8030.
18. Chang C.-H., Li A.-C., Popovs I. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23770.
19. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
20. Wang M., Dong R., Feng X. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2764.
21. Dong R., Feng X. // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 122.
22. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Gen. Chem. 2020. V. 6. P. 190033.
23. Espallargas G.M., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
24. Sahadevan S.A., Manna F., Abhervé A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 17765.
25. Trofimova O., Maleeva A.V., Ershova I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 2486.
26. Sahadevan S.A., Monni N., Oggianu M. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 94.
27. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 328. Art. 111477.
28. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
29. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
30. Trofimova O.Y., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V. et al. // Crystals. 2022. V. 12. P. 370.
31. Трофимова О.Ю., Еришова И.В., Малеева А.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 9. С. 552 (Trofimova O.Y., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 610). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090086>
32. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4675.

33. *Хамалетдинова Н.М., Мецзякова И.Н., Пискунов А.В. и др.* // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56. № 2. С. 249 (*Khamaletdinova N.M., Meshcheryakova I.N., Piskunov A.V. et al.* // J. Struct. Chem. 2015. V. 56. P. 233). <https://doi.org/10.1134/S0022476615020055>
34. APEX3. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
35. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System. Version 1.171.38.46. Wroclaw (Poland): Rigaku Corporation, 2015.
36. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
37. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
38. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
39. *Benmansour S., Gómez-García C.J., Hernández-Paredes A.* // Crystals. 2022. V. 12. P. 261.
40. *Benmansour S., López-Martínez G., Canet-Ferrer J. et al.* // Magnetochemistry. 2016. V. 2. P. 32.
41. *Dubraja L.A., Molčanov K., Zilic D. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 6785.
42. *Vuković V., Molčanov K.I., Jelsch C. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 2802.
43. *Cao H.-Y., Liu Q.-Y., Gao M.-J. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 414. P. 226.
44. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
45. *Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 3947.
46. *Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А. et al.* // Успехи химии. 2022. Т. 91. RCR5032 (*Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Nekrasova N.A. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. RCR5032). <https://doi.org/10.1070/RCR5032>
47. *Alvarez S., Alemany P., Casanova D. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1693.
48. *Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al.* // Universitat de Barcelona. 2013.
49. *Ruiz-Martínez A., Casanova D., Alvarez S.* // Chem. Eur. J. 2008. V. 14. P. 1291.