

Том 50, Номер 9

ISSN 0132-344X
Сентябрь 2024



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Журнал представляет оригинальные статьи и обзоры по всем аспектам теоретической и экспериментальной координационной химии



НАУКА
— 1727 —



СОДЕРЖАНИЕ

Том 50, номер 9, 2024

Номер посвящен 70-летию члена-корреспондента РАН Владимира Петровича Федина

- Развитие химии кластеров, супрамолекулярной химии и химии металл-органических координационных полимеров в научной школе чл.-корр. РАН В. П. Федина
М. Н. Соколов, Д. Н. Дыбцев 535
- 3,6-дипиридил-1,2,4,5-тетразин в синтезе металл-органических координационных полимеров цинка и кадмия с лигандами анилатного типа
О. Ю. Трофимова, Д. С. Колеватов, Н. О. Дружков, А. В. Малеева, И. А. Якушев, П. В. Дороватовский, А. В. Пискунов 544
- Масштабируемый способ нанесения потенциальных кубитов на поверхность МОКП MOF-808
А. С. Томилов, А. А. Языкова, А. Р. Мельников, К. А. Смирнова, А. С. Порываев, М. В. Федин 557
- Кадмий(II)-органические координационные полимеры с полиядерным блоком: контроль размерности и люминесцентный отклик на пиридин
В. А. Дубских, А. А. Лысова, Д. Г. Самсоненко, Д. Н. Дыбцев 566
- Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства координационных полимеров кобальта(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и ароматическими дикарбоновыми кислотами
Д. И. Павлов, А. Н. Лавров, Д. Г. Самсоненко, А. С. Потапов 577
- Синтез, строение и спектрально-люминесцентные свойства нейтрального трис-комплекса Tb(III) с 4,4,5,5,6,6-гептафтор-1-(1-метил-1*H*-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионом
И. В. Тайдаков, М. Т. Метлин, Д. А. Метлина, В. Е. Гончаренко, Т. С. Власова 592
- Кластерный иодид рения Re_3I_9 как прекурсор в синтезе $[Re(CO)_5I]$ и $((n-C_4H_9)_4N)_2[Re_2Cl_8]$
Е. В. Горбачук, М. А. Михайлов, Д. Г. Шевень, М. Н. Соколов, Д. Г. Яхваров 604
- Синтез и строение полимерных карбоксилатов кальция
А. С. Самулионис, Ю. К. Воронина, С. Н. Мельников, А. С. Гавронова, Д. А. Утепова, Н. В. Гоголева, А. С. Головешкин, Д. С. Ямбулатов, С. А. Николаевский, М. А. Кискин, И. Л. Еременко 613
-
-

УДК 541.49

РАЗВИТИЕ ХИМИИ КЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ И ХИМИИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В НАУЧНОЙ ШКОЛЕ ЧЛ.-КОРР. РАН В.П. ФЕДИНА

© 2024 г. М.Н. Соколов^{1,*}, Д.Н. Дыбцев^{1,**}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: caesar@niic.nsc.ru

**e-mail: dan@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

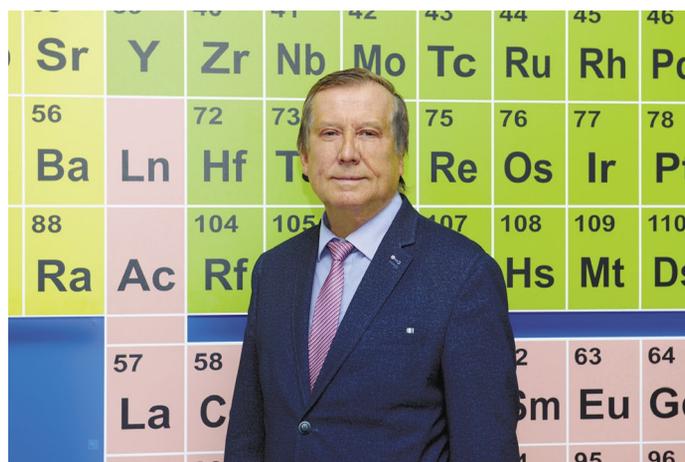
После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

В статье кратко описано становление основных научных направлений, развитых выдающимся ученым — специалистом в области координационной химии, химии кластеров, супрамолекулярной химии и химии металл-органических координационных полимеров, членом-корреспондентом Российской академии наук Владимиром Петровичем Фединым.

Ключевые слова: химия кластеров, супрамолекулярная химия, металл-органические координационные полимеры

DOI: 10.31857/S0132344X24090017, EDN: LXUZED



Путь в науку Владимира Петровича Федина начался с первого курса химфака Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ), когда он пришел студентом в Лабораторию металлоорганических соединений кафедры органической химии МГУ, чтобы заниматься научной работой в свободное от учебы время. Темой его кандидатской диссертации, выполненной под научным руководством академика А.Н. Несмеянова, в группе Д.А. Леменовского в той же лаборатории, была химия металлоорганических соединений ниобия. В этой

работе В.П. Федину удалось доказать существование ниобоцена, $(C_5H_5)_2Nb$, неуловимого аналога ферроцена [1]. Для этого пришлось освоить технику работы с крайне неустойчивыми соединениями в высоком вакууме и при низких температурах. Ниобоцен оказался крайне реакционноспособным соединением, которое ведет себя то как свободный радикал, то как карбеноподобная частица, а при комнатной температуре димеризуется необычным образом. При этом возникает соединение со связью ниобий–ниобий (схема 1).

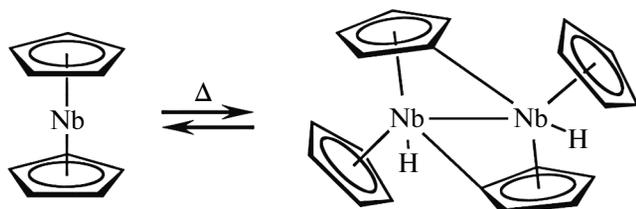


Схема 1

После защиты кандидатской диссертации в 1980 г. последовало короткое интермеццо — работа в аналитической лаборатории Института биохимии и физиологии микроорганизмов в г. Пушкино. Уже в конце 1981 г. по приглашению тогдашнего директора Института неорганической химии (ИНХ) СО РАН С.П. Губина В.П. Федин переезжает в Новосибирск в качестве м.н.с. Лаборатории химии кластерных соединений, которую тогда возглавлял С.П. Губин, а позднее — В.Е. Федоров. С этого времени вся научная жизнь В.П. Фебина тесно связана с Институтом неорганической химии.

Еще во время работы над кандидатской диссертацией, заинтересовавшись соединениями со связями металл–металл, в ИНХ СО РАН В.П. Федин активно включается в работы по новой тематике — химии кластерных соединений. Объектами его научного поиска становятся галогенидные, халькогенидные и халькогалогенидные кластеры ранних переходных металлов — ниобия, молибдена, вольфрама и рения. Первая запись в лабораторном журнале в ИНХ описывает неудачную попытку провести реакцию треугольного кластера Nb_3Vr_8 с анилином. Дело в том, что эти кластерные объекты оказались, почти в прямом смысле, "крепкими орешками", из-за особенностей их кристаллических структур: они представляли собой очень прочные неорганические координационные полимеры, в которых кластерные ядра связаны между собой галогенидными или халькогенидными мостиками. Прорыв в этой области наступил во второй половине 1980-х гг., когда В.П. Фединым были разработаны оригинальные методы "вырезания" молекулярных кластерных комплексов из таких полимеров и их перевода в раствор. Для этого он использовал разные нетрадиционные подходы: реакции в расплаве лиганда, механохимические реакции между твердыми реагентами в вибрационной мельнице и даже радиолиз. А в растворе с помощью филигранных манипуляций, скорее напоминающих органическую,

чем традиционную неорганическую химию, были изучены особенности их реакционной способности. В эту область В.П. Федин привнес много оригинального и даже изящного, например, использование стабильных изотопов тяжелых элементов для отслеживания маршрутов химических превращений [2]. Уже в это время научные доклады молодого научного сотрудника занимают призовые места на институтских конкурсах, и в 1985 г. фотография м.н.с. В.П. Фебина помещается на Доску почета ИНХ.

Обобщением исследований в указанной области стала защита в 1994 г. докторской диссертации на тему "Синтез, строение и химические свойства тио- и селенокомплексов молибдена и вольфрама". Ученики В.П. Фебина — О.А. Герасько, Ю.В. Миронов, М.Н. Соколов — сделали свои первые шаги в науке и защитили кандидатские диссертации под его руководством, работая в этой сложной, но плодотворной и интересной области. После защиты докторской диссертации В.П. Федин продолжает работать в области кластерных соединений, в том числе в зарубежных лабораториях профессоров А. Мюллера (ФРГ, стипендия Фонда Гумбольдта), Дж. Сайкса (Великобритания), Т. Саито (Япония, стипендия Японского общества содействия науке). Показательно, что в непростые 1990-е гг. именно кластерная тематика, которую некоторые авторитетные (тогда) сотрудники ИНХ поначалу рассматривали как чужеродную и чуть ли не "еретическую", оказалась очень востребованной нашими зарубежными коллегами и даже "грантопривлекающей". Напротив, некоторые другие тематики ИНХ, к сожалению, не пережили это время, в том числе из-за пресловутого "человеческого фактора". А в том, что кластерная тематика до сих пор является одной из визитных карточек ИНХ, безусловно, есть большая заслуга В.П. Фебина. За цикл фундаментальных исследований "Химия кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения" научный коллектив сотрудников ИНХ в составе В.Е. Федорова, В.П. Фебина и Ю.В. Миронова в 2015 г. удостоился Премии РАН им. Л.А. Чугаева "за выдающиеся работы в области химии комплексных соединений".

Показательно, что В.П. Федин никогда не замыкался лишь на получении и изучении новых кластерных комплексов. Еще до того, как понятия "аддитивные" и "нанотехнологии" вошли в привычный обиход, он увлекся концепцией дизайна крупных химических структур, соче-

тая полиядерные кластеры и комплексы в качестве строительных блоков — практически как при строительстве зданий из готовых кирпичей. Удалось не только впервые "поженить" классические кластеры и полиядерные оксометаллатные комплексы [3], но и построить нанометровые аддукты, состоящие из нескольких кластерных и полиоксометаллатных субъединиц, содержащих более 50 атомов металлов (рис. 1) [4, 5].

Предельным развитием такой концепции является конструирование координационных полимеров — непрерывных кристаллических архитектур, построенных на основе кластерных строительных блоков. Так, соединяя халькоцианидные кластеры вольфрама через катионы переходных металлов в трех направлениях, удалось получить каркасные структуры с кубической топологией и чрезвычайно рыхлой упаковкой (рис. 2) [6,7]. Размер поло-

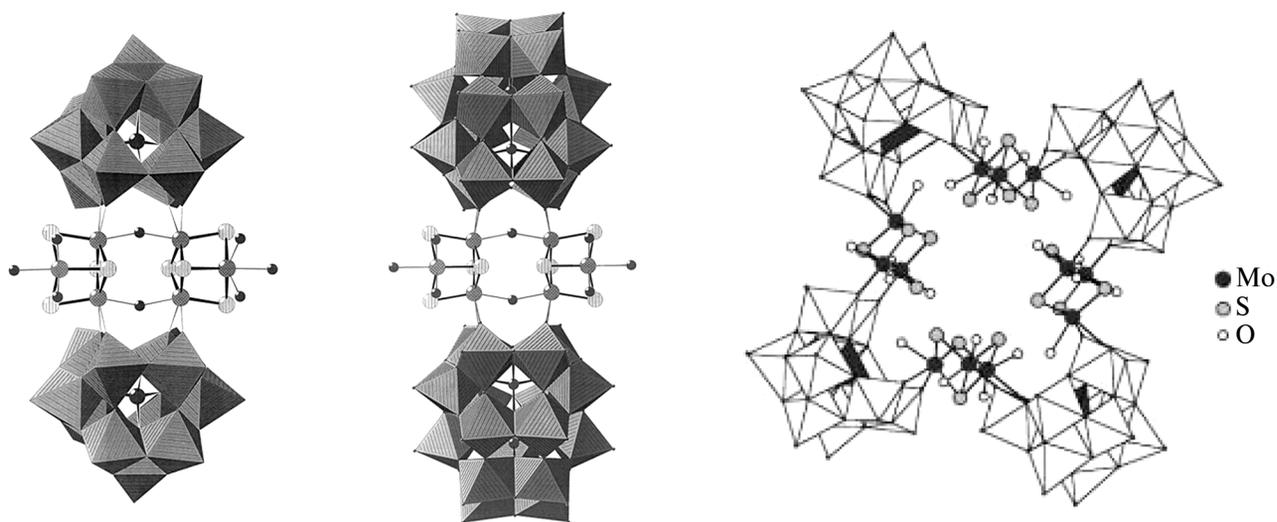


Рис. 1. Кристаллические структуры аддуктов $\{[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2]\}^{10-}$ (слева), $\{[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2]\}^{14-}$ (в центре) и $\{[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_5]_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]_4\}^{16-}$ (справа).

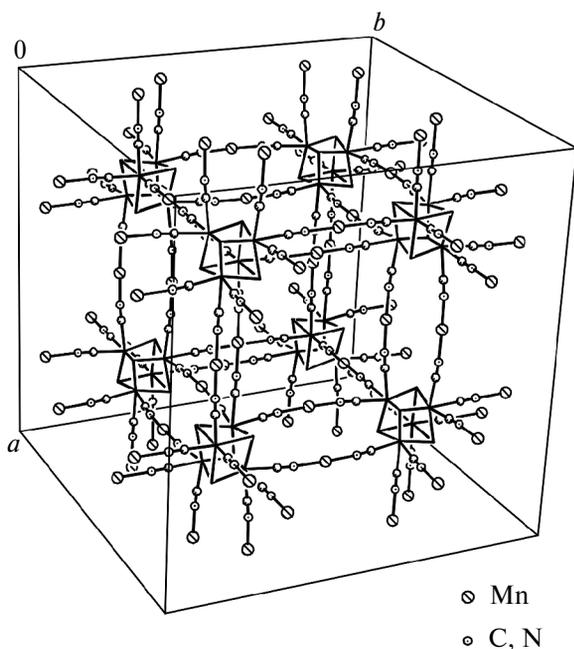


Рис. 2. Вид пористого координационного каркаса, построенного с помощью халькоцианидных кластеров $[\text{W}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Te}$; кластерные фрагменты показаны в виде кубов).

стей в таких структурах составляет ~ 1 нм, а объемная доля пустот достигает 75% — больше, чем в любом микропористом цеолите!

Владимира Петровича всегда отличал широкий научный кругозор и стремление выйти за рамки одной, пусть даже и интересной, но довольно узкой сферы научной деятельности. Одной из областей, которая неизменно вызывала у него большой интерес, была супрамолекулярная химия, в частности, молекулы с большими внутренними полостями — кавитанды — и их способность включать в эти полости молекулы — "гости" и таким образом влиять на их реакционную способность. Так, в 1998 г. во время краткосрочного визита в лабораторию профессора А. Мюллера в г. Билефельд (ФРГ) В.П. Федин обратил внимание на удивительно красивую и симметричную молекулу — кукурбитурил (рис. 3). Это макроциклическая бочкообразная молекула-кавитанд с двумя порталами, геометрия и полярность которых хорошо соответствовали кластерным аквакомплексам. Сразу родилась оригинальная идея создания

молекулярных контейнеров путем закрытия одного или обоих порталов "бочки" подходящими по размеру "крышками". Уже первые примеры показали образование устойчивых супрамолеку-

лярных ассоциатов за счет образования системы комплиментарных водородных взаимодействий между порталами кукурбитурила и кластерными аквакомплексами (рис. 4) [8].

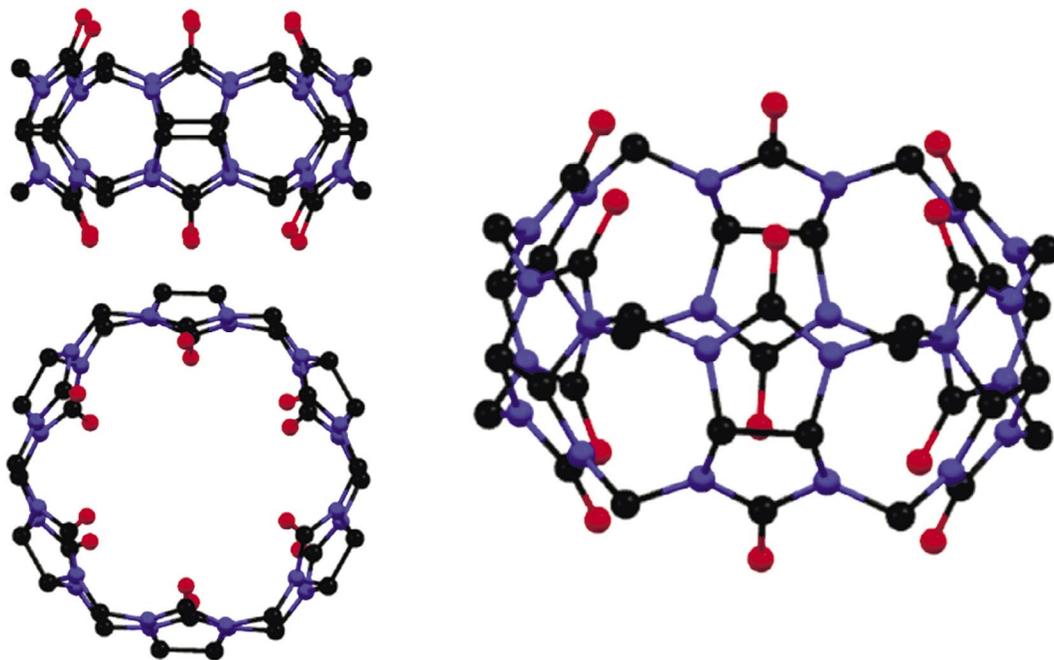


Рис. 3. Молекула кукурбитурила $C_{36}O_{36}N_{24}O_{12}$.

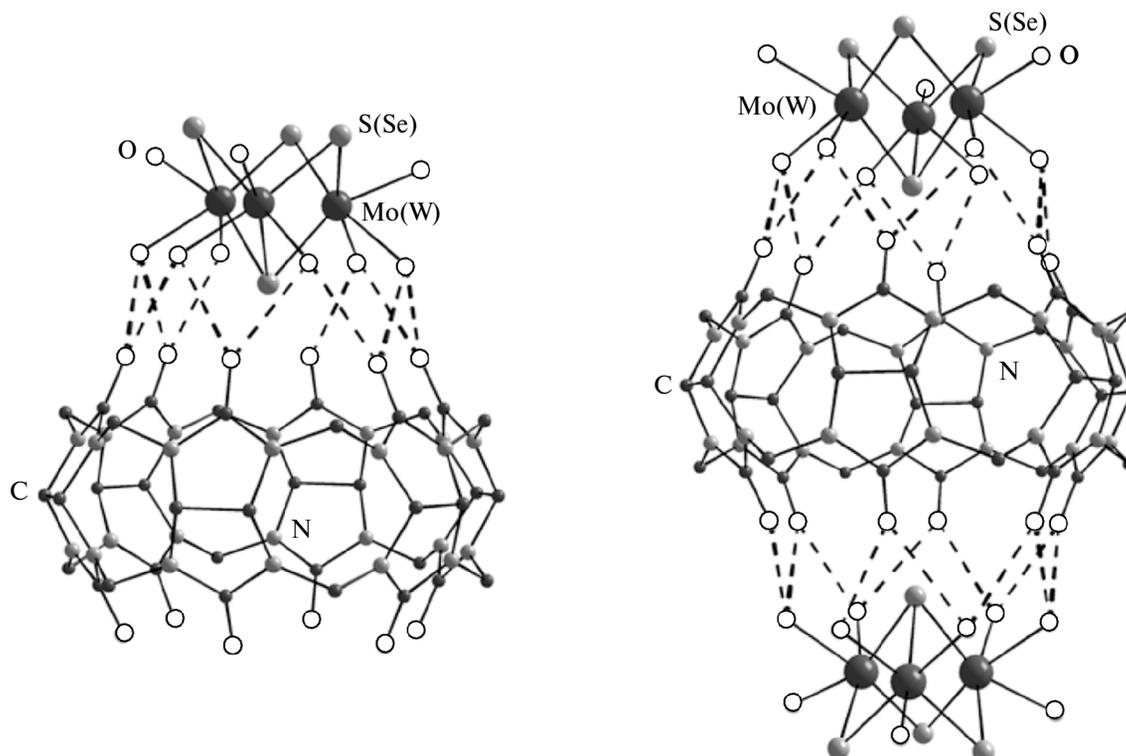


Рис. 4. Супрамолекулярные ассоциаты кукурбитурила с одним (слева) или двумя (справа) кластерными аквакомплексами $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$).

"Элегантная" идея В.П. Фебина вылилась в большой цикл работ на стыке супрамолекулярной и кластерной химии и привела к защите нескольких кандидатских диссертаций следующим поколением его учеников: И.В. Калининой, Д.Н. Дыбцевым, Д.Г. Самсоненко, Е.В. Чубаровой, Т.В. Митькиной, Е.А. Коваленко, и двух докторских — М.Н. Соколовым и О.А. Герасько. Под это многообещающее направление в 2002 г. в ИНХ СО РАН была организована Лаборатория химии кластерных и супрамолекулярных соединений, которую и возглавил Владимир Петрович. Кукурбитурил оказался не только макроциклическим контейнером, но и уникальным лигандом для конструирования крупных супрамолекулярных агрегатов типа "многопалубных сэндвичей" [9], а также для выделения ранее неизвестных полиядерных аквакомплексов из водных растворов даже в малых концентрациях, подобно 32-ядерному комплексу галлия (рис. 5) [10].

Удивительным образом химия супрамолекулярных ассоциатов кукурбитурила с халькогенидными кластерами нашла пересечение с интеркалятами — соединениями включения на основе слоистых материалов. Дело в том, что в ходе работ были получены две кристаллические структуры, в одной из которых кластерные фрагменты образовали узкий зазор за счет специфических ван-дер-ваальсовых контактов между атомами халькогена. В другом соединении между этими контактами оказался атом ртути, что

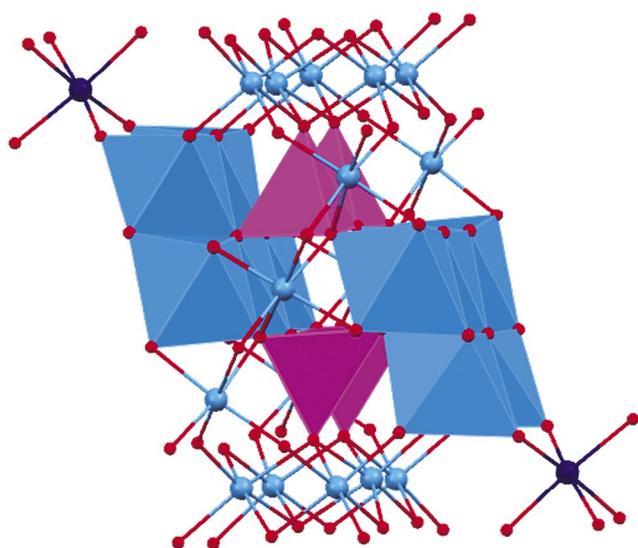


Рис. 5. 32-ядерный аквакомплекс Ga(III), выделенный благодаря образованию супрамолекулярного аддукта с кукурбитурилом.

сделало его структурным аналогом интеркалятов слоистых дихалькогенидов ранних переходных металлов (рис. 6) [11]. Высокой оценкой несомненных научных заслуг В.П. Фебина в химии кластерных комплексов и супрамолекулярных соединений стало его избрание членом-корреспондентом РАН в 2011 году.

На рубеже XX–XXI вв. В.П. Фебин одним из первых (если не первый!) в России заинтересовался металл-органическими координационными полимерами (МОКП), работы зарубежных коллег по синтезу которых стали появляться в ведущих научных журналах с конца 1990-х годов. На лабораторных литературных семинарах Владимир Петрович начал обращать внимание на работы групп О. Яги, С. Китагавы по синтезу МОКП, которые поражали воображение большими полостями и рекордными адсорбционными характеристиками [12, 13]. Одним из первых объектов, выбранных для изучения, был мезопористый терефталат хрома (III), из-за огромных внутренних полостей обладающий способностью включать наноразмерные объекты типа кластеров и полиоксометаллатов, обладающих каталитической активностью [14]. Одновременно с этим стали активно изучаться пористые металл-органические координационные полимеры, обладающие хиральностью (гомохиральные МОКП) (рис. 7) [15]. Это были пионерские работы, целью которых было создание хиральных сорбентов (хиральность появляется за счет использования легкодоступных и дешевых природных энантиоцистых веществ) для препаративного разделения смесей энантиомеров [16, 17]. Эти, а также другие исследования были обобщены в кандидатских диссертациях К.А. Коваленко, М.П. Юткина, С.А. Сапченко, а также в докторской диссертации Д.Н. Дыбцева.

Признанием лидирующих позиций школы В.П. Фебина в области химии МОКП явилось создание в ИНХ СО РАН в 2014 г. тематической лаборатории в рамках престижной программы мегагрантов с участием приглашенного ученого — профессора Мартина Шредера из Великобритании, специалиста мирового уровня, стоявшего у истоков химии МОКП [18]. Профессор М. Шредер с большим энтузиазмом участвовал в работе лаборатории и сотрудничал с В.П. Фебиным в рамках мегагранта. Молодые аспиранты лаборатории С.Б. Алиев, А.А. Сапьяник, А.М. Чеплакова впоследствии образовали уже четвертую волну воспитанников В.П. Фебина, успешно защитивших кандидатские диссер-

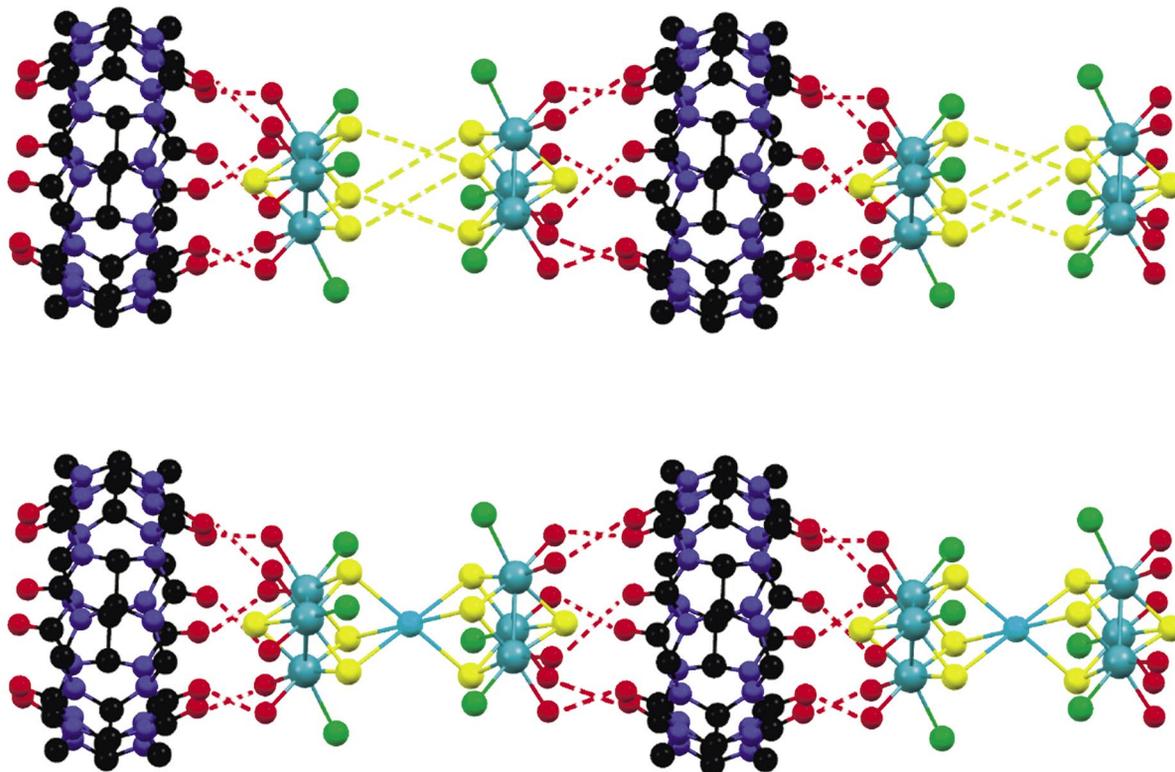


Рис. 6. Образование аналогов слоистых дихалькогенидных материалов (сверху) и интеркалятов с атомом ртути (внизу) на основе супрамолекулярных цепочек кукурбитурила и халькогенидных кластерных комплексов.

тации под его руководством. В 2016 г. основная команда мегагранта вместе с частью Лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений была преобразована в новую структурную единицу ИНХ СО РАН — Лабораторию металл-органических координационных поли-

меров, которую В.П. Федин возглавляет и по сей день. В этой лаборатории им был сформирован мощный и успешный коллектив, включающий большое число молодых исследователей, которые активно работают в области МОКП и ведут исследования широким фронтом — как

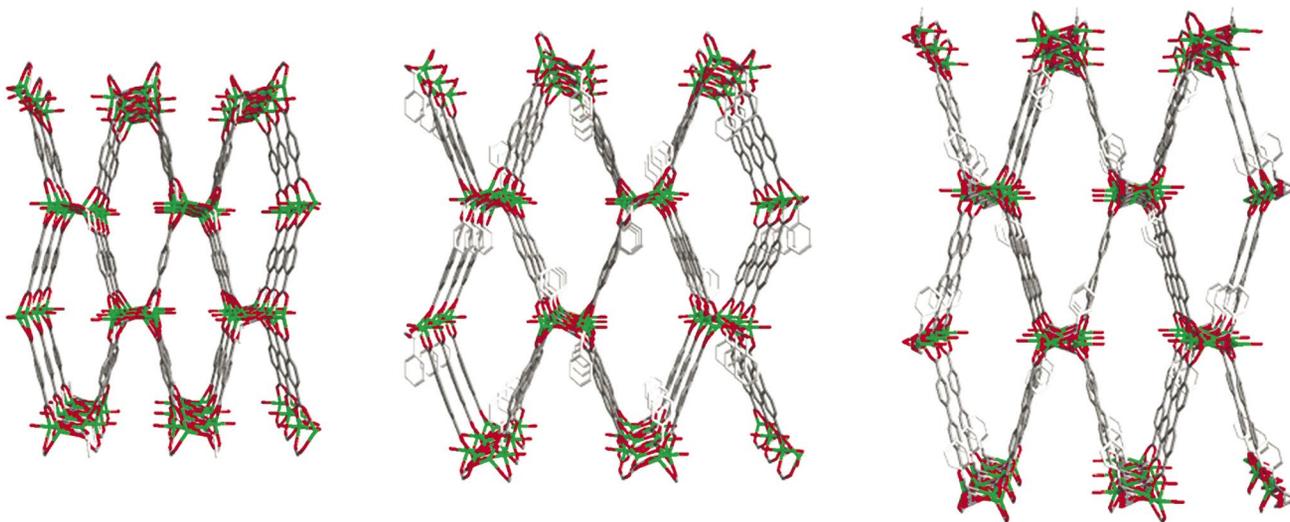


Рис. 7. Гомохиральные пористые МОКП с модулируемым размером полостей и структурой хиральных центров.

в фундаментальном плане [19–22], так и нацеленные на практическое применение МОКП (рис. 8) [23–28].

Без сомнения, В.П. Федин является ведущим специалистом в этой области химии в России и одной из ключевых фигур на мировом уровне, о чем свидетельствует высочайший уровень научных журналов и цитируемость его публикаций. Международный авторитет В.П. Фебина подтверждается плодотворным сотрудничеством с учеными из КНР [29], а также недавней защитой китайским аспирантом Юй Сяолинем кандидатской диссертации под его руководством. При этом ни химия, ни жизнь не стоят на месте, и с учетом огромной эрудиции, обширных научных интересов и редкого умения ощущать "дух времени" в науке нельзя поручиться, что за химией МОКП в жизни юбиляра не последует какой-нибудь новый, не менее плодотворный этап в его многогранной научной деятельности.

Научную карьеру В.П. Фебина невозможно отделить от преподавательской деятельности и от подготовки кадров высшей квалификации. Из научной школы Владимира Петровича, счет которой идет на десятки, вышли доктора и кандидаты наук; некоторые из них сейчас сами возглавляют лаборатории и развивают свои оригинальные научные направления. Преподавательская деятельность В.П. Фебина тесно связана с Новосибирским государственным университетом (НГУ), где он на протяжении уже почти двух десятилетий читает лекции по неорганической химии. В качестве заведующего кафедрой неорганической химии НГУ он много делает для того, чтобы избежать застоя в наборе и со-

держании предлагаемых курсов и для того, чтобы студенты получали актуальную информацию в области неорганической химии и смежных научных областях. В.П. Федин был инициатором введения в учебный процесс НГУ координационной химии как самостоятельной дисциплины в качестве общего курса для всех студентов-химиков.

С 2005 по 2019 г. В.П. Федин являлся директором ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН и успешно сочетал плодотворную научную деятельность с неослабными усилиями по развитию Института и по его превращению в один из ведущих центров химической науки в Российской Федерации. Для этого была проделана поистине титаническая работа по развитию кадрового потенциала путем привлечения и закрепления талантливой молодежи, развития международного сотрудничества, обновления и расширения приборной базы, повышения качества научных исследований, в том числе качества и количества научных публикаций. Будучи при необходимости жестким и требовательным администратором, В.П. Федин добился того, чтобы службы Института перестали быть "государством в государстве", а действительно помогали научным сотрудникам в решении финансовых, юридических и других вопросов. Отлаженный административный механизм позволил заведующим лабораториями сосредоточиться на решении научных проблем, сведя к минимуму бюрократическую нагрузку на научные подразделения. Вклад В.П. Фебина в развитие и организацию химической науки в России был отмечен присуждением ему в 2023 г. почетного звания "Заслуженный деятель науки Российской Федерации".

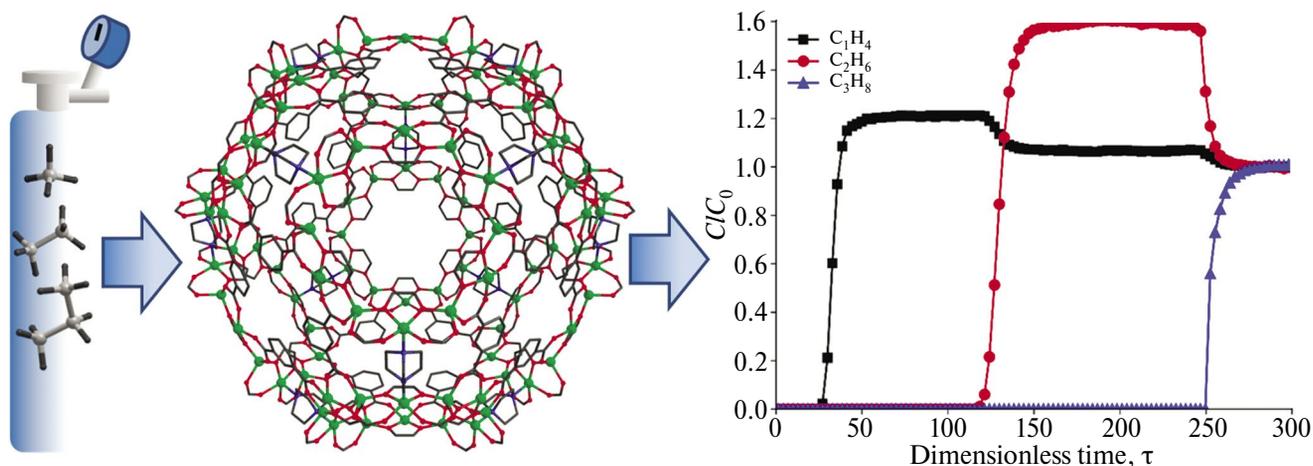


Рис. 8. Разделение компонентов природного газа (метан, этан, пропан) на мезопористом металл-органическом координационном полимере серии НИС-20.

В личном плане для нас В.П. Федин был и остается Учителем с большой буквы, оказавшим огромное влияние на наше становление как ученых. В связи с 70-летием желаем вам, дорогой Владимир Петрович, активного творческого долголетия на благо российской и мировой химической науки!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lemenovskii D.A., Fedin V.P.* // *J. Organometal. Chem.* 1977. V. 132. P. 11
2. *Müller A., Fedin V., Hegetschweiler K., Amrein W.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992. N. 24. P. 1795–1796.
3. *Sokolov N.M., Kalinina I.V., Peresyphkina E.V. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 1465–1468.
4. *Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al.* // *Chem. Commun.* 1999. P. 1189–1190.
5. *Изарова Н.В., Соколов М.Н., Кадо Э. и др.* // *Изв. АН, Сер. Хим.* 2004. № 7. С. 1445–1448.
6. *Fedin V.P., Virovets A.V., Kalinina I.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. P. 2341–2343.
7. *Федин В.П., Калинина И.В., Вировец А.В. и др.* // *Изв. АН, Сер. Хим.* 2001, № 9, С. 1451–1454.
8. *Соколов М.Н., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.* // *Изв. АН, Сер. Хим.* 2003. № 5. С. 987–1004.
9. *Samsonenko D.G., Lipkowksi J., Gerasko O.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. P. 2380–2388.
10. *Gerasko O.A., Mainicheva E.A., Naumov D.Yu. et al.* // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 4133–4135.
11. *Sokolov M.N., Virovets A.V., Dybtsev D.N. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 1659–1661.
12. *Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. et al.* // *Science.* 2002. V. 295, P. 469–472.
13. *Noro S., Kitagawa S., Kondo M. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39 P. 2081–2084.
14. *Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al.* // *Science.* 2005. V. 309. P. 2040–2042.
15. *Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.* // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. С. 1061–1086.
16. *Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 916–920.
17. *Nuzhdin A.L., Dybtsev D.N., Bryliakov K.P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 12958–12959.
18. *Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 1999. V. 183. P. 117–138.
19. *Dybtsev D.N., Sapiyanik A.A., Fedin V.P.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 321–331.
20. *Sapiyanik A.A., Fedin V.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 443–457.
21. *Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 557–573.
22. *Agafonov M.A., Alexandrov V.E., Artyukhova N.A. et al.* // *J. Struc. Chem.* 2022. V. 63. P. 671–843.
23. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 17260–17269.
24. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 20249–20710.
25. *Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. P. 202306680.
26. *Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 452. P. 131289.
27. *Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al.* // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 453. P. 139642.
28. *Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al.* // *Adv. Mater.* 2024. V. 36. P. 2311939.
29. *Gao E., Wu S., Wang J. et al.* // *Adv. Opt. Mater.* 2020. V. 8. P. 1901659.

Development of the Cluster Chemistry, Supramolecular Chemistry and Chemistry of Metal-Organic Frameworks by Professor Vladimir P. Fedin and His School

M. N. Sokolov^{a, *} and D. N. Dybtsev^{a, **}

^a *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

**e-mail: caesar@niic.nsc.ru*

***e-mail: dan@niic.nsc.ru*

The article briefly summarizes the main scientific directions contributed to and developed by the outstanding scientist—a leader in the field of coordination chemistry, cluster chemistry, supramolecular chemistry and chemistry of metal-organic coordination polymers, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Vladimir Petrovich Fedin.

Keywords: cluster chemistry, supramolecular chemistry, metal-organic coordination polymers

REFERENCES

1. *Lemenovskii D.A., Fedin V.P.* // J. Organometal. Chem. 1977. V. 132. P. 11.
2. *Müller A., Fedin V., Hegetschweiler K., Amrein W.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. № 24. P. 1795.
3. *Sokolov N.M., Kalinina I.V., Peresyphkina E.V. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1465.
4. *Müller A., Fedin V.P., Kuhlmann C. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 1189.
5. *Izarova N.V., Sokolov M.N., Kado E. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 7. P. 1503.
6. *Fedin V.P., Virovets A.V., Kalinina I.V. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2000. P. 2341.
7. *Fedin V.P., Kalinina I.V., Virovets A.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2001. V. 50. № 9. P. 1525.
8. *Sokolov M.N., Dybtsev D.N., Fedin V.P.* // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 5. P. 1041.
9. *Samsonenko D.G., Lipkowksi J., Gerasko O.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. P. 2380.
10. *Gerasko O.A., Mainicheva E.A., Naumov D.Yu. et al.* // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 4133.
11. *Sokolov M.N., Virovets A.V., Dybtsev D.N. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2000. V. 39. P. 1659.
12. *Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. et al.* // Science. 2002. V. 295, P. 469.
13. *Noro S., Kitagawa S., Kondo M. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2000. V. 39 P. 2081.
14. *Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C. et al.* // Science. 2005. V. 309. P. 2040.
15. *Yutkin, M.P., Dybtsev, D.N., and Fedin, V.P.* // Usp. Khim. 2011. V. 80. P. 1061.
16. *Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2006. V. 45. P. 916.
17. *Nuzhdin A.L., Dybtsev D.N., Bryliakov K.P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 12958.
18. *Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P. et al.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 183. P. 117.
19. *Dybtsev D.N., Sapiyanik A.A., Fedin V.P.* // Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 321.
20. *Sapiyanik A.A., Fedin V.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 443.
21. *Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 557.
22. *Agafonov M.A., Alexandrov V.E., Artyukhova N.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.
23. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatorovskii P.V. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
24. *Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al.* // Angew. Chem., Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20249.
25. *Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. P. 202306680.
26. *Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. et al.* // J. Hazard. Mater. 2023. V. 452. P. 131289.
27. *Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al.* // Chem. Eng. J. 2023. V. 453. P. 139642.
28. *Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al.* // Adv. Mater. 2024. V. 36. P. 2311939.
29. *Gao E., Wu S., Wang J. et al.* // Adv. Opt. Mater. 2020. V. 8. P. 1901659.

Авторы поздравляют
проф. В.П. Федина с 70-летием

УДК 548.3:(546.47/.49)

3,6-ДИПИРИДИЛ-1,2,4,5-ТЕТРАЗИН В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЦИНКА И КАДМИЯ С ЛИГАНДАМИ АНИЛАТНОГО ТИПА

© 2024 г. О. Ю. Трофимова^{1,*}, Д. С. Колеватов¹, Н. О. Дружков¹, А. В. Малеева¹,
И. А. Якушев², П. В. Дороватовский³, А. В. Пискунов¹

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 06.06.2024 г.

Методом двуступенчатого синтеза получены новые гетеролептические металл-органические координационные полимеры (МОКП) цинка (3D-МОКП) и кадмия (2D-МОКП) состава: $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})] \cdot 2\text{DMF}$ (I) и $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ (II), где pQ — дианион 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-пара-бензохинона, DPT — 3,6-ди(пиридин-4-ил)-1,2,4,5-тетразин, DMF — N,N-диметилформамид. Структура соединений изучена методом РСА (CCDC № 2332754 (I), 2332755 (II)). Термическая стабильность МОКП изучена термогравиметрическим анализом.

Ключевые слова: анилатный лиганд, металл-органические координационные полимеры, редокс-активный лиганд, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24090023, **EDN:** LXRVWE

Металл-органические координационные полимеры являются объектами интенсивного изучения в последние несколько десятилетий (МОКП) [1–4]. С каждым годом количество полученных МОКП увеличивается на десятки тысяч. Высокий интерес к данной тематике обусловлен перспективами широкого применения МОКП в качестве различного рода функциональных материалов [5–9]. В частности, сами координационные полимеры и композиты на их основе могут быть использованы в качестве различного рода сорбентов [6, 10–13], гетерогенных катализаторов и фотокатализаторов [13–16], электрохимических или фотофизических сенсоров [7, 17–19], люминесцентных [20–23], электропроводных [24–26] и магнитных материалов [4, 27–31]. Природа ионов металлов и органических лигандов, участвующих в построении координационных полимеров, оказывает непосредственное влияние на структуру, топологию и свойства получаемых производных. В связи

с этим перспективным направлением развития химии МОКП является создание и изучение свойств соединений, содержащих два и более лигандов различных типов в составе одного производного.

Редокс-активные координационные полимеры вынесены в отдельный подкласс МОКП [24, 32]. Одними из популярных лигандов, применяемых для создания редокс-активных систем, являются лиганды анилатного типа — производные 2,5-дигидрокси-*пара*-бензохинона с различными заместителями в положениях 3 и 6 хинонового фрагмента [3, 33, 34]. Применение 2,5-дигидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона (H_2pQ) (схема 1) для построения координационных полимеров началось несколько лет назад [35–40], ранее на его основе были получены моноядерные производные трифенилсурьмы(V) [41] и биядерные комплексы олова, никеля, железа и кобальта [42–44]. Отличитель-

ной особенностью этого лиганда является наличие стерически затрудненной алкильной группы в положениях 3 и 6 кольца, что позволяет не только получать каркасные соединения новых топологий, но и стабилизировать продукты его окислительно-восстановительных превращений [45]. В качестве дополнительного N-донорного органического линкера в синтезе гетеролептических МОКП цинка и кадмия в настоящей работе был выбран 3,6-ди(пиридин-4-ил)-1,2,4,5-тетразин (DPT) (схема 1).

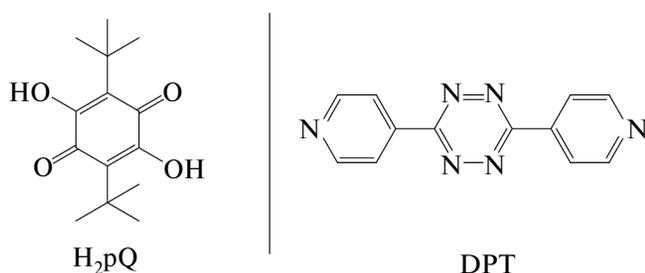


Схема 1. Органические лиганды, использованные для синтеза МОКП цинка и кадмия.

3,6-Ди(пиридин-4-ил)-1,2,4,5-тетразин является популярным редокс-активным лигандом в синтезе МОКП цинка и кадмия. На его основе получены как гомолептические координационные полимеры [46, 47], так и гетеролептические производные [48, 49], содержащие различные дикарбоксилатные линкеры в составе мономерного звена. Смешаннолигандные производные цинка и кадмия демонстрируют отличные сорбционные [50–55] и люминисцентные [56, 57] свойства, определяемые наличием в их составе DPT. Так, в работе [58] показано увеличение сорбционных свойств каркасного МОКП цинка на основе редокс-активного DPT и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты при его восстановлении нафтаденидами щелочных металлов. Отметим, что на данный момент в литературе нет данных по синтезу и изучению свойств гетеролептических МОКП, включающих в состав звена одновременно лиганды тетразинового и анилатного типов.

В настоящей работе сообщается о синтезе и изучении структурных особенностей новых гетеролептических металл-органических координационных полимеров цинка и кадмия на основе анилатных лигандов и 3,6-ди(пиридин-4-ил)-1,2,4,5-тетразина. Получены и охарактеризованы производные состава: $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})] \cdot 2\text{DMF}$ (I) и $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ (II), где pQ — дианион 2,5-ди-

гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинона, DPT — 3,6-дипиридил-1,2,4,5-тетразин, DMF — N,N-диметилформамид.

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. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Tongda TD-3700. Исследование методом термогравиметрического анализа соединений 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, MeOH, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 2,5-Ди-гидрокси-3,6-ди-*трет*-бутил-*пара*-бензохинон (H_2pQ) синтезировали согласно известной методике [42]. Лиганд DPT получали по методике, описанной в работе [59].

Синтез $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})] \cdot 2\text{DMF}$ (I) и $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ (II)

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0119 г, 0.04 ммоль) или $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0123 г, 0.04 ммоль) приводили во взаимодействие с 3,6-дипиридил-1,2,4,5-тетразином (0.0095 г, 0.04 ммоль) при 60°C в 3 мл метанола при постоянном перемешивании. Далее к реакционной смеси добавляли раствор H_2pQ (0.0101 г, 0.04 ммоль) в 3 мл DMF и нагревали в стеклянной вialsе при 50°C в течение 3 сут. Полученные ярко окрашенные розовые кристаллы $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})] \cdot 2\text{DMF}$ (I) и $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ (II) собирали на фильтре Шотта, промывали 2 мл DMF и сушили на воздухе. Структура полученных МОКП исследована методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Фазовая чистота производных подтверждена данными элементного анализа и рентгенофазового анализа. Согласно данным РСА, в порах соединений I и II содержится "гостевой" растворитель, который не покидает поры при высушивании образцов на воздухе.

Выход I 58%; выход II 61%.
Найдено, %: C 55.52; H 5.63; N 15.40;
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_6\text{Zn}$ (I)
вычислено, %: C 55.06; H 5.78; N 16.05.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1682 с, 1609 с_p, 1468 с, 1433 с, 1385 с_p, 1337 с, 1217 с_p, 1202 с_p, 1177 с_p,

1088 ср, 1057 ср, 1018 ср, 991 сл, 972 с, 916 ср, 906 ср, 839 с, 804 сл, 791 сл, 659 с, 607 с, 519 с.

Найдено, %: С 45.90; Н 4.38; N 20.21.

Для $C_{58}H_{64}N_{22}O_{16}Cd_2$

вычислено, %: С 45.89; Н 4.25; N 20.30.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3450 ср. широкая, 1678 с, 1607 с, 1491 с, 1412 с, 1347 с, 1323 с, 1289 с, 1265 ср, 1223 ср, 1209 ср, 1117 ср, 1090 ср, 1057 с, 1032 ср, 1015 ср, 920 с, 906 ср, 887 сл, 864 сл, 845 с, 818 ср, 808 сл, 793 сл, 661 ср, 605 с, 549 сл, 505 сл, 491 сл.

РСА. МОКП I и II проведен на рентгеновском пучке станции "Белок" [60] Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт" (Москва, Россия) при 100 К ($\lambda = 0.74500 \text{ \AA}$). Первичное определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей экспериментальных отражений и учет поправки на поглощение выполнены с использованием программного комплекса XDS [61].

Структуры решены прямыми методами [62] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [63] в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. В уточнении разупорядоченной *трет*-бутильной группы в структуре I использованы ограничения на геометрические (SADI) и тепловые смещения атомов углерода (RIGU, SIMU), а в структуре II для моделирования разупорядочения атомов углерода молекул кристаллизационного DMF также использовано ограничение на изменение тепловых параметров (EADP). Атомы водорода помещены в расчетные положения и уточнены в изотропном приближении в модели "наездника" с $U_{\text{изо}}(H) = 1.5U_{\text{эКВ}}(C)$ для атомов водорода метильных групп и $U_{\text{изо}}(H) = 1.2U_{\text{эКВ}}(C)$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [64]. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения структур приведены в табл. 1, значения избранных длин связей DMF — в табл. 2.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структур I–II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто формула	$C_{32}H_{40}N_8O_6Zn$	$C_{29}H_{32}N_{11}O_7Cd$
Размеры кристалла, мм	$0.340 \times 0.120 \times 0.090$	$0.120 \times 0.060 \times 0.030$
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a , \AA	10.4424(12)	11.4169(13)
b , \AA	23.2270(17)	12.3656(7)
c , \AA	13.9828(13)	13.318(2)
α , град	90	104.989(5)
β , град	94.218(7)	110.630(14)
γ , град	90	107.299(5)
V , \AA^3	3382.3(6)	1534.8(3)
Z	4	2
ρ (выч.), g/cm^3	1.371	0.876
μ , mm^{-1}	0.879	1.642
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$, град	1.785–31.079	1.979–1.106
Число наблюдаемых отражений	34320	32467
Число независимых отражений ($I > 2\sigma(I)$)	9402	8463
R_{int}	0.0458	0.0277
$S(F^2)$	1.039	1.052
R_1/wR_2 ($F^2 > 2\sigma(F^2)$)	0.0486/0.1237	0.0468/0.1273
R_1/wR_2 (по всем отражениям)	0.0849/0.1420	0.0523/0.1323
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, $e/\text{\AA}^3$	0.688/–1.002	1.037/–1.790

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) в комплексах I–II*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I		II	
Zn(1)-O(1)	2.0464(16)	Cd(1)-O(1)	2.397(2)
Zn(1)-O(3)	2.0491(16)	Cd(1)-O(3)	2.608(3)
Zn(1)-O(2A)	2.0747(15)	Cd(1)-O(4)	2.289(2)
Zn(1)-O(4B)	2.0946(15)	Cd(1)-O(5A)	2.289(2)
Zn(1)-N(1)	2.1478(18)	Cd(1)-N(2)	2.317(3)
Zn(1)-N(6C)	2.169(2)	Cd(1)-N(7B)	2.337(3)
O(1)-C(1)	1.269(3)	Cd(1)-N(8)	2.472(3)
O(2A)-C(3A)	1.253(3)	O(4)-C(1)	1.258(3)
O(3)-C(8)	1.266(3)	O(5A)-C(3A)	1.271(3)
O(4B)-C(10B)	1.256(3)	C(1)-C(2)	1.413(4)
C(1)-C(2)	1.387(3)	C(1)-C(3A)	1.544(4)
C(1)-C(3A)	1.556(3)	C(2)-C(3)	1.402(4)
C(2)-C(3)	1.411(3)		
C(8)-C(9)	1.389(3)		
C(8)-C(10B)	1.553(3)		
C(9)-C(10)	1.408(3)		

*Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов:

(A) $-x + 2, -y + 1, -z$; (B) $-x + 2, -y + 1, -z + 1$; (C) $x + 1, -y + 3/2, z - 1/2$ (I).

(A) $-x, -y + 1, -z + 2$; (B) $x, y + 1, z + 1$ (II).

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2332754 (I), 2332755 (II) и доступны по адресу: ccdc.cam.ac.uk/structures).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом двуступенчатого термального синтеза получены два новых гетеролептических металл-органических координационных полимера цинка и кадмия состава: $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})] \cdot 2\text{DMF}$ (I) и $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ (II) (схема 2). На первой стадии синтеза в среде метанола происходит координация нейтральных N-донорных лигандов на ион металла. Далее в реакционную смесь вводится растворенный в среде DMF анилатный лиганд H_2pQ . Нагревание полученной реакционной смеси в стеклянной виае проводили при 50°C в течение 3 суток.

Гетеролептические производные цинка и кадмия выделены из реакционной смеси в виде ярко-розовых кристаллов. Структура полученных соединений определена методом РСА монокри-

сталлических образцов. Фазовая чистота подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализов.

МОКП I и II, полученные по одинаковой методике, существенно различаются как по составу, так и по топологии построения МОКП. Если в случае производного цинка происходит полное замещение нитрат-ионов дианионами ди-гидрокси-*пара*-хинона, то при образовании координационного полимера кадмия вытесняется лишь один из двух неорганических анионов. Молекулярное строение звеньев МОКП I и II представлено на рис. 1 и 2. Согласно данным РСА-анализа, соединение I кристаллизуется в моноклинной группе симметрии $P2_1/c$ и является каркасным производным с топологией решетки — dia. МОКП II кристаллизуется в триклинной группе симметрии $P\bar{1}$ и представляет собой сетчатый полимер с топологией сети — sql. Анализ топологии полученных МОКП произведен с использованием программного обеспечения (www.topcryst.com), разработанного группой под руководством В.А. Блатова [65–67].

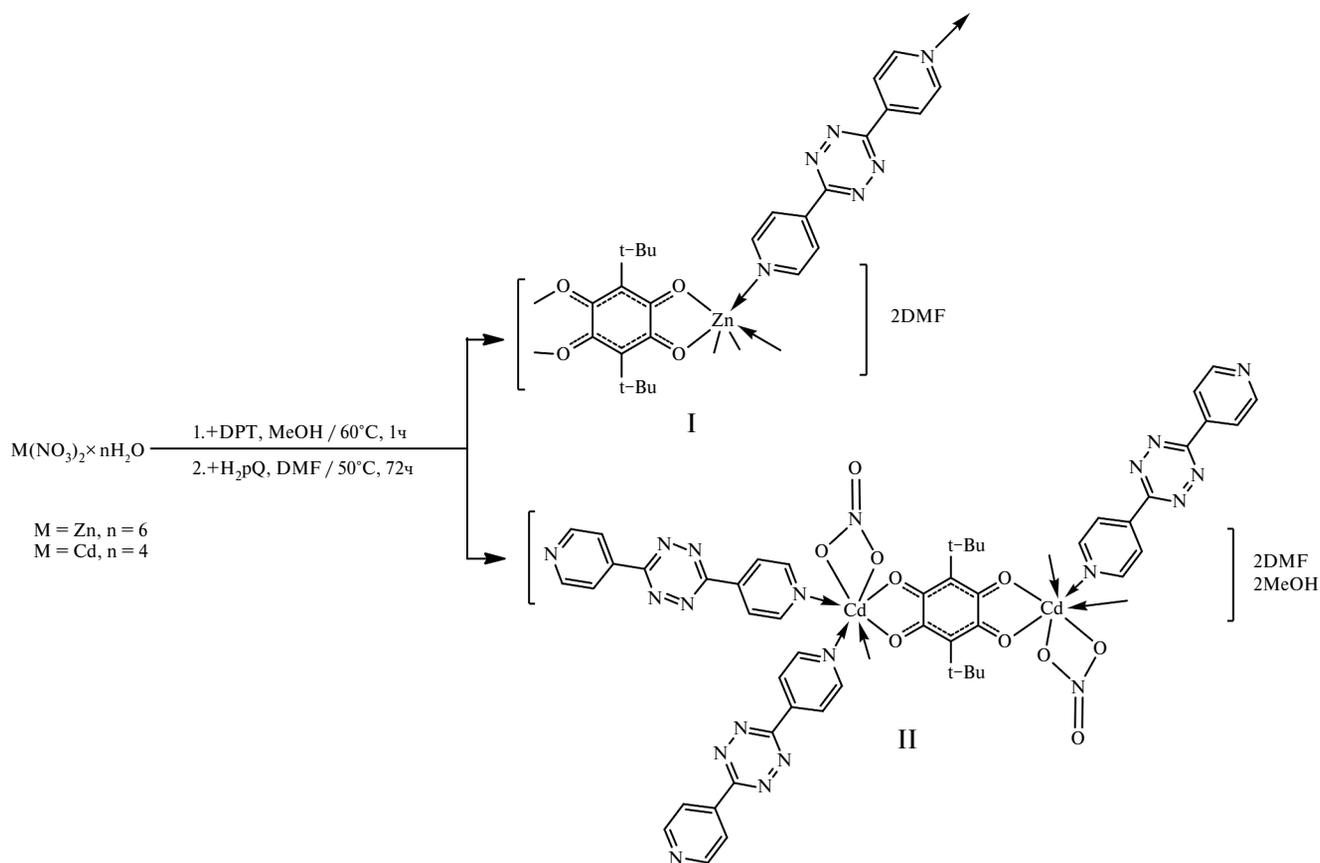


Схема 2. Синтез гетеролептических МОКП I и II.

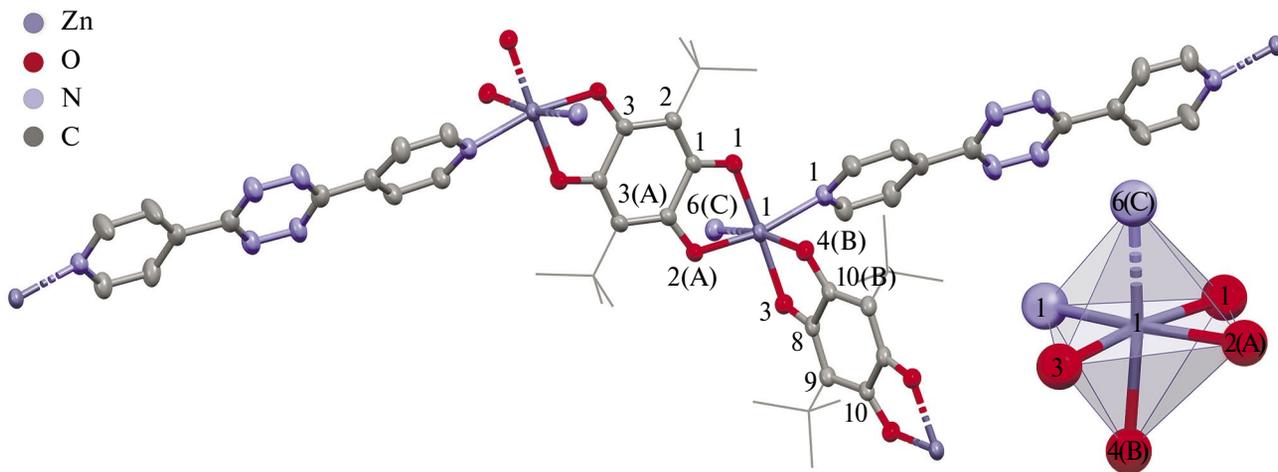


Рис. 1. Молекулярное строение звена и полимер МОКП I. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и "гостевые" молекулы DMF не изображены.

Цинк в $[Zn(pQ)(DPT)] \cdot 2DMF$ имеет шестикординационное октаэдрическое окружение, образованное четырьмя атомами кислорода двух анилатных лигандов и двумя атомами азо-

та двух тетразиновых линкеров (рис. 1). Кадмий в $[Cd_2(NO_3)_2(pQ)(DPT)_3] \cdot 2DMF \cdot 2MeOH$ имеет координационное число, равное семи (рис. 2). Элементарное звено формируется путем связы-

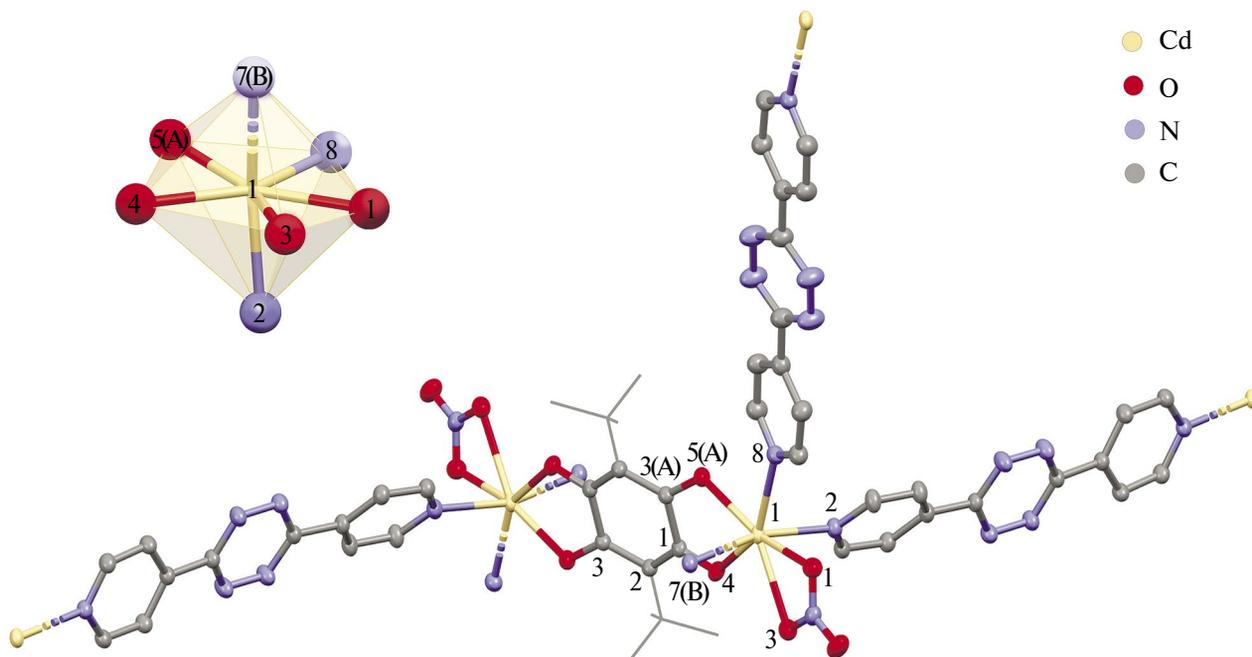


Рис. 2. Молекулярное строение звена и полиэдр МОКП II. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода и "гостевые" молекулы DMF и MeOH не изображены.

вания двух катионов кадмия депротонированным мостиковым дигидрокси-*para*-хиноновым лигандом. При этом на атомах металла сохраняется по одной нитратной группе, а дополняют координационную сферу металла три мостиковых бис(пиридил)тетразина. Координация дополнительного нейтрального линкера на ион кадмия хорошо согласуется с увеличением ковалентного радиуса металла в сравнении с цинком ($r(\text{Cd}) = 1.44 \text{ \AA}$, $r(\text{Zn}) = 1.22 \text{ \AA}$ [68]). Координационное окружение кадмия представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, экваториальную плоскость которой формируют кислородные атомы одного анилатного лиганда, два кислорода бидентатно связанного нитрат-аниона и один атом азота тетразинового лиганда. В вершинах пирамиды расположены атомы азота двух других тетразиновых линкеров.

Дианионы дигидрокси-*para*-хинонов pQ^{2-} в МОКП цинка и кадмия состоят из двух делокализованных π -электронных систем, соединенных одиночными связями С–С. Такая делокализация электронной плотности характерна для мостиковой природы связывания анилатных лигандов. Интервал расстояний для одиночных связей С–С в анилатных дианионах для I и II составляет $1.553\text{--}1.556 \text{ \AA}$ (табл. 2). Другие

расстояния С–С шестичленных циклов анилатных линкеров лежат в узком диапазоне $1.387\text{--}1.413 \text{ \AA}$. Межатомные расстояния С–О имеют промежуточные значения между таковыми для двойных и одинарных связей кислород–углерод и находятся в интервале расстояний $1.253\text{--}1.271 \text{ \AA}$. Длины связей Zn–O в I с анилатными лигандами практически выравнены и находятся в интервале $2.04\text{--}2.09 \text{ \AA}$. Длины связей Cd–O в II также выравнены и составляют $2.289(2) \text{ \AA}$. Такое строение координационного узла характерно для большинства МОКП, построенных на основе лигандов анилатного типа и лишь в редких случаях [34, 35] наблюдается хиноидное альтернирование с неравнозначными связями углерод–кислород и металл–кислород.

Координация нейтральных N-донорных лигандов DPT на ион цинка в I характеризуется длинами связей цинк–азот, не превышающими по значению сумму ковалентных радиусов соответствующих элементов (2.24 \AA) [69], что свидетельствует об образовании прочных координационных связей. В производном II наблюдается некоторое различие в длинах связей кадмий–азот. Так, длины связей Cd(1)–N(2) и Cd(1)–N(7B) составляют $2.317(3) \text{ \AA}$ и $2.337(3) \text{ \AA}$ соответственно, а длина связи Cd(1)–N(8) зна-

чительно больше и равна $2.472(3)\text{Å}$. Данное различие наблюдается из-за неравноценного расположения атомов азота в координационной сфере металла, так атомы N(2) и N(7B) занимают апикальные положения в пентагональной бипирамиде вокруг катиона кадмия, а атом N(8) лежит в ее экваториальной плоскости.

МОКП I имеет взаимопроникающий алмазный мотив — dia (рис. 3), т.е. состоит из двух взаимопроникающих каркасов (рис. 3б). Стоит отметить, что формирование взаимопроникающих каркасов происходит из-за наличия больших пустот в решетке, что позволяет второму каркасу "прорасти" сквозь первый. В сформированном кристалле полимера I имеются каналы, заполненные молекулами растворителя, объем которых составляет 27% от объема элементарной кристаллической ячейки. Объем каналов рассчитан с радиусом зонда 1.2Å и шагом 0.7Å . Каналы заняты двумя "гостевыми" молекулами DMF в расчете на ион цинка (рис. 3в).

МОКП II представляет собой слои попарно взаимопроникающих сеток (рис. 4а), при этом вся совокупность переплетающихся сетей остается двухпериодической (рис. 4б). В МОКП II

имеются изолированные поры, заполненные молекулами растворителя, объем которых составляет 20% от объема элементарной кристаллической ячейки. Объем пор рассчитан с радиусом зонда 1.2Å и шагом 0.7Å . Каналы заняты "гостевыми" молекулами DMF и MeOH в расчете на ион кадмия (рис. 4в).

В отличие от описанных ранее [56, 57] карбоксилатных МОКП цинка и кадмия, содержащих DPT-лиганды, полученные в данной работе кристаллические образцы координационных полимеров I и II не проявляют люминесценции.

Термическая стабильность МОКП I и II была изучена методом термогравиметрического анализа. Кривые ТГА обоих образцов представлены на рис. 5. По данным рентгеноструктурного анализа, оба соединения содержат "гостевой" растворитель. Согласно результатам элементного анализа, данный растворитель остается в составе соединений при их высушивании на воздухе, что также подтверждено данными ТГА. Для МОКП I в температурном интервале $60\text{--}175^\circ\text{C}$ потеря массы составляет 11%, что соответствует потере одной гостевой молекулы DMF (73.09 г/моль) в расчете на звено $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})]$.

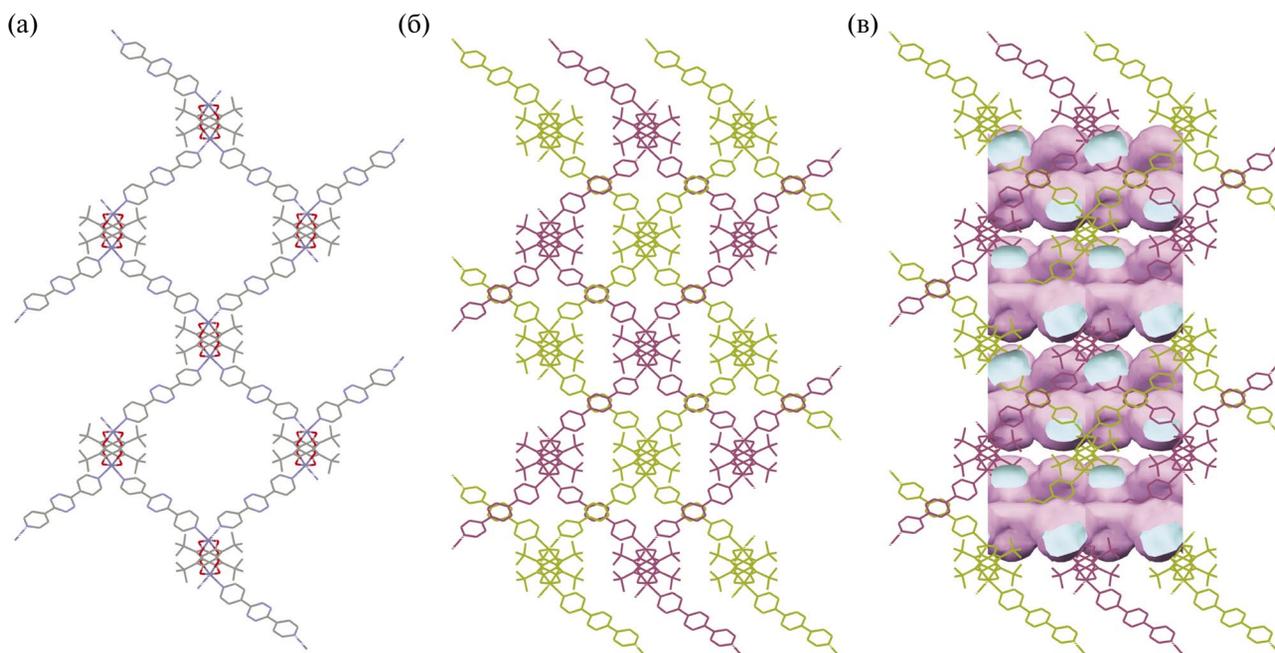


Рис. 3. Вид каркаса МОКП I вдоль вектора (001) (а); расположение взаимопроникающих каркасов МОКП I в кристалле вдоль вектора (001) (б); вид каналов в I вдоль вектора (001) (в). Внешняя сторона каналов — розовая; внутренняя сторона — голубая. "Гостевые" молекулы DMF не изображены.

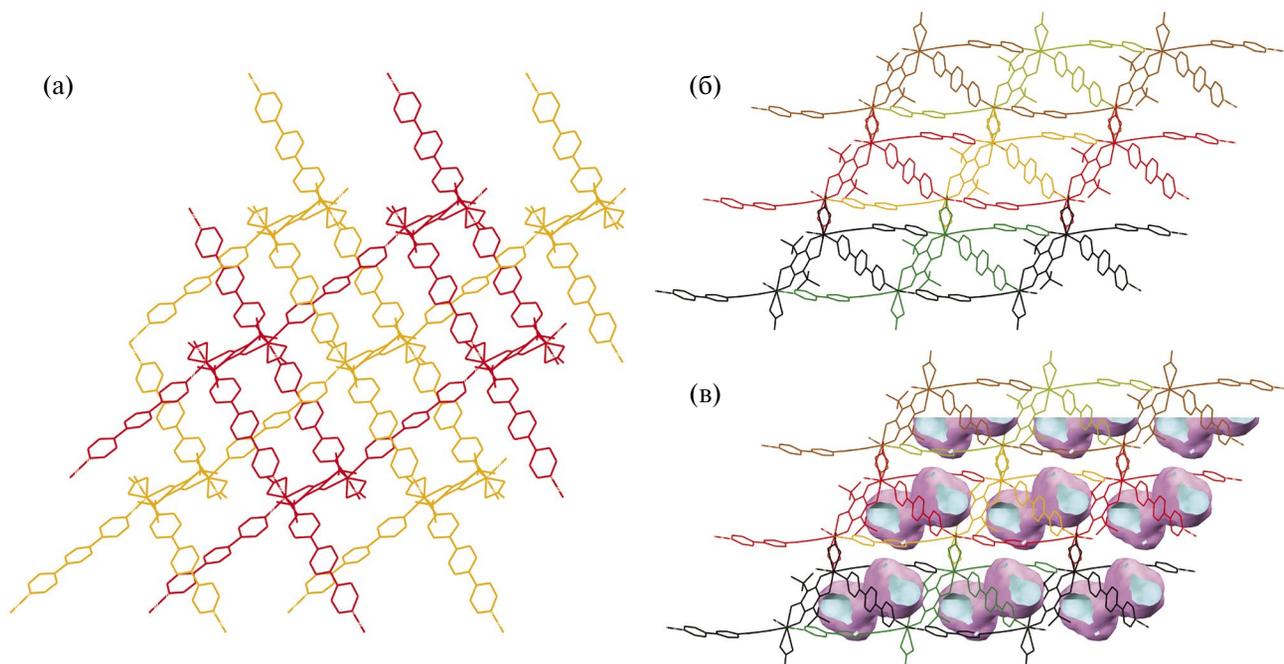


Рис. 4. Вид пары взаимопроникающих сетей МОКП II вдоль вектора (100) (а); слои, образованные попарно взаимопроникающими сетями в кристалле вдоль вектора (010) (б); вид пор в II вдоль вектора (010) (в). Внешняя сторона пор — розовая; внутренняя сторона — голубая. "Гостевые" молекулы DMF и MeOH не изображены.

· 2DMF ($M = 698.09$ г/моль). При дальнейшем нагревании в интервале температур 210–240°C наблюдается следующая ступень потери массы ($\Delta m = 12\%$), отвечающая выходу оставшегося гостевого растворителя (1 молекула DMF) из каналов координационного полимера. Последующее повышение температуры приводит к химической деструкции соединения. Для МОКП II выход всех "гостевых" молекул растворителя — две метанола ($M = 32.04$ г/моль) и две DMF ($M = 73.09$ г/моль), содержащихся в порах производного $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ ($M = 1518.10$ г/моль), происходит в температурном интервале 90–240°C, потеря массы образца при этом составляет 14%. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению полимера. Таким образом, оба координационных полимера обладают системой закрытых пор и каналов, что приводит к высокой температуре освобождения полостей каркасов от "гостевых" растворителей, которое достигается, согласно данным ТГА, только при температуре 240°C при атмосферном давлении.

Таким образом, в ходе выполненной работы впервые получены гетеролептические, содержащие одновременно анилатные и тетразиновые лиганды МОКП цинка и кадмия состава $[\text{Zn}(\text{pQ})(\text{DPT})] \cdot 2\text{DMF}$ (I) и $[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_2(\text{pQ})(\text{DPT})_3] \cdot$

$2\text{DMF} \cdot 2\text{MeOH}$ (II). МОКП I является каркасным производным с топологией решетки — dia, МОКП II — сетчатый полимер с топологией сети sql. Оба производных содержат гостевой растворитель, который занимает свободный объем в кристаллической ячейке производных. По данным ТГА, гостевой растворитель удерживается в закрытых порах МОКП до температуры 240°C.

Изменение массы, %

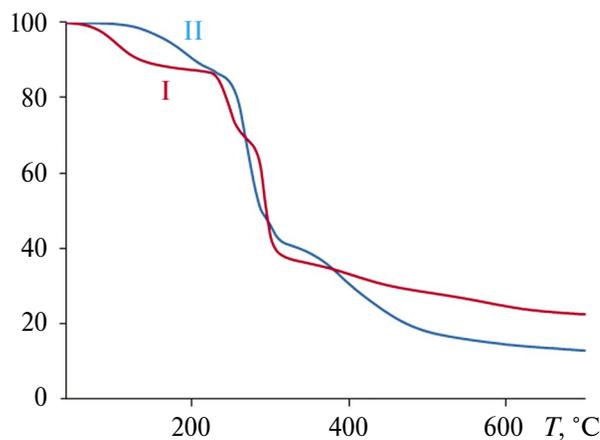


Рис. 5. Термогравиметрические кривые для МОК I (красная линия) и II (синяя линия).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Аналитический центр ИМХ РАН".

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коваленко К.А., Потанов А.С., Федин В.П. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 4. С. RCR5026 (Kovalenko K.A., Potanov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. P. 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 (Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671), https://doi.org/10.26902/JSC_id93211
3. Monni N., Oggianu M., Sahadevan S.A. et al. // Magnetochemistry. 2021. V. 7. P. 109. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7080109>
4. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Magnetochemistry. 2020. V. 6. P. 71. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040071>
5. Liu K.-G., Sharifzadeh Z., Rouhani F. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213827. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213827>
6. Wang C., Liao K. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 56752. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c13408>
7. Fasná F., Sasi S. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 6365. <https://doi.org/doi.org/10.1002/slct.202101533>
8. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В. и др. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 8. С. 895 (Antipin I.S., Burilov 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. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.009>
10. Kingsbury C.J., Abrahams B.F., Auckett J.E. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5222. <https://doi.org/10.1002/chem.201805600>
11. Abrahams B.F., Dharma A.D., Dyett B. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1339. <https://doi.org/10.1039/c5dt04095g>
12. Adil K., Belmabkhout Y., Pillai R.S. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3402. <https://doi.org/10.1039/c7cs00153c>
13. Ezugwu C.I., Liu S., Li C., et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 450. P. 214245. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214245>
14. Hu Z., Zhao D. // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4066. <https://doi.org/10.1039/c6ce02660e>
15. Zhang X., Wang C., Wang L.Y. et al. // Appl Organomet Chem. 2022. V. e6603. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aoc.6603>
16. Artem'ev A.V., Fedin V.P. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2019. V. 55. P. 800. <https://doi.org/10.1134/S1070428019060101>
17. Wang Y., Liu X., Li X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 8030. [10.1021/jacs.9b01270](https://doi.org/10.1021/jacs.9b01270)
18. Chang C.-H., Li A.-C., Popovs I. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23770. <https://doi.org/10.1039/c9ta05244e>
19. Chen H.-J., Chen L.-Q., Lin L.-R. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 6986–6990. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00740>
20. Huangfu M., Wang M., Lin C. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3429. <https://doi.org/10.1039/D0DT04276E>
21. Li P., Zhou Z., Zhao Y.S. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 13678. <https://doi.org/10.1039/d1cc05541k>
22. Gorai T., Schmitt W., Gunnlaugsson T. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 770. <https://doi.org/10.1039/d0dt03684f>
23. Rogovoy M.I., Frolova T.S., Samsonenko D.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 1635. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000109>
24. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571. <https://doi.org/10.1039/c9ta04680a>
25. Wang M., Dong R. and Feng X. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2764. <https://doi.org/10.1039/d0cs01160f>
26. Dong R., Feng X. // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 122. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00912-1>
27. Benmansour S., Gómez-García C.J. // Gen. Chem. 2020. V. 6. P. 190033. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20190033>
28. Espallargas G.M., Coronado E. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533. <https://doi.org/10.1039/c7cs00653e>
29. Gou X., Wu Y., Wang M. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 148. <https://doi.org/10.1039/D3DT02714G>

30. Monni N., Baldoví J.J., García-López V. et al. // *Chemical Science*. 2022. V. 13. P. 7419. <https://doi.org/10.1039/D2SC00769J>
31. Ovcharenko V., Fursova E., Letyagin G. et al. // *CrystEngComm*. 2023. V. 25. P. 6194. <https://doi.org/10.1039/D3CE00912B>
32. Huang Z., Yu H., Wang L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 430. P. 213737. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213737>
33. Monni N., Angotzi M.S., Oggianu M. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. P. 1548. <https://doi.org/10.1039/d1tc05335c>
34. Kitagawa S., Kawata S. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. V. 224. P. 11. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00369-1)
35. Kharitonov A.D., Trofimova O.Yu., Meshcheryakova N. et al. // *CrystEngComm*. 2020. V. 22. P. 4675. <https://doi.org/10.1039/d0ce00767f>
36. Трофимова О.Ю., Ершова И.В., Малеева А.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 9. С. 552 (Trofimova O.Yu., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. P. 610). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090086>
37. Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Ershova I.V. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 2486. <https://doi.org/10.3390/molecules26092486>
38. Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 370. <https://doi.org/10.3390/cryst12030370>
39. Трофимова О.Ю., Малеева А.В., Арсеньева К.В. et al. // Журн. структур. химии. 2023. Т. 64. С. 112229 (Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V., et al. // *J. Struct. Chem.* 2023. Vol. 64. P. 1070). <https://doi.org/10.1134/S0022476623060100>
40. Трофимова О.Ю., Малеева А.В., Арсеньева К.В. et al. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. P. 278 (Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Arsen'eva K.V., et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 276). <https://doi.org/10.1134/S1070328423600183>
41. Охлопкова Л.С., Поддельский А.И., Смоляников И.В. и др. // Коорд. химия. Т. 46. № 6. С. 340 (Okhlopko L.S., Poddelskiy A.I., Fukin G.K., et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 386). <https://doi.org/10.31857/S0132344X20050059>
42. Хамалетдинова Н.М., Мещерякова 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>
43. Min K.S., DiPasquale A.G., Rheingold A.L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6229. <https://doi.org/10.1021/ja900909u>
44. Min K.S., DiPasquale A., Rheingold A.L. et al. // *Inorg. Chem. Com.* 2007. V. 46. P. 1048. <https://doi.org/10.1021/ic062400e>
45. Trofimova O.Y., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Materials*. 2024. V.P. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03013-7>
46. Withersby M.A., Blake A.J., Champness N.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 4044. <https://doi.org/10.1021/ja991698n>
47. Liu K., Han X., Zou Y. et al. // *Inorg. Chem. Comm.* 2014. V. 39. P. 131. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.011>
48. Cepeda J., Pérez-Yáñez S., García J.Á. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 9269. <https://doi.org/10.1039/D1DT01204E>
49. Li J., Peng Y., Liang H. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. P. 2712. <https://doi.org/10.1002/jeic.201100227>
50. Xue M., Ma S., Jin Z. et al. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. P. 6825. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic800854y>
51. Hijikata Y., Horike S., Sugimoto M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 5138. <https://doi.org/10.1002/chem.201003734>
52. Lee L.-W., Luo T.-T., Lo S.-H. et al. // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. P. 6320. <https://doi.org/10.1039/C5CE00923E>
53. Razavi S.A.A., Masoomi M.Y., Islamoglu T. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. P. 2581. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02758>
54. Zhang R., Huang J.-H., Meng D.-X. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 5618. <https://doi.org/10.1039/D0DT00793E>
55. Hijikata Y., Horike S., Sugimoto M. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 3634. <https://doi.org/10.1021/ic302006x>
56. Fernández B., Seco J.M., Cepeda J. et al. // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. P. 7636. <https://doi.org/10.1039/C5CE01521A>
57. Seco J.M., Pérez-Yáñez S., Briones D., et al. // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. P. 3893. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00522>
58. Mulfort K.L., Wilson T.M., Wasielewski M.R. et al. // *Langmuir*. 2009. V. 25. P. 503. <https://doi.org/10.1021/la803014k>
59. Dinolfo P.H., Williams M.E., Stern C.L. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 12989. <https://doi.org/10.1021/ja0473182>
60. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
61. Kabsch W. // *Acta Crystallogr. D*. 2010. V. 66. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>

62. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
63. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
64. *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>
65. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
66. *Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 3947. <https://doi.org/10.1039/c0ce00636j>
67. *Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А. et al.* // Успехи химии. 2022. V. 91. RCR5032 (Aleksandrov E.V., Shevchenko A.P., Nekrasova N.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. P. Art. RCR5032). <https://doi.org/10.1070/RCR5032>
68. *Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V.P. 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
69. *Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694.

3,6-Dipyridyl-1,2,4,5-tetrazine in the Synthesis of Zinc and Cadmium Metal-Organic Frameworks with Anilate-Type Ligands

O. Yu. Trofimova^{a,*}, D. S. Kolevatov^a, N. O. Druzhkov^a, A. V. Maleeva^a, I. A. Yakushev^b, P. V. Dorovatovskii^c, and A. V. Piskunov^a

^a *Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia*

^b *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^c *National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, Russia*

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

New heteroleptic metal-organic frameworks (MOF) of zinc (3D MOF) and cadmium (2D MOF) are prepared by the two-stage synthesis: [Zn(pQ)(DPT)]·2DMF (I) and Cd₂(NO₃)₂·(pQ)(DPT)₃·2DMF·2MeOH (II), where pQ is the 2,5-dihydroxy-3,6-di-*tert*-butyl-*para*-benzoquinone dianion, DPT is 3,6-di(pyridin-4-yl)-1,2,4,5-tetrazine, and DMF is *N,N*-dimethylformamide (DMF). The structures of the compounds are studied by XRD (CIF files CCDC nos. 2332754 (I) and 2332755 (II)). The thermal stability of the MOF is studied by thermogravimetry.

Keywords: anilate ligand, metal-organic frameworks, redox-active ligands, XRD, thermogravimetry

REFERENCES

- Kovalenko K.A., Potapov A.S., Fedin V.P.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. P. RCR5026. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
- Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671. https://doi.org/10.26902/JSC_id93211
- Monni N., Oggianu M., Sahadevan S.A. et al.* // Magnetochemistry. 2021. V. 7. P. 109. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7080109>
- Benmansour S., Gómez-García C.J.* // Magnetochemistry. 2020. V. 6. P. 71. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040071>
- Liu K.-G., Sharifzadeh Z., Rouhani F. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213827. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213827>
- Wang C., Liao K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 56752. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13408>
- Fasna F., Sasi S.* // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 6365. <https://doi.org/10.1002/slct.202101533>
- Antipin I.S., Burilov V.A., Gorbachuk V.V. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 895. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>
- Kitagawa S., Matsuda R.* // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 2490. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.009>
- Kingsbury C.J., Abrahams B.F., Auckett J.E. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. P. 5222. <https://doi.org/10.1002/chem.201805600>
- Abrahams B.F., Dharma A.D., Dyett B. et al.* // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1339. <https://doi.org/10.1039/c5dt04095g>

12. *Adil K., Belmabkhout Y., Pillai R.S. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 3402.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00153c>
13. *Ezugwu C.I., Liu S., Li C., et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 450. P. 214245.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214245>
14. *Hu Z., Zhao D.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4066.
<https://doi.org/10.1039/c6ce02660e>
15. *Zhang X., Wang C., Wang L.Y. et al.* // Appl Organomet. Chem. 2022. V. e6603. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aoc.6603>
16. *Artem'ev A.V., Fedin V.P.* // Russian Journal of Organic Chemistry. 2019. V. 55. P. 800.
<https://doi.org/10.1134/S1070428019060101>
17. *Wang Y., Liu X., Li X. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 8030. 10.1021/jacs.9b01270
18. *Chang C.-H., Li A.-C., Popovs I. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 23770.
<https://doi.org/10.1039/c9ta05244e>
19. *Chen H.-J., Chen L.-Q., Lin L.-R. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 6986–6990.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00740>
20. *Huangfu M., Wang M., Lin C. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 3429.
<https://doi.org/10.1039/D0DT04276E>
21. *Li P., Zhou Z., Zhao Y.S. et al.* // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 13678.
<https://doi.org/10.1039/d1cc05541k>
22. *Gorai T., Schmitt W., Gunnlaugsson T.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 770.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03684f>
23. *Rogovoy M.I., Frolova T.S., Samsonenko D.G. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. P. 1635.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202000109>
24. *Calbo J., Golomb M.J., Walsh A.* // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
<https://doi.org/10.1039/c9ta04680a>
25. *Wang M., Dong R. and Feng X.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2764.
<https://doi.org/10.1039/d0cs01160f>
26. *Dong R., Feng X.* // Nature Materials. 2021. V. 20. P. 122.
<https://doi.org/10.1038/s41563-020-00912-1>
27. *Benmansour S., Gómez-García C.J.* // Gen. Chem. 2020. V. 6. P. 190033.
<https://doi.org/10.21127/yaoyigc20190033>
28. *Espallargas G.M., Coronado E.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 533.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00653e>
29. *Gou X., Wu Y., Wang M. et al.* // Dalton Trans. 2024. V. 53. P. 148.
<https://doi.org/10.1039/D3DT02714G>
30. *Monni N., Baldoví J.J., García-López V. et al.* // Chemical Science. 2022. V. 13. P. 7419.
<https://doi.org/10.1039/D2SC00769J>
31. *Ovcharenko V., Fursova E., Letyagin G. et al.* // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 6194.
<https://doi.org/10.1039/D3CE00912B>
32. *Huang Z., Yu H., Wang L. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 430. P. 213737.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213737>
33. *Monni N., Angotzi M.S., Oggianu M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. P. 1548.
<https://doi.org/10.1039/d1tc05335c>
34. *Kitagawa S., Kawata S.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 224. P. 11.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00369-1)
35. *Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al.* // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 4675.
<https://doi.org/10.1039/d0ce00767f>
36. *Trofimova O.Yu., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 610.
<https://doi.org/10.1134/S1070328421090086>
37. *Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Ershova I.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 2486.
<https://doi.org/10.3390/molecules26092486>
38. *Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V. et al.* // Crystals. 2022. V. 12. P. 370.
<https://doi.org/10.3390/cryst12030370>
39. *Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V., et al.* // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64. P. 1070.
<https://doi.org/10.1134/S0022476623060100>
40. *Trofimova O.Yu., Maleeva A.V., Arsenyeva K.V., et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. P. 276.
<https://doi.org/10.1134/S1070328423600183>
41. *Okhlopokova L.S., Poddel'sky A.I., Fukin G.K., et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 386.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X20050059>
42. *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>
43. *Min K.S., DiPasquale A.G., Rheingold A.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 6229.
<https://doi.org/10.1021/ja900909u>
44. *Min K.S., DiPasquale A., Rheingold A.L. et al.* // Inorg. Chem. Com. 2007. V. 46. P. 1048.
<https://doi.org/10.1021/ic062400e>
45. *Trofimova O.Y., Ershova I.V., Maleeva A.V. et al.* // J. Inorg. Organomet. Polym. Materials. 2024. V.P.
<https://doi.org/10.1007/s10904-024-03013-7>
46. *Withersby M.A., Blake A.J., Champness N.R. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 4044.
<https://doi.org/10.1021/ja991698n>
47. *Liu K., Han X., Zou Y. et al.* // Inorg. Chem. Comm. 2014. V. 39. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.11.011>

48. *Cepeda J., Pérez-Yáñez S., García J.Á. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 9269.
<https://doi.org/10.1039/D1DT01204E>
49. *Li J., Peng Y., Liang H. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 2011. P. 2712.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201100227>
50. *Xue M., Ma S., Jin Z. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 6825.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic800854y>
51. *Hijikata Y., Horike S., Sugimoto M. et al.* // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 5138.
<https://doi.org/10.1002/chem.2011003734>
52. *Lee L.-W., Luo T.-T., Lo S.-H. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 6320.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00923E>
53. *Razavi S.A.A., Masoomi M.Y., Islamoglu T. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 2581.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02758>
54. *Zhang R., Huang J.-H., Meng D.-X. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 5618.
<https://doi.org/10.1039/D0DT00793E>
55. *Hijikata Y., Horike S., Sugimoto M. et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 3634.
<https://doi.org/10.1021/ic302006x>
56. *Fernández B., Seco J.M., Cepeda J. et al.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 7636.
<https://doi.org/10.1039/C5CE01521A>
57. *Seco J.M., Pérez-Yáñez S., Briones D., et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 3893.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00522>
58. *Mulfort K.L., Wilson T.M., Wasielewski M.R. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 503.
<https://doi.org/10.1021/la803014k>
59. *Dinolfo P.H., Williams M.E., Stern C.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 12989.
<https://doi.org/10.1021/ja0473182>
60. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
61. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
62. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
63. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
64. *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>
65. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
<https://doi.org/10.1021/cg500498k>
66. *Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V. et al.* // CrystEngComm. 2011. V. 13. P. 3947.
<https://doi.org/10.1039/c0ce00636j>
67. *Aleksandrov E.V., Shevchenko A.P., Nekrasova N.A. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. P. Art. RCR5032.
<https://doi.org/10.1070/RCR5032>
68. *Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al.* // Dalton Trans. 2008. V.P. 2832.
<https://doi.org/10.1039/b801115j>
69. *Batsanov S.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1991. V. 36. P. 1694.

Авторы поздравляют
члена-корреспондента РАН В.П. Федина
с 70-летним юбилеем

УДК 544.2+ 543.429.22

МАСШТАБИРУЕМЫЙ СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КУБИТОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ МОКП МОФ-808

© 2024 г. А. С. Томилов^{1, 2}, А. А. Язикова^{1, 2}, А. Р. Мельников¹,
К. А. Смирнова¹, А. С. Порываев¹, М. В. Федин^{1, 2, *}

¹Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 10.04.2024 г.

Для развития квантовых технологий ключевым шагом является разработка квантовых битов (кубитов). Среди различных способов решения данной задачи кубиты на парамагнитных центрах имеют преимущество за счет своего разнообразия и возможности регулярно расположить такие кубиты, например, в структуре металл-органических координационных полимеров (МОКП). В данной работе продемонстрирован простой и масштабируемый подход получения потенциальных кубитов на основе стабильного органического радикала 3-карбоксо-ПРОКСИЛ и МОКП МОФ-808. Исследования полученных веществ с разным содержанием радикала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показывают наличие радикала в составе двух фракций в образцах и подтверждаются моделированием. Достаточно большое время фазовой когерентности при комнатной температуре для сорбированных в МОКП радикалов (0.39 мкс), а также наблюдаемые осцилляции Раби позволяют рассматривать данный материал в качестве платформы для создания кубитов. Разработанный подход позволяет получить разное содержание парамагнитных центров в структуре МОКП и может применяться для получения других претендентов на роль спиновых кубитов.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, квантовые биты, электронный парамагнитный резонанс, осцилляции Раби

DOI: 10.31857/S0132344X24090039, EDN: LXPODV

Квантовые компьютеры (КК) и квантовая обработка информации интенсивно изучаются в последнее время и имеют потенциал внести кардинальные изменения в современные технологии [1–5]. Квантовые биты (кубиты), элементарные единицы КК, необходимы для развития этих технологий, а их свойства определяют возможности КК и области их применения [2, 6]. Кубиты должны удовлетворять строгим условиям, чтобы применяться в КК. В эти условия входят масштабируемость системы кубитов, возможность задавать точное начальное состояние системы кубитов, относительно долгие времена фазовой когерентности и возможность проведения измерений на уровне кубитов [1]. В качестве кандидатов на роль кубитов рассматриваются

фотоны [7], захваченные ионы [8, 9], сверхпроводники [10–12], спины электронов и ядер атомов в квантовых точках [13], азотозамещенных вакансиях в алмазах (NV-центрах) [14, 15], полупроводниках [16, 17], комплексах металлов [18–21] и др. Все варианты имеют свои преимущества и недостатки: так, например, масштабирование систем кубитов на захваченных ионах представляет собой большую технологическую проблему [8]. Кубиты на сверхпроводниках, одни из наиболее изученных типов кубитов, требуют для работы температур порядка 10 мК, что затрудняет их использование [12].

Кубиты на парамагнитных центрах вызывают интерес из-за химического разнообразия пара-

магнитных соединений, а также относительной простоты взаимодействия со спинами с помощью методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [5, 22, 23]. При этом время релаксации спинов в этих системах ниже времени когерентности в других кубитах [8, 10, 23], но исследования в этом направлении показывают возможность значительного увеличения времени релаксации [19, 23–25]. Также для систем кубитов на парамагнитных центрах открываются широкие возможности структурированного расположения кубитов в пространстве, чего на данный момент удалось достигнуть лишь для некоторых систем [18, 22].

Иммобилизованные радикалы, в том числе органические, способны давать относительно высокие времена релаксации, с чем связана перспективность их использования для создания кубитов на парамагнитных центрах [5, 24, 26]. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) имеют возможность стать ключевыми материалами для регулярного расположения радикалов в пространстве и для возможности регулировать их взаимодействия, а также для масштабирования квантовых систем. В результате это дает возможность использовать МОКП для получения кубитов [18, 21, 27, 28]. Этому способствуют характерная МОКП жесткая полимерная структура и наличие полостей, в которые могут включаться гостевые молекулы-радикалы [5, 21, 27].

ЭПР является ключевым методом для исследования парамагнитных частиц [29]. Он позволяет решать такие задачи, как идентификация и определение содержания радикалов в образце, определение времен релаксации спинов, изучение динамики парамагнитных частиц [30, 31] и др. Поскольку время фазовой когерентности является важным параметром для кубитов, метод ЭПР используется для исследования времен релаксации спинов в кубитах на парамагнитных центрах [32, 33].

В данной работе мы впервые продемонстрировали возможность создания кубитов путем нанесения органических радикалов на поверхность МОКП сорбцией из водного раствора. В качестве МОКП использовался MOF-808, отличающийся большой удельной площадью поверхности и легко модифицирующимися основными центрами в порах [34–36]. 3-Карбокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин 1-оксил (**c-Pr**), близкий аналог ТЕМРО, был взят в качестве радикала из-за своей стабильности и способности связы-

ваться с основными субстратами [37]. Схематическое изображение модификации MOF-808 радикалом **c-Pr** представлено на рис. 1. Связывание радикала с МОКП было проанализировано при помощи стационарной ЭПР спектроскопии. Была измерена зависимость спин-спиновой и спин-решеточной релаксации от температуры в диапазоне 80–300 К. Также мы провели нутационный эксперимент, показывающий возможность манипуляции спинами при комнатной температуре в образце с низкой загрузкой радикала **c-Pr** в MOF-808.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза MOF-808 использовали следующие реагенты: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (компания "Реахим"), муравьиная кислота ($HCOOH$) (ООО "Компонент-реактив"), HCl (ООО "Сигма Тек"), 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота (H_3BTC) и 3-карбокси-ПРОКСИЛ (Sigma-Aldrich).

Синтез MOF-808. 5.796 г (18 ммоль) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 1.260 г (6.0 ммоль) H_3BTC , 60 мл $HCOOH$, 600 мкл концентрированной HCl и 60 мл H_2O помещали в круглодонную колбу, полученную смесь перемешивали при нагревании на масляной бане при $110^\circ C$ в течение 18 ч. Полученный белый порошок MOF-808 осаждали центрифугированием и промывали водой и спиртом. Далее порошок сушили с использованием азотной ловушки при $165^\circ C$ в течение 4 ч и активировали при вакуумировании и $165^\circ C$ на турбомолекулярном насосе в течение 12 ч. Выход 2.402 г (58.7%).

Синтез c-Pr@MOF-808_{вз}. 50 мг MOF-808 (0.037 ммоль) помещали в 70 мл 1.0 мМ раствора **c-Pr** (0.07 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Полученный осадок промывали водой и спиртом, далее высушивали на азотной ловушке без нагревания в течение 1.5 ч и активировали при вакуумировании и $120^\circ C$ на турбомолекулярном насосе в течение 4 ч.

Синтез c-Pr@MOF-808_{сз}. 60 мг MOF-808 (0.044 ммоль) помещали в 8.8 мл 1.0 мМ раствора **c-Pr** (0.0088 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Полученный осадок промывали водой и спиртом, далее высушивали на азотной ловушке без нагревания в течение 65 мин и активировали при вакуумировании и $120^\circ C$ на турбомолекулярном насосе в течение 75 мин.

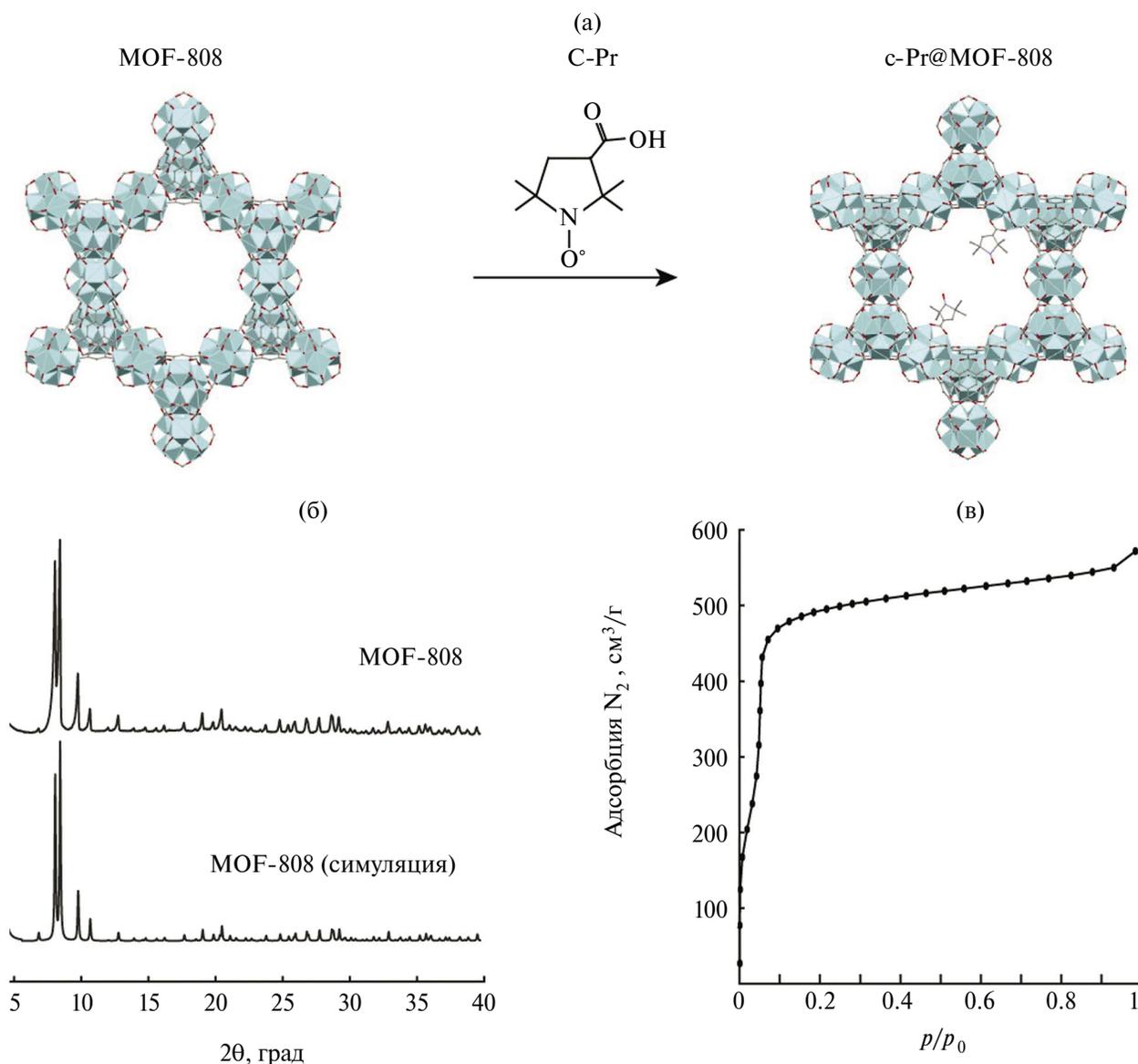


Рис. 1. Схематическое изображение модификации MOF-808 радикалом 3-карбокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидин 1-оксил (с-Pr). Бирюзовыми полиэдрами показаны циркониевые кластеры, красным цветом — атомы кислорода, серым — атомы углерода и сиреневым — азот (а); данные порошковой рентгеновской дифракции для образца MOF-808 по сравнению с теоретически смоделированной дифрактограммой (CCDC № 1871192) (б); изотерма сорбции N₂ для образца MOF-808 (в).

Синтез с-Pr@MOF-808_{нз}. 50 мг MOF-808 (0.037 ммоль) смешивали с 3.4 мл 0.20 мМ раствора с-Pr (0.68 мкмоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток. Полученный осадок промывали водой и спиртом, далее высушивали на азотной ловушке при 120°C в течение 2 ч и активировали при вакуумировании и 120°C на турбомолекулярном насосе в течение часа.

Данные порошковой рентгеновской дифракции получены на дифрактометре PowDix 600

(ADANI), оснащенном детектором MYTHEN2 R 1D (Dectris), при комнатной температуре с использованием CuK_α-излучения с шагом 0.01° и временем шага 0.01 с.

ЭПР-исследования (стационарные и импульсные) проводили с использованием ЭПР-спектрометра Bruker Eleksys E580 X/Q-диапазона, оборудованного системой температурного контроля Oxford Instruments ($T = 4–300$ К) в ЦКП "Масс-спектрометрические исследования" МТЦ СО РАН. Спектры ЭПР в стационарном режиме

регистрировали в условиях, исключаящих нежелательное модуляционное уширение и микроволновое насыщение. Во всех случаях порошки образцов помещали в кварцевые ампулы (внешний диаметр 3.8 мм), вакуумировали и отплавляли. Для моделирования экспериментальных ЭПР спектров использовали программу Matlab с программным пакетом EasySpin [38].

Для количественного определения встроенных радикалов с-Pr в МОКП MOF-808 записывали стационарные ЭПР спектры при аттенюации 20 дБ с образцом сравнения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), положение которого в резонаторе не изменялось в течение экспериментов для исключения влияния разности добротности резонатора для разных образцов. Процедура повторялась для 3 навесок образца различной массы, после чего рассчитывали среднее значение радикальных центров. Для определения количества радикальных центров в образце сравнения готовили раствор нитроксильного радикала TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) в толуоле и записывали стационарный спектр ЭПР с образцом сравнения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Полученные спектры интегрировали и определяли концентрацию радикальных центров.

Для записи спектра ЭПР, детектируемого по спаду свободной индукции, применяли импульс $\pi/2$ длиной 500 нс, далее сигнал интегрировали в течение 160 нс. Измерение времен релаксации T_1 и T_2 проводили в X-диапазоне при температурах 80–300 К. Для записи T_2 использовали эхо-детектирующую последовательность, состоящую из двух импульсов ($\pi/2$ – τ – π – τ -спиновое эхо, детектируемое с инкрементированием τ). При измерении T_1 использовали последовательность "инверсия–восстановление" (π – T – $\pi/2$ – τ – π – τ -спиновое эхо, детектируемое с инкрементированием T). Полученные кривые для T_1 и T_2 аппроксимировали моноэкспоненциальными функциями. Длины $\pi/2$ - и π -импульсов равны 12 и 24 нс соответственно. При проведении нутационного эксперимента варьировалась длина первого импульса (t_{Nut}), затем через 3 мкс применялась эхо-детектирующая последовательность. Отметим, что импульс t_{Nut} и эхо-детектирующую последовательность применяли на отдельных СВЧ-каналах спектрометра для возможности независимой настройки амплитуды нутационного и детектирующих импульсов для получения максимальной интегральной интенсивности сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В структуре MOF-808 содержатся лабильные формиатные группы, связанные с основными оксоциркониевыми кластерами [34]. В связи с этим MOF-808 легко поддается модификации, что было показано многими исследованиями по замене формиатной группы на остатки серной кислоты [39], этилендиаминтетрауксусной кислоты [40, 41], аминокислот [42] и др. Реакции протекают в водных растворах с избытком встраиваемых кислот при комнатной либо повышенной температуре. Таким образом, обнаруженные в литературе подходы требуют оптимизации количества карбоксилсодержащих органических молекул для применения их для контролируемой иммобилизации радикалов на поверхности металл-органических координационных полимеров (МОКП).

Были выполнены синтезы модифицированных радикалом МОКП с использованием разбавленных водных растворов радикала 3-карбоксо-2,2,5,5-тетраметилпирролидин 1-оксил (10^{-3} – 10^{-4} М), имеющего в своем составе карбоксильную группу. По результатам синтеза в двукратном избытке радикала к Zr-кластерам ($\text{Zr}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{BTC})_2(\text{HCOO})_5(\text{H}_2\text{O})_2$) был получен образец с-Pr@MOF-808_вз (высокая загрузка), имеющий соотношение радикал : Zr-кластер = 1 : 1.4. Также были проведены синтезы с меньшей исходной загрузкой радикал : Zr-кластер. При теоретическом соотношении в реакционной смеси радикал : Zr-кластер = 1 : 5 и 1 : 54 произошло встраивание радикалов в МОКП в соотношении 1 : 5 и 1 : 62 (рис. 2б, 2в — средняя и низкая загрузка соответственно). Химическое связывание радикала с МОКП подтверждается стационарным спектром ЭПР, характерным для иммобилизованного нитроксильного радикала (рис. 2).

По рис. 2в отчетливо видно присутствие двух фракций радикала, отличающихся значениями компонент А-тензора. В более концентрированных образцах, спектры которых показаны на рис. 2а и 2б, наличие двух фракций менее заметно вследствие диполь-дипольного уширения. Однако моделирование подтверждает наличие обеих фракций радикала во всех спектрах. Соотношение концентраций первой и второй фракций составило 1 : 3, 1 : 1.1 и 1 : 5 в образцах с низкой, средней и высокой загрузкой соответственно. Незначительные различия экспериментальных спектров и моделирования могут быть связаны с присутствием либраций

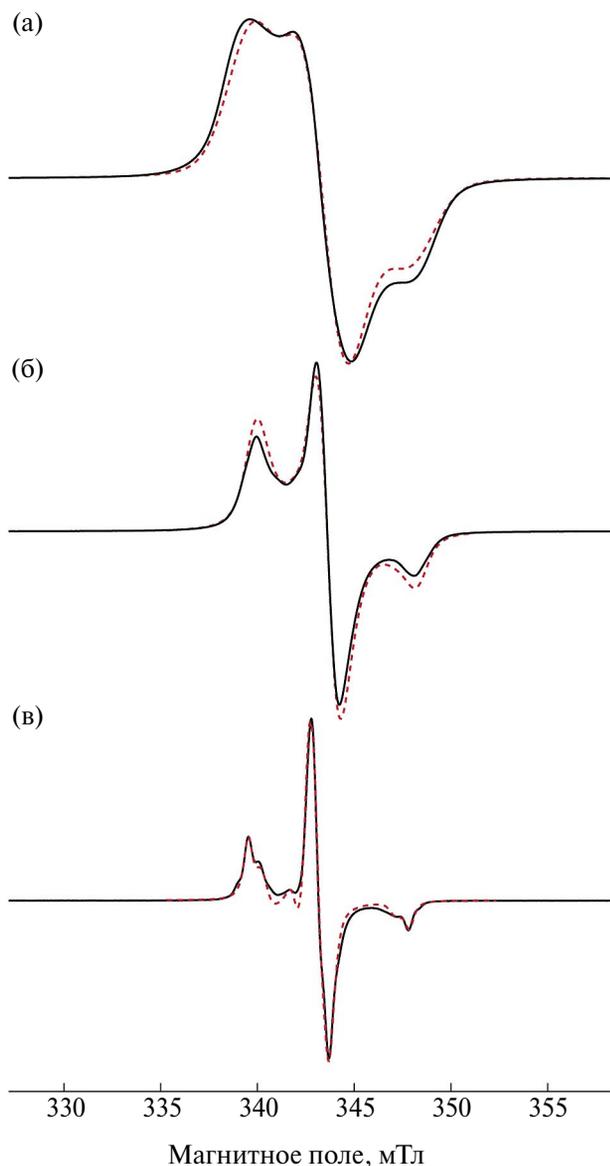


Рис. 2. Стационарные ЭПР-спектры, записанные при комнатной температуре, для вакуумированных образцов c-Pr@MOF-808_vz (а); c-Pr@MOF-808_cz (б); c-Pr@MOF-808_nz (в); моделирование для всех образцов показано красным пунктиром. Параметры моделирования: 1) $g_1 = [2.0082, 2.0054, 2.0020]$; $A_1 = [4, 4, 34.8]$ мТл; 2) $g_2 = [2.0082, 2.0054, 2.0020]$; $A_2 = [7, 7, 41.550]$ мТл.

радикала в МОКП [43]. Было предположено, что одна из фракций находится в менее иммобилизованном состоянии и в большей степени вносит вклад в либрационные движения, поскольку связана при помощи водородных связей (параметры моделирования g_1 и A_1), что подтверждается меньшим значением компоненты A_{zz} [44]. Вторая фракция, в свою очередь, замещает форматные остатки в структуре МОКП (параметры моделирования g_2 и A_2).

Поскольку большая концентрация радикальных центров может приводить к уменьшению времен релаксации, то для дальнейших исследований был выбран образец c-Pr@MOF-808_nz. Для него был записан спектр ЭПР, детектируемый по спаду свободной индукции, при комнатной температуре. Параметры моделирования согласуются со стационарным спектром ЭПР образца. Величина времени фазовой когерентности (T_2), измеренная в магнитном поле, соответствующем центральной компоненте спектра (рис. 3), составила 0.39 мкс.

На рис. 4 показана зависимость времен релаксации T_1 и T_2 от температуры в диапазоне 80–300 К, записанная в положении поля, соответствующего центральной компоненте спектра (показана звездочкой на рис. 3). Можно отметить уменьшение T_2 при 150–200 К. Данный эффект уже был ранее описан для нитроксильных радикалов в литературе и связан с разморозкой вращения CH_3 -групп в структуре зонда [45, 46]. Наблюдается значительное увеличение T_1 при 80 К, в то время как значения T_2 при 80 К и при комнатной температуре различаются незначительно. Из полученных времен релаксации следует, что система с встроенным в структуру МОКП нитроксильным радикалом является перспективной для дальнейших модификаций, например путем использования других радикалов.

Отметим, что характерного времени фазовой когерентности, измеренного при комнатной температуре для c-Pr@MOF-808_nz и равного 0.39 мкс, достаточно, чтобы показать возможность использования радикала c-Pr как кандидата на роль кубита. Поэтому далее был прове-

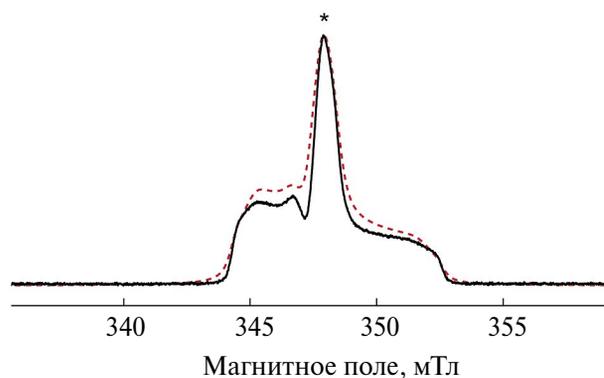


Рис. 3. ЭПР-спектр, детектируемый по спаду свободной индукции, для образца c-Pr@MOF-808_nz, измеренный при комнатной температуре; звездочкой отмечено положение поля, в котором было измерено T_2 . Моделирование показано красным пунктиром.

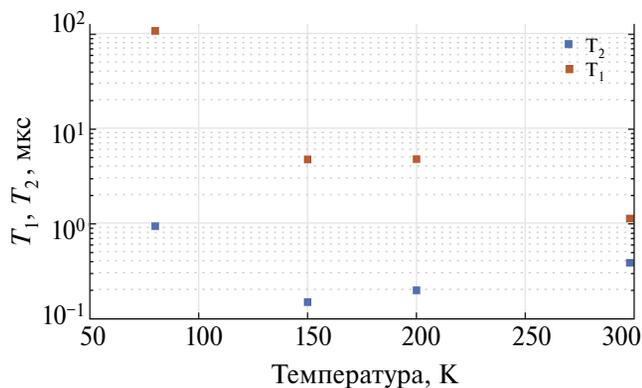


Рис. 4. Зависимость времен релаксации T_1 и T_2 от температуры для образца $c\text{-Pr@MOF-808}_{\text{нз}}$.

ден нутационный эксперимент, показывающий возможность манипуляции спинами. Нутационный эксперимент проводился при комнатной температуре в X-диапазоне путем варьирования мощности нутационного импульса. Сначала электронная намагниченность переворачивается микроволновым импульсом, длина которого меняется в ходе эксперимента, и далее происходит детектирование сигнала стандартной эхо-детектирующей последовательностью. На рис. 5а показаны полученные осцилляции Раби при комнатной температуре. При величинах аттенюации 9 дБ и 12 дБ (т.е. при высокой мощности СВЧ)

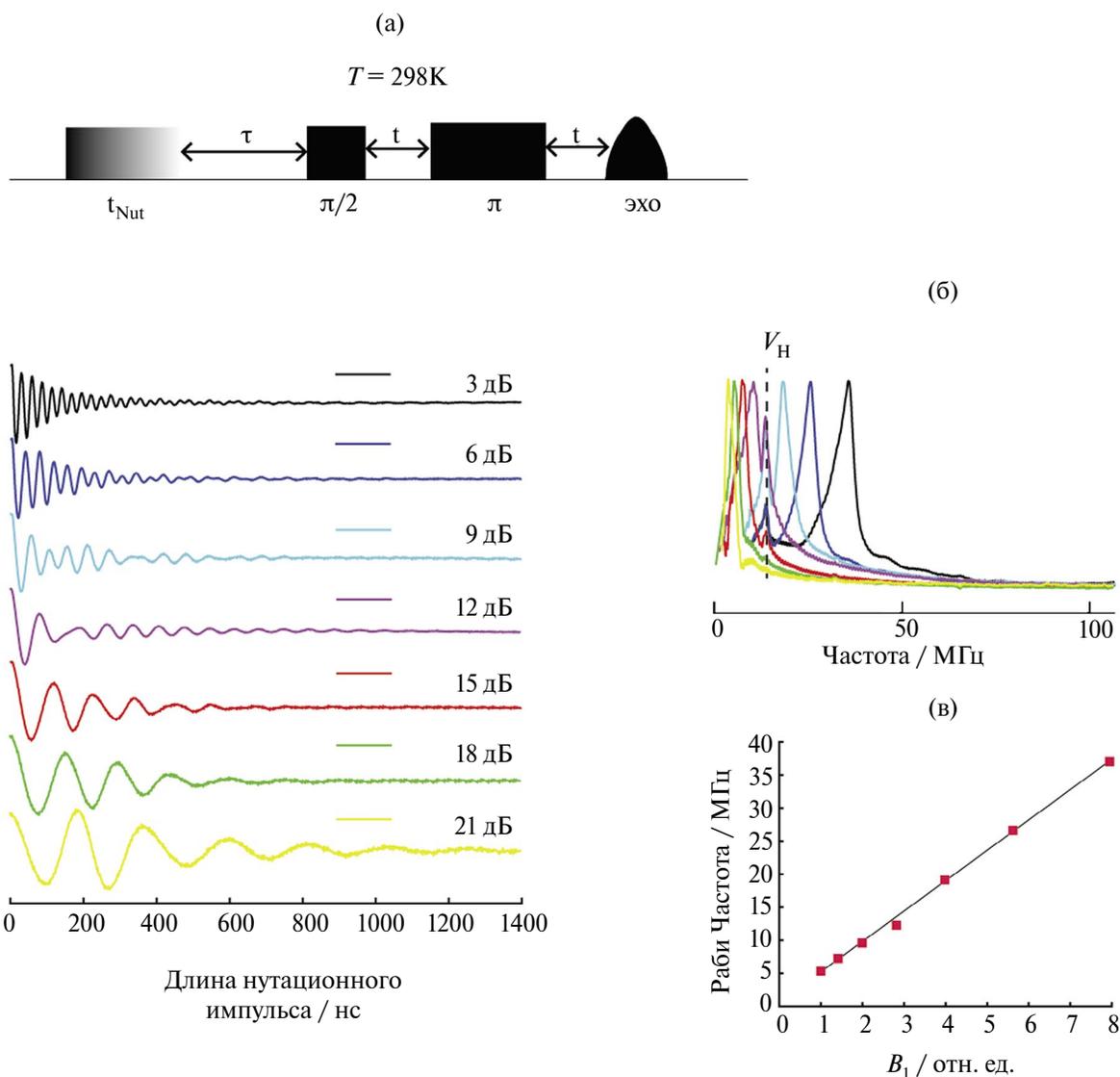


Рис. 5. Осцилляции Раби, измеренные для $c\text{-Pr@MOF-808}_{\text{нз}}$ при комнатной температуре и мощности нутационного импульса в диапазоне 3–21 дБ (даны величины аттенюации); сверху приведена использованная импульсная последовательность (а); преобразование Фурье для спектров из а (б); зависимость Раби частоты от B_1 в относительных единицах (нормировка на наименьшее значение) (в).

наблюдаются протонные модуляции сигнала, что связано с близостью Раби частоты и Ларморовской частоты прецессии протонов (14.902 МГц). Также на рис. 5в показана линейная зависимость частоты осцилляций Раби от микроволновой мощности, что подтверждает возможность манипулирования спинами.

Таким образом, в данной работе был предложен протокол нанесения нитроксильного радикала с-Pr на MOF-808 из водного раствора при комнатной температуре и получены три вещества с разным содержанием радикала. Моделирование ЭПР-спектров показало наличие двух фракций радикала, отличающихся значениями А-тензора. Для образца с-Pr@MOF-808 с низкой загрузкой радикала было измерено время релаксации T_2 при разной температуре. Значение T_2 при комнатной температуре составляет ~0.4 мкс и позволяет рассматривать полученное вещество как потенциальный кубит. Для него также был проведен нутационный эксперимент, который подтвердил возможность манипулирования спинами в образце. Таким образом, мы показали, что нитроксильные радикалы, сорбированные на МОКП, могут быть кандидатами на роль кубитов. Нами также был предложен простой способ получения данных веществ, что дает возможность легко разрабатывать и исследовать другие аналогичные спиновые кубиты.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–73–10239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DiVincenzo D.P. // Fortschritte Der Phys. 2000, V. 48. № 9-11. P. 771.
2. Ladd T. D., Jelezko F., Laflamme R. et al. // Nature. 2010. V. 464. № 7285. P. 45.
3. Nakazawa S., Nishida S., Ise T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 39. P. 9860.
4. Dolde F., Fedder H., Doherty M.W. et al. // Nat. Phys. 2011. V. 7. № 6. P. 459.
5. Atzori M., Sessoli R. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 29. P. 11339.
6. Nielsen M.A., Chuang I.L. Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary. Cambridge Univ. Press, 2010.
7. Knill E., Laflamme R., Milburn G.J. // Nature. 2001. V. 409. № 6816. P. 46.
8. Bruzewicz C.D., Chiaverini J., McConnell R. et al. // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. № 2. P. 021314.
9. Benhelm J., Kirchmair G., Roos C. F. et al. // Nat. Phys. 2008. V. 4. № 6. P. 463.
10. Devoret M.H., Schoelkopf R.J. // Science. 2013. V. 339. № 6124. P. 1169.
11. Siddiqi I. // Nat. Rev. Mater. 2021. V. 6. № 10. P. 875.
12. Kjaergaard M., Schwartz M. E., Braumüller J. et al. // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2020. V. 11. № 1. P. 369.
13. Trauzettel B., Bulaev D. V., Loss D. et al. // Nat. Phys. 2007. V. 3. № 3. P. 192.
14. Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P. et al. // Phys. Rep. 2013. V. 528. № 1. P. 1.
15. Togan E., Chu Y., Trifonov A.S. et al. // Nature. 2010. V. 466. № 7307. P. 730.
16. Hanson R., Awschalom D.D. // Nature. 2008. V. 453. № 7198. P. 1043.
17. Chatterjee A., Stevenson P., De Franceschi S. et al. // Nature Rev. Phys. 2021. V. 3. № 3. P. 157.
18. Yamabayashi T., Atzori M., Tesi L., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 38. P. 12090.
19. Fataftah M.S., Bayliss S.L., Laorenza D.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 48. P. 20400.
20. Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 4. P. 197.
21. Zadrozny J.M., Gallagher A.T., Harris T.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 20. P. 7089.
22. Stamp P.C.E., Gaita-Ariño A. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 12. P. 1718.
23. Gaita-Ariño A., Luis F., Hill S. et al. // Nat. Chem. 2019. V. 11. № 4. P. 301.
24. Poryvaev A.S., Gjuzi E., Polyukhov D.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 16. P. 8683.
25. Oanta A.K., Collins K.A., Evans A.M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 1. P. 689.
26. Wakizaka M., Gupta S., Wan Q. et al. // Chem. Eur. J. 2023. V. 30. № 12. Art. e202304202.
27. Yu C.J., Krzyaniak M.D., Fataftah M.S., et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 6. P. 1702.
28. Sun L. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 41. P. 19008.
29. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. // Успехи физ. наук. 1957. V. 63. № 11. P. 533.
30. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Wiley, 2007.
31. Schweiger A., Jeschke G. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. Oxford University Press, 2001.
32. Zadrozny J.M., Niklas J., Poluektov O.G. et al. // ACS Cent Sci. 2015. V. 1. № 9. P. 488.

33. Schäfter D., Wischnat J., Tesi L. et al. // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. № 38. P. 2302114.
34. Liu X. et al. // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 4. P. 1444.
35. Yan X., Wang K., Xu X. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 14. P. 8033.
36. Furukawa H., Gándara F., Zhang Y.-B. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 11. P. 4369.
37. Paletta J.T., Pink M., Foley B. et al. // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 20. P. 5322.
38. Stoll S., Schweiger A. // *J. Magn. Res.* 2006. V. 178. № 1. P. 42.
39. Jiang J., Gándara F., Zhang Y.-B. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 37. P. 12844.
40. Peng Y., Huang H., Zhang Y. et al. // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 187.
41. Li J., Huang H., Xue W. et al. // *Nat. Catal.* 2021. V. 4. № 8. P. 719.
42. Lyu H., Chen O.I.-F., Hanikel N. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 5. P. 2387.
43. Kuzhelev A.A., Strizhakov R. K., Krumkacheva O. A. et al. // *J. Magn. Res.* 2016. V. 266. P. 1.
44. Chernova D.A., Vorobiev A.K. // *J. Polym. Sci. B.* 2009. V. 47. № 1. P. 107.
45. Rajca A., Kathirvelu V., Roy S.K. et al. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 19. P. 5778.
46. Ivanov M. Yu., Prikhod'ko S.A., Bakulina O.D. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. № 19.

SCALABLE APPROACH FOR GRAFTING QUBIT CANDIDATES ONTO THE SURFACE OF MOF-808 FRAMEWORK

A. S. Tomilov^{a, b}, A. A. Yazikova^{a, b}, A. R. Melnikov^a, K. A. Smirnova^a,
A. S. Poryvaev^a, and M. V. Fedin^{a, b, *}

^a International Tomography Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

^b Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru

The development of quantum bits (qubits) is crucial for the progress of quantum technologies. Among various approaches, the qubits based on paramagnetic centers have decent advantages, including their diversity and possibilities of regular ordering, for example, within the structure of metal-organic frameworks (MOFs). In the present work a simple and scalable approach to obtain qubit candidates based on stable organic radical 3-carboxy-proxyl and MOF-808 framework has been demonstrated. Investigation of the obtained compounds with different radical amounts using electron paramagnetic resonance (EPR) demonstrates the presence of two fractions of radicals, which is supported by simulations. Sufficiently long phase memory time at room temperature for the radicals adsorbed into MOF (0.39 μ s), as well as the observed Rabi nutations, allow considering this material as a platform for qubits design. The developed approach is capable of incorporating various amounts of paramagnetic centers into the MOF structure and can be employed to obtain other spin qubit candidates.

Keywords: metal-organic frameworks, quantum bits, electron paramagnetic resonance, Rabi nutations

REFERENCES

1. DiVincenzo D.P. // *Fortschritte Der Phys.* 2000. V. 48. № 9-11. P. 771.
2. Ladd T. D., Jelezko F., Laflamme R. et al. // *Nature.* 2010. V. 464. № 7285. P. 45.
3. Nakazawa S., Nishida S., Ise T. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 39. P. 9860.
4. Dolde F., Fedder H., Doherty M.W. et al. // *Nat. Phys.* 2011. V. 7. № 6. P. 459.
5. Atzori M., Sessoli R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 29. P. 11339.
6. Nielsen M.A., Chuang I.L. *Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary.* Cambridge Univ. Press, 2010.
7. Knill E., Laflamme R., Milburn G.J. // *Nature.* 2001. V. 409. № 6816. P. 46.
8. Bruzewicz C.D., Chiaverini J., McConnell R. et al. // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. № 2. P. 021314.
9. Benhelm J., Kirchmair G., Roos C.F. et al. // *Nat. Phys.* 2008. V. 4. № 6. P. 463.
10. Devoret M.H., Schoelkopf R.J. // *Science.* 2013. V. 339. № 6124. P. 1169.
11. Siddiqi I. // *Nat. Rev. Mater.* 2021. V. 6. № 10. P. 875.
12. Kjaergaard M., Schwartz M.E., Braumüller J. et al. // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2020. V. 11. № 1. P. 369.
13. Trauzettel B., Bulaev D.V., Loss D. et al. // *Nat. Phys.* 2007. V. 3. № 3. P. 192.

14. *Doherty M.W., Manson N.B., Delaney P. et al.* // *Phys. Rep.* 2013. V. 528. № 1. P. 1.
15. *Togan E., Chu Y., Trifonov A. S. et al.* // *Nature.* 2010. V. 466. № 7307. P. 730.
16. *Hanson R., Awschalom D.D.* // *Nature.* 2008. V. 453. № 7198. P. 1043.
17. *Chatterjee A., Stevenson P., De Franceschi S. et al.* // *Nature Rev. Phys.* 2021. V. 3. № 3. P. 157.
18. *Yamabayashi T., Atzori M., Tesi L., et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 38. P. 12090.
19. *Fataftah M.S., Bayliss S.L., Laorenza D.W. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 48. P. 20400.
20. *Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. № 4. P. 197.
21. *Zadrozny J.M., Gallagher A.T., Harris T.D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 20. P. 7089.
22. *Stamp P.C.E., Gaita-Ariño A.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. № 12. P. 1718.
23. *Gaita-Ariño A., Luis F., Hill S. et al.* // *Nat. Chem.* 2019. V. 11. № 4. P. 301.
24. *Poryvaev A.S., Gjuzi E., Polyukhov D.M. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 16. P. 8683.
25. *Oanta A.K., Collins K.A., Evans A.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145. № 1. P. 689.
26. *Wakizaka M., Gupta S., Wan Q. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2023. V. 30. № 12. Art. e202304202.
27. *Yu C.J., Krzyaniak M.D., Fataftah M.S., et al.* // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 6. P. 1702.
28. *Sun L. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 41. P. 19008.
29. *Альтшулер С.А., Козырев Б.М.* // *Успехи физ. наук.* 1957. V. 63. № 11. P. 533.
30. *Weil J.A., Bolton J.R.* *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications.* Wiley, 2007.
31. *Schweiger A., Jeschke G.* *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance.* Oxford University Press, 2001.
32. *Zadrozny J.M., Niklas J., Poluektov O.G. et al.* // *ACS Cent Sci.* 2015. V. 1. № 9. P. 488.
33. *Schäfter D., Wischnat J., Tesi L. et al.* // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. № 38. P. 2302114.
34. *Liu X. et al.* // *Chem. Mater.* 2021. V. 33. № 4. P. 1444.
35. *Yan X., Wang K., Xu X. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 14. P. 8033.
36. *Furukawa H., Gándara F., Zhang Y.-B. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 11. P. 4369.
37. *Paletta J.T., Pink M., Foley B. et al.* // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 20. P. 5322.
38. *Stoll S., Schweiger A.* // *J. Magn. Res.* 2006. V. 178. № 1. P. 42.
39. *Jiang J., Gándara F., Zhang Y.-B. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 37. P. 12844.
40. *Peng Y., Huang H., Zhang Y. et al.* // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. № 1. P. 187.
41. *Li J., Huang H., Xue W. et al.* // *Nat. Catal.* 2021. V. 4. № 8. P. 719.
42. *Lyu H., Chen O.I.-F., Hanikel N. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 5. P. 2387.
43. *Kuzhelev A.A., Strizhakov R.K., Krumkacheva O.A. et al.* // *J. Magn. Res.* 2016. V. 266. P. 1.
44. *Chernova D.A., Vorobiev A.K.* // *J. Polym. Sci. B.* 2009. V. 47. № 1. P. 107.
45. *Rajca A., Kathirvelu V., Roy S.K. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 19. P. 5778.
46. *Ivanov M.Yu., Prikhod'ko S.A., Bakulina O.D. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. № 19.

УДК 546.48, 546.02

КАДМИЙ(II)-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОЛИЯДЕРНЫМ БЛОКОМ: КОНТРОЛЬ РАЗМЕРНОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ОТКЛИК НА ПИРИДИН

© 2024 г. В. А. Дубских¹, А. А. Лысова¹, Д. Г. Самсоненко¹, Д. Н. Дыбцев^{1, *}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия,

*e-mail: dan@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.24 г.

Новые металл-органические пористые координационные полимеры $[Cd_7(Btdc)_7(Bra)_2(Dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15Dmf \cdot 2H_2O$ (I) и $[Cd_7(Btdc)_7(Bpe)_2(Dmf)_2] \cdot 15Dmf \cdot 3H_2O$ (II) ($H_2Btdc = 2,2'$ -бифтиофен-5,5'-дикарбоновая кислота, $Bra = 1,2$ -бис(4-пиридил)этан, $Bpe = 1,2$ -бис(4-пиридил)этилен, $Dmf = N,N$ -диметилформамид) синтезированы в сольватотермальных условиях. Структура и состав соединений установлены с помощью монокристаллографического рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2364290 (I), CCDC № 2364289 (II)) и подтверждены методами рентгенофазового, элементного и термogrавиметрического анализов, а также ИК-спектроскопией. Соединение I имеет двухмерную структуру, основанную на семиядерном дискретном строительном блоке $\{Cd_7\}$ с линейной структурой. Соединение II представляет собой трехмерный металл-органический координационный полимер, в котором строительные блоки $\{Cd_7\}$ соединяются в непрерывный цепочечный мотив за счет дополнительных взаимодействий. Показано, что образование дискретных или непрерывных цепочек непосредственно связано с природой N-донорного мостикового лиганда (Bpe или Bra). Соединения I и II обладают открытыми структурами с доступным объемом около 50%. Проведена замена сольватных молекул на тиофен, бензол и пиридин и изучены люминесцентные свойства полученных аддуктов. Показано тушение люминесценции в присутствии тиофена, а также увеличение интенсивности люминесценции в присутствии пиридина, сопровождающееся изменением квантового выхода в 4–5 раз.¹

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, люминесценция, пиридин

DOI: 10.31857/S0132344X24090047, **EDN:** LXOZCY

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) активно изучаются на протяжении последних двух десятилетий. Сочетая ионы металлов и политопные органические лиганды, МОКП образуют обширный класс соединений, с разнообразным составом и строением [1]. Помимо рекордных адсорбционных характеристик [2–3], к наиболее интересным свойствам пористых МОКП относят изменение люминесценции каркаса в зависимости от состава гостевых молекул, что открывает перспективы для создания простых сенсорных устройств с высокой чувствительностью и селективностью [4–6]. Наиболее изучаемые пори-

стые МОКП, такие как HKUST-1, MOF-5, MIL-101 или UiO-66, содержат в своей структуре симметричные полиядерные строительные блоки, связанные мостиковыми лигандами одного типа в достаточно простые топологии, среди которых сложно ожидать новых ярких примеров [7]. Принципиальное развитие данной области невозможно без усложнения состава МОКП, в частности увеличения нуклеарности неорганических блоков, а также за счет использования органических лигандов разных типов. И если составом органических молекул в реакционной смеси можно управлять, то образование полиядерного блока, за редкими исключениями [8], происходит спонтанно, непосредственно в ходе кристаллизации. Таким образом, систематическая работа по поиску новых МОКП, оптимизации усло-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24090047

вий их кристаллизации, изучению влияния различных факторов на состав и строение продукта является одной из первостепенных задач в данной области.

Кадмий является одним из часто используемых катионов для синтеза МОКП. Катион Cd(II) имеет относительно высокое сродство и к карбоксилатным, и к N-донорным лигандам [9]. Полностью заполненная d^{10} -оболочка запрещает внутренние электронные переходы, что выгодно сказывается на люминесцентных свойствах соответствующих МОКП. Катион Cd(II) обладает увеличенным, по сравнению с переходными металлами 3d-ряда, ионным радиусом и заметно более вариативным координационным окружением лигандов [10]. С одной стороны, это приводит к большому разнообразию соответствующих координационных полимеров [11–14], с другой — становится трудно предсказать геометрию и нуклеарность строительных блоков и делает маловероятным направленный дизайн МОКП. На текущем этапе получение и структурная характеристика новых кадмий-органических координационных полимеров важно для накопления первичной экспериментальной информации. Особенно ценными становятся работы, где выявляются и изучаются факторы, влияющие на состав и строение таких соединений.

В настоящей работе синтезированы два новых кадмий(II)-органических координационных полимера на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2Btdc) и мостиковых N-донорных лигандов, содержащих семиядерные неорганические блоки. Установлено влияние лигандов на размерность пористых каркасов, изучены люминесцентные свойства в зависимости от типа гостевых ароматических молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H_2Btdc проводили по описанной ранее методике [15]. Остальные исходные вещества и растворители использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки.

Синтез катена-гептакис(2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоксилат)-диаква-бис(N,N-диметилформамид)-бис(1,2-ди(4-пиридил)этан)-гептакадмий дигидрат-пентадекакис(N,N-диметилформамид)-сольвата $[Cd_7(Btdc)_7(Bpa)_2(Dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15Dmf \cdot 2H_2O$ (I). $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (30.9 мг, 0.1 ммоль), H_2Btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (**Bpa**) (5.2 мг, 0.028 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида (**Dmf**, или ДМФА). Реак-

ционную смесь выдерживали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Раствор в стеклянной запаянной ампуле нагревали при 110°C в течение 48 ч. Образовавшиеся бесцветные пластинчатые кристаллы промывали ДМФА (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 36.3 мг (60%). Состав и структуру координационного каркаса определяли с помощью монокристаллографического рентгеноструктурного анализа. Гостевой состав уточняли с использованием химического и термогравиметрического анализов, а также данных SQUEEZE. ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 421 сл, 506 сл, 550 сл, 598 сл, 662 сл, 695 сл, 771 ср, 813 ср, 887 сл, 917 сл, 1021 сл, 1045 сл, 1065 сл, 1107 сл, 1199 сл, 1252 сл, 1382 с, 1435 с, 1516 с, 1561 с, 1654 с, 2806 сл, 2932 сл, 3071 сл, 3389 ш. ср.

Найдено, %: С 40.6; Н 4.6; N 7.2; S 9.8.

Для $C_{151}H_{201}N_{23}O_{55}S_{14}Cd_7$ вычислено, %: С 40.6; Н 4.5; N 7.2; S 10.0.

Синтез катена-гептакис(2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоксилат)-бис(N,N-диметилформамид)-бис(1,2-ди(4-пиридил)этилен)-гептакадмий тригидрат-пентадекакис(N,N-диметилформамид)-сольвата $[Cd_7(Btdc)_7(Bpe)_2(Dmf)_2] \cdot 15Dmf \cdot 3H_2O$ (II). осуществляли в условиях, идентичным соединению I, с использованием Bpe (5.1 мг, 0.028 ммоль). Образовавшиеся бесцветные игольчатые кристаллы промывали ДМФА (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 37.3 мг (62%). Состав и структуру координационного каркаса определяли с помощью монокристаллографического рентгеноструктурного анализа. Гостевой состав уточняли с использованием химического и термогравиметрического анализов, а также данных SQUEEZE. ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 413 сл, 548 сл, 660 сл, 766 с, 816 ср, 878 сл, 973 сл, 1006 сл, 1039 сл, 1101 сл, 1218 сл, 1247 сл, 1375 с, 1431 с, 1509 с, 1565 с, 1604 с, 1661 с, 2855 сл, 2922 сл, 2960 сл, 3076 сл, 3424 ш. ср.

Найдено, %: С 42.3; Н 4.4; N 7.4; S 10.3.

Для $C_{154}H_{184}N_{24}O_{49}S_{14}Cd_7$ вычислено, %: С 42.0; Н 4.2; N 7.6; S 10.2.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} регистрировали в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов в атмосфере He или Ar со скоростью 10 град/мин. Элементный анализ (ЭА) проводили на CHNS-анализаторе VarioMICROcube. Данные рентгенофазового анализа (РФА) получали на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD

7000S (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ (I) и CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (II)). Спектры фотолюминесценции регистрировали на приборе Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оборудованном ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, монохроматором возбуждения/испускания и детектором FL-1073 PMT. Квантовый выход измеряли с помощью интегрирующей сферы.

Синтез образцов I и II для записи спектров фотолюминесценции с "гостями". Навески свеже-синтезированных кристаллических образцов I и II (по 50 мг) помещали в 5 мл соответствующей жидкости — тиофена (Т), бензола (В), пиридина (Р) на 5 сут. После этого кристаллы быстро отфильтровывали на воронке Бюхнера и помещали в пробирку с герметичной крышкой.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов I и II получены на синхротронной станции "БЕЛОК/РСА" [16–17] Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD (φ -сканирование с шагом 1.0°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ XDS [18]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [19] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программ SHELXL [20] и ShelXle [21]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Остаточная электронная плотность определена с помощью процедуры SQUEEZE/PLATON [22] и составила $617 e^-$ в 2313 \AA^3 для I, $58 e^-$ в 252 \AA^3 для II. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2364290 (I), 2364289 (II); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бесцветные кристаллы соединений $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpa})_2(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 15 \text{ Dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpe})_2(\text{Dmf})_2] \cdot 15\text{Dmf} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) были получены нагреванием смеси $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, H_2Btdc и N-донорного мостикового лиганда

(Bpa или Bpe соответственно) в растворе ДМФА. Кристаллы II имеют игловидную форму, а кристаллы I — форму пластин. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, оба соединения кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Состав каркасов отличается природой мостикового N-донорного лиганда и наличием координированных лигандов H_2O в I. В основе обоих соединений лежит линейный семиядерный строительный блок $\{\text{Cd}_7\}$ схожего строения, поэтому более детально его структура будет рассмотрена на примере соединения I. Асимметричная часть I содержит четыре независимых катиона кадмия(II) с отличающейся геометрией и координационным окружением. Атом Cd(1) находится в центросимметричном октаэдрическом окружении, состоящем из четырех атомов кислорода, принадлежащих четырем карбоксилатным группам, и двух атомов кислорода двух координированных молекул ДМФА. Длины связей Cd(1)— O_{Btdc} находятся в диапазоне от $2.234(4)$ до $2.327(3) \text{ \AA}$, в то время как длина связи Cd(1)— O_{DMFA} составляет $2.284(4) \text{ \AA}$. Координационное окружение Cd(2) состоит из двух атомов кислорода хелатной карбоксилатной группы и четырех атомов кислорода, принадлежащих четырем мостиковым карбоксилатным группам. Координационное число Cd(2) равно 6, а координационное окружение имеет форму сильно искаженного октаэдра. Длины связей Cd(2)—O находятся в диапазоне от $2.168(3)$ до $2.562(4) \text{ \AA}$. Координационное окружение атома Cd(3) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп (при этом один атом кислорода в каждой из COO-групп является мостиковым между Cd(2) и Cd(3)), двух атомов кислорода двух карбоксилатных групп, хелатирующих Cd(4), и атома кислорода мостиковой карбоксилатной группы, соединяющей Cd(2) и Cd(3). Длины связей Cd(3)—O находятся в диапазоне от $2.168(3)$ до $2.562(4) \text{ \AA}$. Координационное число Cd(3) равно 7 и имеет форму, близкую к пентагональной бипирамиде. Координационное окружение атома Cd(4) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп, двух атомов азота, принадлежащих двум молекулам Bpa, а также атома кислорода координированной молекулы воды. Длины связей Cd(4)— O_{Btdc} находятся в интервале от $2.441(4)$ до $2.484(4) \text{ \AA}$, а длина связи Cd(4)— $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет $2.332(5) \text{ \AA}$. Длины связей Cd(4)—N составляют $2.257(5) \text{ \AA}$ и $2.273(5) \text{ \AA}$. Координационное число Cd(4) равно 7, а окружение катиона имеет форму искаженной пятиугольной бипирамиды. Семь атомов кадмия образуют семиядерный линейный блок

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для соединений I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{145}H_{179}N_{21}O_{49}S_{14}Cd_7$	$C_{145}H_{166}N_{21}O_{48}S_{14}Cd_7$
M	4235.72	4206.62
T, K	210(2)	100(2)
λ , Å	0.75270	0.79313
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	13.812(6)	13.708(3)
b, Å	13.880(2)	13.9540(15)
c, Å	25.221(6)	23.225(2)
α , град	87.675(16)	92.866(9)
β , град	79.66(4)	92.237(10)
γ , град	83.60(5)	90.722(8)
V, Å ³	4726(3)	4433.1(11)
Z	1	1
ρ (выч.), г/см ³	1.488	1.576
μ , мм ⁻¹	1.158	1.421
F(000)	2148	2127
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.07	0.15 × 0.05 × 0.03
Область сканирования по θ , град	1.74–30.93	1.86–29.31
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18,$ $-34 \leq l \leq 34$	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17,$ $-28 \leq l \leq 28$
N_{hkl} измеренных/независимых	91 616/24 160	73 551/16 951
R_{int}	0.0890	0.0483
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	20 139	15 091
Добротность по F^2	1.078	1.028
R-факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0644, wR_2 = 0.1739$	$R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.1111$
R-факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0710, wR_2 = 0.1772$	$R_1 = 0.0474, wR_2 = 0.1138$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.976/–1.672	1.052/–1.178

$\{Cd_7(R-COO)_{14}(N-R)_4(Dmf)_2(H_2O)_2\}$ (R–COO = карбоксилатный остаток лиганда Btdc, N–R = пиридиновый фрагмент лиганда Bpa) с последовательностью катионов в цепочке Cd(4)–Cd(3)–Cd(2)–Cd(1)–Cd(2)–Cd(3)–Cd(4) (рис. 1a). Цепочка симметрична относительно центра (катион Cd(1)), а на ее краях располагаются координированные аквалиганды, расстояние между которыми составляет ~27 Å. Органические лиганды связывают цепочечные блоки $\{Cd_7\}$ друг с другом в двух перпендикулярных направлениях, причем в направлении кристаллографической оси *a* в связывании участвуют три лиганда Btdc²⁻ и два лиганда Bpa, а в направлении оси *b* — четыре лиганда Btdc²⁻. В итоге реализуются слоистые мотивы с немного иска-

женной плоскоквадратной топологией с размером окошек около 6 × 8 Å (рис. 1б–1г). Из семи лигандов Btdc²⁻ только один имеет вытянутую *анти*-конформацию, с противоположной ориентацией атомов серы в битиофеновом остове, а остальные шесть находятся в слегка изогнутой *син*-конформации. Интересно, что среди ~40 известных на момент работы структур координационных комплексов и полимеров, содержащих мостиковый анион Btdc²⁻, лишь у ~10% Btdc²⁻ находятся в изогнутой *син*-конформации, где оба атома серы тиофеновых фрагментов направлены в одну сторону (CDS V. 2023.3.0, июнь 2024 г.). Слои $\{Cd_7(Btdc)_7(Bpa)_2(Dmf)_2(H_2O)_2\}$ укладываются друг над другом с небольшим сдвигом (рис. 1д), образуя достаточно просторные кана-

лы, позволяющие заполнять около 49% объема кристаллической структуры [22]. Данные каналы заполнены гостевыми сольватными молекулами, причем из-за сильного разупорядочения визуализировать молекулы растворителя напрямую из рентгеноструктурных данных не представляется возможным. Гостевой состав в I был определен путем согласования данных SQUEEZE/PLATON, а также данных микроэлементного анализа, ТГА, ИК-спектроскопии.

Как и в соединении I, кристаллическая структура II построена на основе семиядерных блоков $\{Cd_7\}$ (рис. 2а). Важным отличием соединения II является отсутствие аквалигандов на концах этих цепочек, хотя при этом пентагонально-бипира-

мидальная геометрия с КЧ 7 для периферийных атомов Cd(4) сохраняется. Недостающая позиция в полиэдре катиона Cd(4) реализуется за счет дополнительной координации кислорода карбоксильной группы, связанной с аналогичным периферийным катионом Cd(4), принадлежащим соседнему блоку с образованием ромбов $\{Cd_2O_2\}$. Таким образом, в структуре II дискретные фрагменты $\{Cd_7\}$ сцепляются друг с другом с образованием непрерывных 1D-координационных мотивов, тянущихся вдоль кристаллографической оси c . Эти цепочечные мотивы связаны в двух перпендикулярных направлениях через мостиковые органические лиганды с образованием каркасной структуры, внутри которой формируются каналные поры с квадратной геометрией

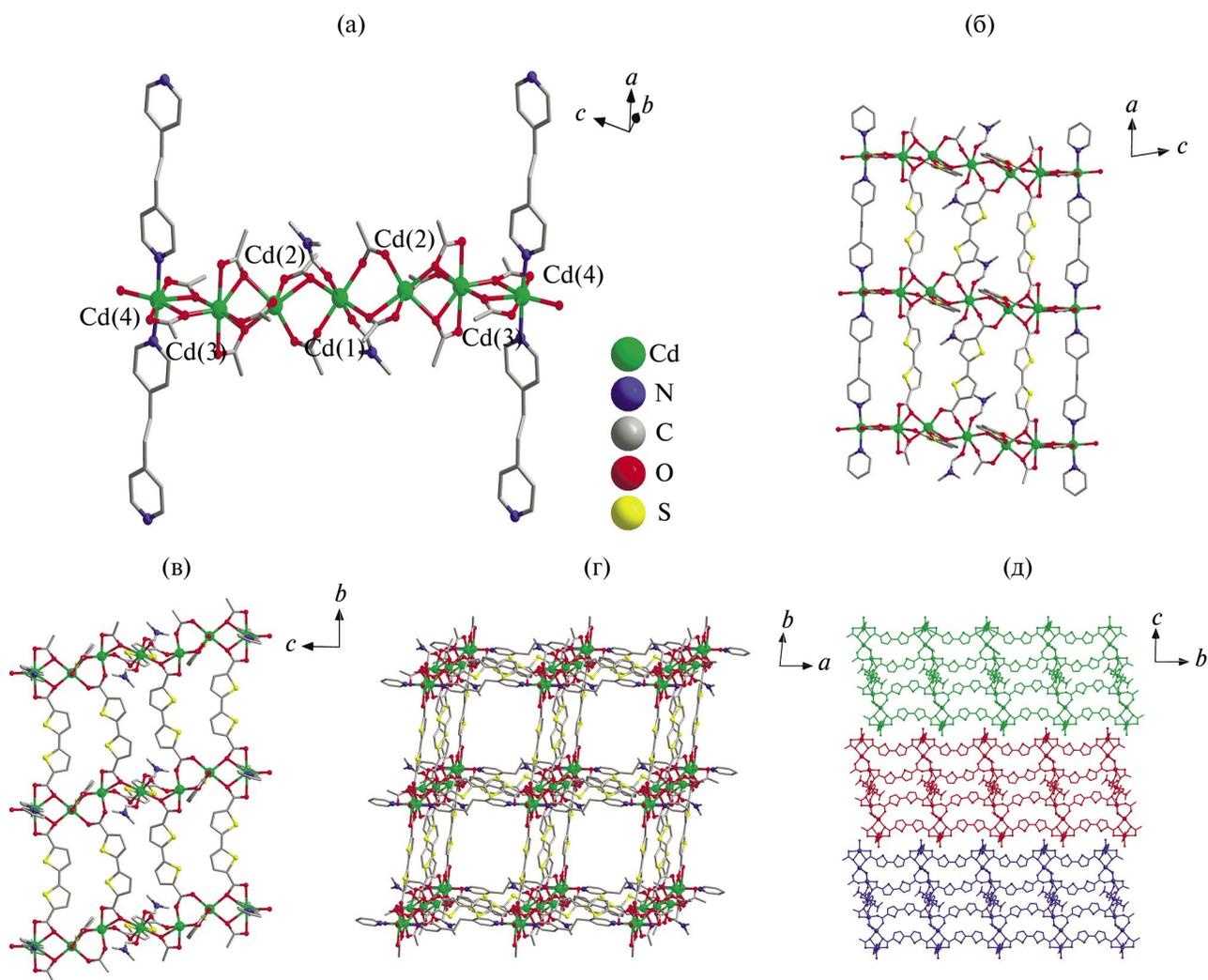


Рис. 1. Структура координационного полимера I: строение вторичного строительного блока (а); проекция трехмерного координационного полимера в разных направлениях (б–г); вид упаковки слоев вдоль кристаллографической оси a (д). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

(рис. 2б–2г). Размер каналов составляет около $7 \times 8 \text{ \AA}$, а свободный доступный объем структуры II, рассчитанный программой PLATON [22], составляет 48%. Каналы заполнены гостевыми молекулами ДМФА и H_2O , часть из которых удалось локализовать из данных монокристаллической рентгеновской дифракции. Окончательный гостевой состав в II был определен путем согласования данных PCA, SQUEEZE/PLATON, ЭА, ТГА и ИК-спектроскопии.

Экспериментальные порошковые дифрактограммы для соединений I и II соответствуют теоретически рассчитанным, что подтверждает фазовую чистоту полученных соединений (рис. 3).

ИК-спектры обоих соединений имеют схожий вид и содержат следующие характеристические

полосы (рис. S1). При 771 и 766 см^{-1} в спектрах соединения I и II, соответственно, находятся полосы, относящиеся к деформационным внеплоскостным колебаниям связи C–H тиофеновых фрагментов лиганда Vtde^{2-} . Интенсивные полосы в интервалах от 1375 до 1435 см^{-1} и от 1509 до 1565 см^{-1} относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям связи C–O в карбоксилатных группах соответственно. При 1661 см^{-1} (I) и 1654 см^{-1} (II) находятся характеристические полосы связи C=O в молекуле ДМФА. В области от 2806 до 3076 см^{-1} расположены малоинтенсивные полосы, ответственные за валентные колебания связи C–H в метильных группах молекулы ДМФА. Широкие полосы при 3424 см^{-1} (I) и 3389 см^{-1} (II) отвечают валентным колебаниям связи O–H в молекуле воды.

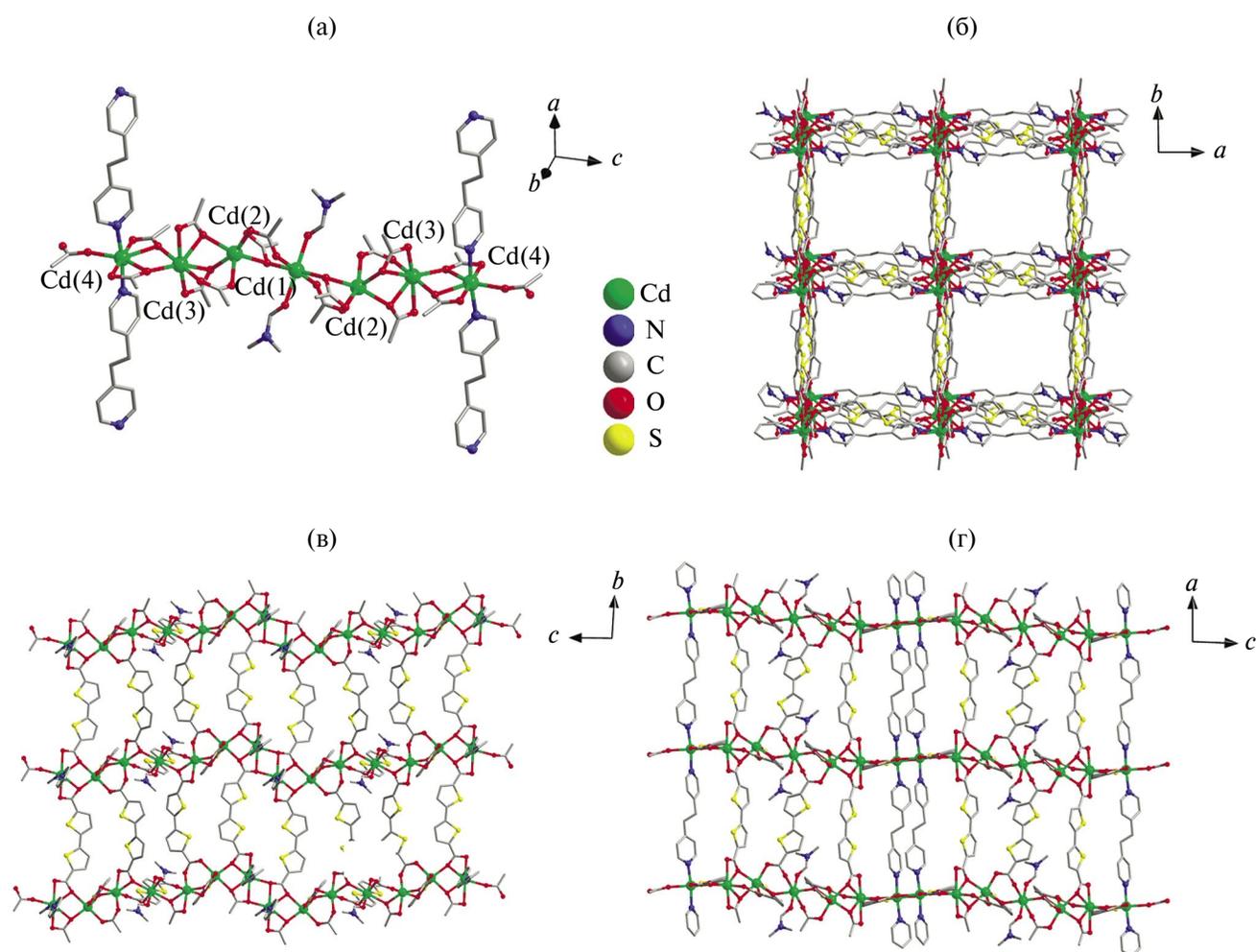


Рис. 2. Структура координационного полимера II: строение вторичного строительного блока (а); проекция двухмерного координационного полимера в разных направлениях (б–г). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

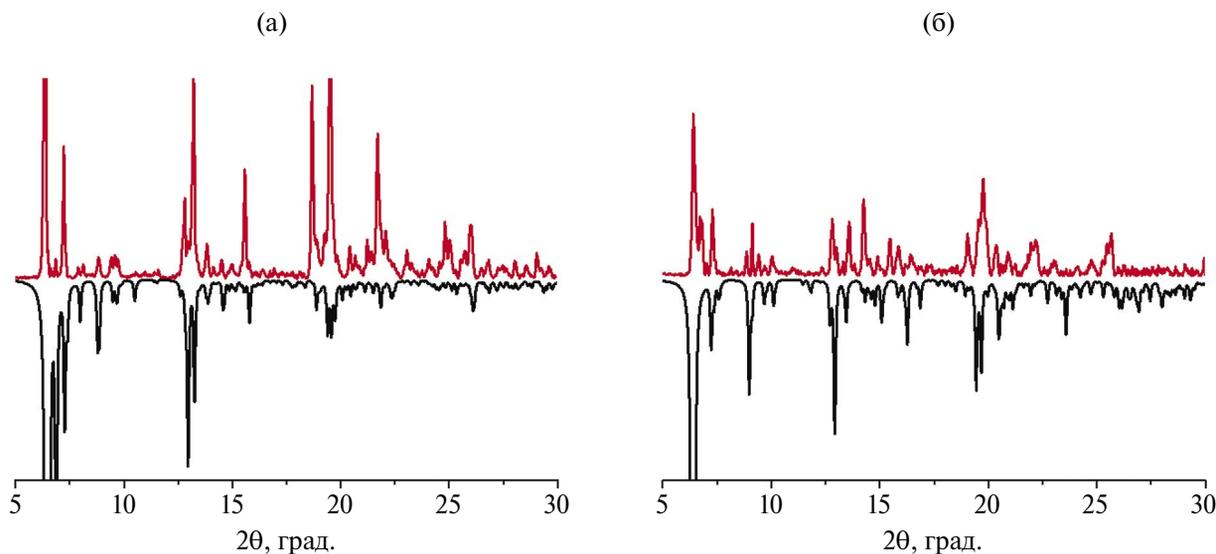


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (красный) и теоретической (черный) порошковых дифрактограмм для соединений I (а) и II (б).

На термогравиметрической кривой соединения I наблюдается значительная ступень потери массы ($\Delta m = 32\%$) в температурном интервале от 25 до 190°C , соответствующая удалению 18 гостевых молекул ДМФА и восьми гостевых молекул H_2O (рассчитано: $\Delta m = 32\%$). После потери гостевых молекул растворителя соединение стабильно до 260°C , после чего начинается его необратимое разрушение (рис. 4). Согласно данным термогравиметрического анализа, соединение II постепенно теряет массу вплоть до 200°C ($\Delta m = 21\%$), что соответствует потере 11 гостевых молекул ДМФА и двух гостевых молекул H_2O (рассчитано: $\Delta m = 21\%$). Далее вплоть до 260°C

масса соединения не изменяется, а затем начинается необратимое разрушение каркаса (рис. 4).

Соединения I и II образуются селективно с высокими выходами в идентичных условиях (концентрации и соотношения компонентов, температура, состав растворителя). В этой связи интересно проанализировать, как небольшое различие в природе N-донорного мостикового лиганда приводит к образованию либо слоистой, либо каркасной структуры. Идентичность условий синтеза приводит к формированию линейных семиядерных строительных блоков, лежащих в основе обеих структур. Фактически, вопрос различий между структурами сводится к наличию или отсутствию возможности соединения этих дискретных блоков $\{\text{Cd}_7\}$ в полимерные цепочечные мотивы. Как было отмечено выше, в соединении II сшивка цепочечных блоков сопровождается образованием ромба $\{\text{Cd}_2\text{O}_2\}$ с расстоянием $\text{Cd}\cdots\text{Cd} = 3.84 \text{ \AA}$. Мостиковые N-донорные лиганды координируются к концевым атомам Cd, соответственно, геометрия и поперечный размер лигандов может повлиять на возможность образования такого короткого контакта между катионами металлов. Рассмотрим подробнее различия в геометрии лигандов Бра и Вре в свободном виде и в структурах соединений I и II соответственно. Прежде всего, очевидно, что молекулы Вре и Бра отличаются подвижностью атомов C_2 -группы, связывающей пиридиновые гетероциклы. Насыщенный фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ обладает большим числом

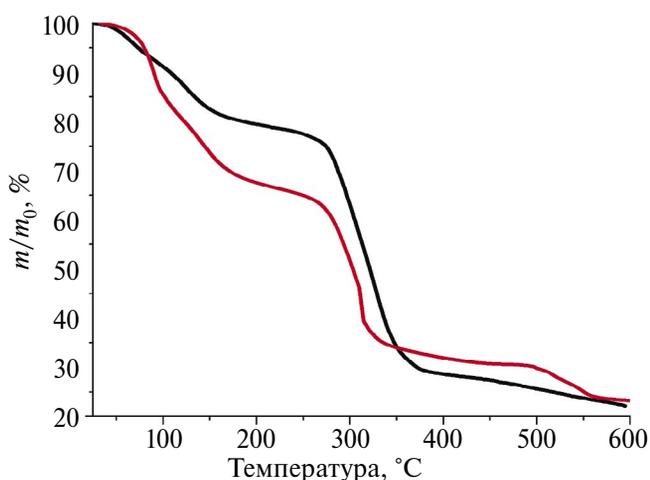


Рис. 4. Термогравиметрические кривые для соединений I (красный) и II (черный).

степеней свободы по сравнению с ненасыщенным $-\text{CH}=\text{CH}-$, ориентация которого дополнительно стабилизируется за счет сопряжения с ароматической системой. Это должно приводить к различиям в длине молекул, как средних значений, так и дисперсий величин. Действительно, согласно имеющейся статистике (CDS V. 2023.3.0, июнь 2024 г.), характерный диапазон расстояний между концевыми атомами азота пиридиновых групп в свободных некоординированных молекулах составляет 9.25–9.42 Å (среднее 9.34 Å) для Бра и 9.39–9.43 Å (среднее 9.41 Å) для Вре. В составе МОКП I и II эти N-донорные лиганды являются мостиками между фрагментами $\{\text{Cd}_7\}$, расстояние между которыми, в свою очередь определяется преимущественно длиной битиофендикарбоксилатных анионов Vtdc^{2-} , находящихся в более короткой, изогнутой *син*-конформации. Это приводит к тому, что фактическое расстояние между атомами азота в кристаллических структурах составляет 9.30 Å для Бра в соединении I и 9.25 Å для Вре в соединении II. Как видно из приведенных значений, лиганд Вре оказывается довольно плотно зажат между цепочечными блоками, в то время как для Бра пространство между соседними блоками $\{\text{Cd}_7\}$ полностью соответствует норме. В результате, лиганд Бра способен проявлять свою конформационную подвижность, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа в виде разупорядочения позиций в особенности атомов фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Отклонения между статистически связанными позициями атомов углерода в лиганде Бра в структуре I составляют до 1.29 Å. Такое разупорядочение заметно увеличивает эффективный поперечный размер молекулы Бра, что, по всей видимости, препятствует образованию контактов $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ между соседними блоками $\{\text{Cd}_7\}$. В результате недостающая координационная позиция у периферийных катионов кадмия насыщается молекулой воды, строительные блоки $\{\text{Cd}_7\}$ остаются дискретными, связываясь в слоистые мотивы при формировании кристаллической структуры I. Напротив, в структуре II разупорядочения N-донорного мостикового лиганда нет, все атомы фиксированы на определенных позициях, соответственно, увеличения эффективного поперечного размера молекулы Вре не происходит. В результате концы цепочечных блоков $\{\text{Cd}_7\}$ могут сближаться на расстояния, допускающие образования дополнительных координационных взаимодействий между катионами Cd^{2+} и атомами кислорода карбоксилатных групп, что приводит к сшивке линейных блоков $\{\text{Cd}_7\}$ в непре-

рывные цепочечные мотивы. Связывание таких 1D-мотивов в перпендикулярных направлениях приводит к образованию каркасной структуры II. Проведенный анализ геометрии мостиковых лигандов в конкретных многокомпонентных МОКП выявляет небольшие, неочевидные, на первый взгляд, различия в фактической длине очень похожих N-донорных молекул, которые определяют наличие или отсутствие их разупорядочения и в конечном счете топологию продуктов.

Ранее было показано, что полиароматические тиофеновые мостиковые лиганды обуславливают наличие выраженных люминесцентных свойств в таких МОКП [23–25]. Поскольку оба координационных полимера I и II обладают открытой пористой структурой, в настоящей работе было проведено исследование влияния различных гостевых молекул на люминесцентные свойства. В качестве субстратов были выбраны простые ароматические молекулы с электронобогатой (тиофен), электрононейтральной (бензол) и электронодефицитной (пиридин) π -системами, которые способны влиять на электронную структуру мостиковых лигандов Vtdc и приводить к изменениям характеристик люминесценции МОКП. В спектре фотолюминесценции свеже синтезированного кристаллического соединения I ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) наблюдается пик с максимумом $\lambda = 430$ нм, соответствующий испусканию аниона Vtdc^{2-} . Для соединения II ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) наблюдается два максимума: $\lambda = 430$ нм, соответствующий аниону btdc , и $\lambda = 410$ нм, по видимости, соответствующий лиганду Вре, обладающего сопряженной ароматической системой. В качестве сравнения был записан спектр испускания свободного лиганда Вре ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм), который имеет широкий максимум на $\lambda \sim 405$ нм. Все указанные полосы соответствует внутрилигандным $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходам и находятся в типичных областях спектра, соответствующих границе фиолетового и УФ-диапазона. Квантовые выходы люминесценции свеже синтезированных МОКП не высоки и соответствуют значениям $\phi = 2.0\%$ для I и $\phi = 1.8\%$ для II.

В спектрах испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) образцов I-Т и I-В, полученных выдерживанием кристаллов I в тиофене и бензоле, соответственно, наблюдается сохранение полосы при $\lambda_{\text{возб}} = 430$ нм, причем для образца I-В интенсивность сигнала практически совпадает с таковой для исходного I, а для I-Т — падает в ~ 4 раза,

что говорит о тушении люминесценции каркаса в присутствии тиофена. В спектре I-P ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм), содержащем пиридин, наблюдается резкое (в ~ 10 раз!) увеличение интенсивности сигналов и появление новой полосы на $\lambda = 410$ нм, помимо плеча на $\lambda = 430$ нм (рис. 5а). Коротковолновая полоса предположительно связана с изменениями в составе и структуре I в присутствии пиридина (см. ниже). Повышение интенсивности люминесценции сопровождается увеличением квантового выхода I-P ($\varphi = 9.5\%$) почти в 5 раз в сравнении с исходным I. Спектры испускания образцов соединения II, выдержанных в тиофене (II-T), бензоле (II-B) и пиридине (II-P), ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) схожи с таковым для исходного МОКП: в них также наблюдается полоса с максимумом на 410 нм и пик/плечо на 430 нм. При этом интенсивность фотолюминесценции увеличивается в ряду $\text{II} < \text{II-T} < \text{II-B} \leq \text{II-P}$ примерно в 7.5 раза (рис. 5б), что свидетельствует о заметном разгорании люминесценции каркаса при замене молекул растворителя ДМФА, используемого в синтезе, на ароматические молекулы гостей; причем наиболее значительно это происходит в случае пиридина и бензола. Для образца с пиридином II-P увеличение интенсивности было подтверждено измерением квантового выхода $\varphi = 7.5\%$, что как минимум в 4 раза превышает таковой для исходного соединения.

Сохранение структур пористых каркасов I и II в присутствии бензола и тиофена было под-

тверждено данными РФА (рис. S3). Молекула пиридина является потенциальным лигандом и способна вызывать изменения состава и структуры координационных соединений. Для определения устойчивости кристаллов МОКП I и II в пиридине были выполнены дополнительные анализы. В ИК-спектрах образцов I-P и II-P, по сравнению с образцами исходных I и II (рис. S1), увеличивается интенсивность полосы при 1038 см^{-1} , отвечающей за валентные колебания связи C-N. Также появляется новая полоса в районе 767 см^{-1} , ответственная за поперечные деформационные колебания связей C-N в молекуле пиридина. Помимо этого, наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос молекулы ДМФА, в частности полосы валентного колебания связи C=O (1680 см^{-1}), что согласуется с частичным замещением сольватных молекул ДМФА на пиридин. По данным РФА образца II-P, основные рефлексы кристаллической структуры II в целом сохраняют свое положение при выдерживании в пиридине. Наблюдается уменьшение интенсивности или исчезновение ряда менее интенсивных малоугловых рефлексов. Для рефлексов $2\theta > 20^\circ$ наблюдается заметное перераспределение их интенсивностей в сравнении с дифрактограммой исходного каркаса II. Подобные различия можно интерпретировать изменением заселенности соответствующих плоскостей при замене сольватных молекул ДМФА на пиридин. Незначительные изменения в положении части интенсивных

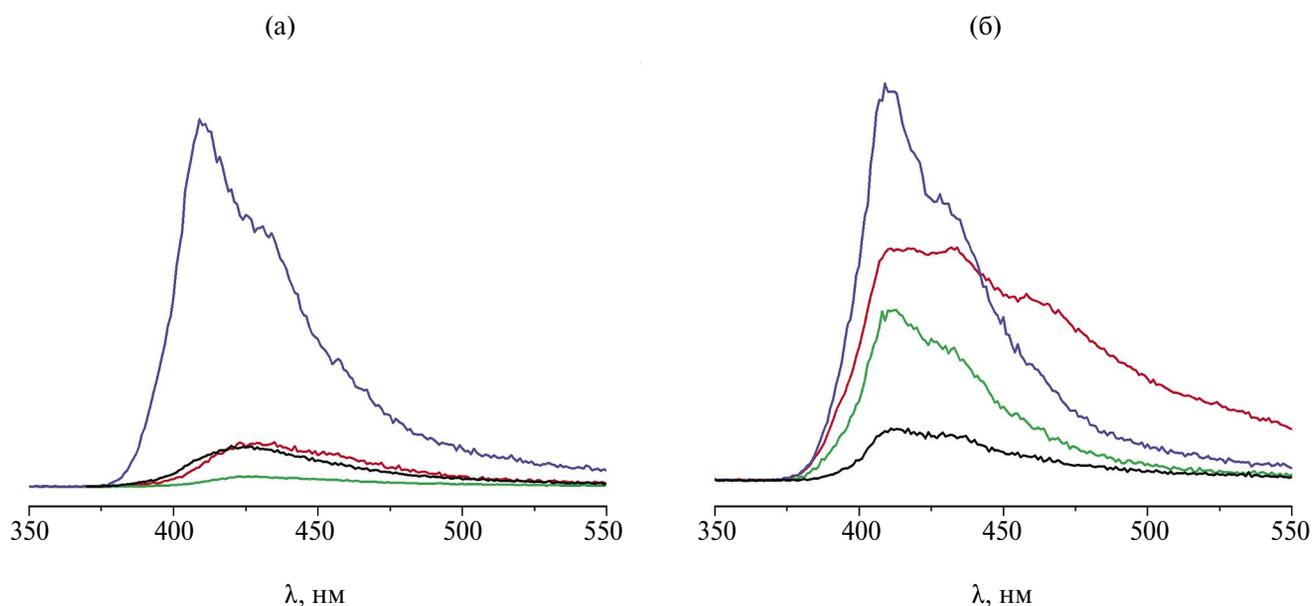


Рис. 5. Спектры испускания фотолюминесценции соединений I (а) и II (б) для образцов: свеже синтезированного (черный) и выдержанных в тиофене (зеленый), бензоле (красный), пиридине (синий).

рефлексов говорят о небольшом искажении параметров элементарной ячейки, которые часто наблюдаются в пористых МОКП при активации или замене гостя. Для I-P изменения в положении и числе рефлексов, в том числе наиболее интенсивных, становятся более заметными и значимыми по сравнению с дифрактограммой исходного образца I. Очевидно, что кристаллическое соединение не разлагается и не аморфизуется в пиридине, однако происходят изменения его структуры. Можно предположить, что одной из причин более низкой устойчивости I являются координированные аквалиганды, способные относительно легко замещаться на молекулы пиридина. Кроме того, в сравнении с трехмерными каркасами слоистые МОКП могут быть подвержены структурным изменениям по причине отсутствия сильных химических взаимодействий между слоями. Вероятно, эти и другие причины приводят к существенным изменениям в спектре люминесценции при выдерживании соединения I в пиридине.

Таким образом, синтезированы и структурно охарактеризованы два новых металл-органических координационных полимера на основе ионов кадмия(II) и двух типов органических мостиковых лигандов. Обнаружено и рационально обосновано влияние природы N-донорных молекул на размерность структуры образующихся координационных полимеров. Соединения имеют канальную пористую структуру, свободный объем достигает почти 50%. Для полученных каркасов продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на тиофен (тушение люминесценции) и на пиридин (разгорание люминесценции), причем увеличение интенсивности эмиссии в присутствии пиридина сопровождается увеличением квантового выхода в несколько раз.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-13-00310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.
2. Amooghin A.E., Sanaeepur H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 7427.
3. Chen K., Mousavi S.H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 1139.
4. Shen Y., Tissot F., Serre C. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 13978.
5. Fang X., Zong, B., Mao, S. // Nano-Micro Lett. 2018. V. 10. P. 63.
6. Sohrabi H., Ghasemzadeh S., Ghoreishi Z. et al. // Mater. Chem. Phys. 2023. V. 299. P. 127512.
7. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keefe M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1257.
8. Sopianik, A.A., Fedin, V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 443.
9. Borsari M. // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2014. P. 1.
10. Borsari M. // Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2006. P. 1.
11. Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // Cryst-EngComm. 2024. V. 26. P. 3077.
12. Guo X.-Z., Chen S.-S. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 11540.
13. Guo Z., Cao R., Li X. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 5. P. 742.
14. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 1831.
15. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1800.
16. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Crystal Research and Technology. 2020. V. 55. P. 1900184.
17. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y. et al. // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
18. Kabsch W. // XDS Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
21. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281.
22. Speck A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
23. Yudina Y.A., Samsonova A.M., Bolotov V.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1599.
24. Einkauf J.D., Ortega R.E. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 10929.
25. Zhao J., Wang X.-L., Shi X. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 3198.

Cadmium(II)-Organic Frameworks with the Polynuclear Unit: Dimensionality Control and Luminescence Response to Pyridine

V. A. Dubskikh^a, A. A. Lysova^a, D. G. Samsonenko^a, and D. N. Dybtsev^{a, *}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: dan@niic.nsc.ru

New porous metal-organic frameworks (MOF) $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpa})_2(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 15\text{Dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) and $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpe})_2(\text{Dmf})_2] \cdot 15\text{Dmf} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) (H_2Btdc is 2,2'-bithiophene-5,5'-dicarboxylic acid, Bpa is 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, Bpe is 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, and Dmf is *N,N*-dimethylformamide) are synthesized under solvatothermal conditions. The structures and compositions of the compounds are determined by single-crystal X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2364290 (I) and 2364289 (II)) and confirmed by powder XRD, elemental analysis, thermogravimetry, and IR spectroscopy. Compound I has a 2D structure based on the heptanuclear discrete building unit $\{\text{Cd}_7\}$ with the linear structure. Compound II is a 3D MOF in which the $\{\text{Cd}_7\}$ building units are linked into a continuous chain motif due to additional interactions. The formation of discrete or continuous chains is directly related to the nature of the N-donor bridging ligand (Bpe or Bpa). Compounds I and II have open structures with the accessible volume about 50%. The solvate molecules are replaced by thiophene, benzene, and pyridine, and the luminescence properties of the prepared adducts are studied. Luminescence quenching in the presence of thiophene and an increase in the luminescence intensity in the presence of pyridine accompanied by a change in the quantum yield by 4–5 times are shown.

Keywords: metal-organic frameworks, XRD, luminescence, pyridine

REFERENCES

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 671.
2. Amooghini A.E., Sanaeepur H. *et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 7427.
3. Chen K., Mousavi S.H. *et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 1139.
4. Shen Y., Tissot F., Serre C. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. P. 13978.
5. Fang X., Zong, B., Mao, S. // *Nano-Micro Lett.* 2018. V. 10. P. 63.
6. Sohrabi H., Ghasemzadeh S., Ghoreishi Z. *et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 299. P. 127512.
7. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keefe M. *et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1257.
8. Sapianik A.A., Fedin V.P. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 443.
9. Borsari M. // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd., 2014. P. 1.
10. Borsari M. // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd., 2006. P. 1.
11. Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. *et al.* // *CryStEngComm.* 2024. V. 26. P. 3077.
12. Guo X.-Z., Chen S.-S. *et al.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. P. 11540.
13. Guo Z., Cao R., Li X. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 5. P. 742.
14. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 1831.
15. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1800.
16. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Crystal Research and Technology.* 2020. V. 55. P. 1900184.
17. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y. *et al.* // *Crystals.* 2017. V. 7. P. 325.
18. Kabsch W. // *XDS Acta Crystallogr. D.* 2010. V. 66. P. 125.
19. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
20. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
21. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281.
22. Speck A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
23. Yudina Y.A., Samsonova A.M., Bolotov V.A. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. P. 1599.
24. Einkauff J.D., Ortega R.E. *et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 10929.
25. Zhao J., Wang X.-L., Shi X. *et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 3198.

УДК 546.73

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КОБАЛЬТА(II) С 4,7-ДИ(1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2024 г. Д. И. Павлов^{1,2}, А. Н. Лавров², Д.Г. Самсоненко², А. С. Потапов^{1,2}¹ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: potapov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 01.04.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 28.05.2024 г.

Взаимодействием нитрата кобальта(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом (Tr₂btd) и ароматическими дикарбонowymi кислотами — терефталевой (H₂bdc), 2,6-нафталиндикарбоновой (2,6-H₂Ndc) и 2,5-фурандикарбоновой (2,5-H₂Fdc) — синтезированы металл-органические координационные полимеры [Co(Tr₂btd)(bdc)]_n (I) и {[Co₂(Tr₂btd)(Dmf)(2,6-Ndc)₂] · Dmf}_n (II), имеющие слоистое строение, и цепочечный координационный полимер [Co(Tr₂btd)₂(H₂O)(2,5-Fdc)]_n (III). Соединения I и III являются парамагнитными в интервале температур 1.77–300 К без обменного взаимодействия между катионами Co²⁺, а в соединении II наблюдается антиферромагнитное взаимодействие между катионами Co²⁺ в биядерных строительных блоках с константой обменного взаимодействия $J \approx -100$ К. При отборе проб для РСА были обнаружены единичные кристаллы фазы IIIa идентичного состава, но другого строения. Молекулярное строение координационных полимеров I, II, III, IIIa установлено с помощью РСА (CCDC № 2343141 (I), 2343297 (II); 2343296 (III); 2343140 (IIIa)).

Ключевые слова: координационный полимер, кобальт, магнитная восприимчивость, 2,1,3-бензотиадиазол, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X24090058, **EDN:** LXMPNT

В последние годы металл-органические координационные полимеры (МОКП) стали чрезвычайно распространенным объектом исследований благодаря широкому спектру тонко настраиваемых свойств [1], что делает их пригодными для применения во многих областях, таких как катализ [2, 3], химия материалов [4–6], сорбционное хранение и разделение газов [7–10] и другие. Одной из значимых областей исследования МОКП являются их магнитные свойства [11]. Из всех доступных металлов для синтеза магнитных МОКП наиболее широко используются катионы Co²⁺, что объясняется их высоким основным спиновым состоянием ($S = 3/2$) и высокой магнитной анизотропией [12–14].

Органические поликарбоксилаты являются наиболее распространенными мостиковыми лигандами, связывающими ионы металлов в структуре МОКП [15]. Вместе с тем одним из недостатков карбоксилатных координационных соединений переходных металлов является их низкая гидролитическая стабильность [16]. Этот недостаток может быть устранен в рамках подхода к синтезу МОКП с использованием двух типов лигандов — карбоксилатного и N,N-донорного [15]. Недавно нами была синтезирована серия МОКП на основе производных 2,1,3-бензотиадиазола с гетероциклическими N-донорными заместителями [17–19]. Производные 2,1,3-бензотиадиазола привлекают внимание исследователей благодаря своим ярко вы-

раженным люминесцентным свойствам [20–23] и способности участвовать в сильных нековалентных взаимодействиях [24–27]. Для синтеза МОКП с такими лигандами чаще всего используются катионы металлов с закрытой электронной оболочкой (Zn^{2+} , Cd^{2+}), а основным исследуемым свойством является люминесценция [28–32], тогда как соединения других *d*-металлов с более широким набором исследованных функциональных свойств представлены в литературе лишь единичными примерами [33–35].

В настоящей работе представлен синтез МОКП на основе ионов Co^{2+} , 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (Tr_2Btd) и ряда дикарбоновых кислот H_2Bdc — терефталевой, $2,6-H_2Ndc$ — 2,6-нафталиндикарбоновой и $2,5-H_2Fdc$ — 2,5-фурандикарбоновой: $[Co(Tr_2Btd)(Bdc)]_n$ (I), $\{[Co_2(Tr_2Btd)(Dmf)(2,6-Ndc)_2] \cdot Dmf\}_n$ (II), $[Co(Tr_2Btd)_2(H_2O)(2,5-Fdc)]_n$ (III) (схема 1), установлена их кристаллическая структура и изучены магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные растворители и реагенты марки "х.ч." использовались без дополнительной очистки. 4,7-Ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (Tr_2btd) синтезировали по описанной ранее методике [17]. ИК-спектры поглощения в таблетках KBr в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ записывали на Фурье-спектрометре VERTEX 80. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube. Дифрактограммы порошкообразных образцов регистрировали на дифрактометре

Bruker D8 ADVANCE (излучение CuK_{α}). Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере гелия.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-XL компании Quantum Design в интервале температур $1.77\text{--}300\text{ К}$ и магнитных полей $H = 0\text{--}10\text{ кЭ}$. Для определения парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$ из измеренных значений полной молярной восприимчивости $\chi = M/H$ (M — намагниченность) вычитались вклады ланжевенновского диамагнетизма χ_d и ферромагнетизма микропримесей, имеющих температуру Кюри $T_c > 300\text{ К}$, χ_F : $\chi_p(T, H) = \chi(T, H) - \chi_d - \chi_F(T, H)$. Для исследованных образцов вклад χ_F не превышал 0.5% для соединения I, и 0.1% для соединений II и III. Температурно-независимый вклад χ_d вычислялся согласно аддитивной схеме Паскаля, а для определения ферромагнитного вклада χ_F проводились измерения полевых зависимостей $M(H)$. Для определения эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ и константы Вейсса θ , температурные зависимости $\chi_p(T)$ анализировались с использованием зависимости Кюри–Вейсса

$$\chi_p(T) = N_A \mu_{\text{эфф}}^2 / 3k_B(T - \theta),$$

где N_A и k_B — число Авогадро и постоянная Больцмана соответственно.

РСА монокристаллов соединения I выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture с CMOS-детектором PHOTON III и источником $I\mu\text{S 3.0}$

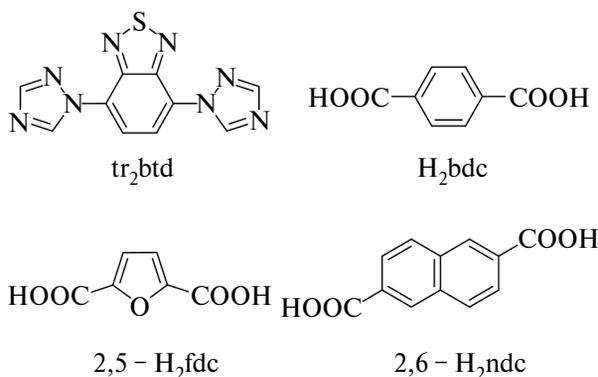


Схема 1.

(MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Измерения проведены при температуре 150 К, использованы методы φ - и ω -сканирования. Учет поглощения проводился с использованием программного пакета SADABS [36]. Дифракционные данные для соединения II были получены на экспериментальной станции "Белок/РСА" [37, 38] в Курчатовском комплексе синхротронных исследований Национального Исследовательского центра "Курчатовский институт" с использованием детектора Rayonix SX165 при 293 К ($\lambda = 0.74500 \text{ \AA}$). Индексирование, уточнение параметров и интегрирование данных проведены с использованием программного пакета XDS [39, 40]. Дифракционные данные для соединений III (при 291 К) и IIIa (при 140 К) получены на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 0.5°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro [41].

Кристаллические структуры расшифрованы с использованием пакета SHELXT [42] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета SHELXL [43]. Кристаллографические данные и детали дифракционно-эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2343141 (I), 2343297 (II); 2343296 (III); 2343140 (IIIa), deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Синтез координационного полимера $[\text{Co}(\text{Tr}_2\text{Btd})(\text{Bdc})]_n$ (I). В стеклянную вialу объемом 4 мл с винтовой крышкой помещали суспензию Tr_2Btd (20 мг, 0.074 ммоль), терефталевой кислоты (12 мг, 0.074 ммоль) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22 мг, 0.074 ммоль) в 2 мл смеси растворителей ДМАА– H_2O –EtOH (4 : 2 : 1, ДМАА – N,N-диметилацетамид) и выдерживали при 100°C в течение 24 ч. Выпавшие оранжево-красные игольчатые кристаллы отфильтровывали, промывали на фильтре указанной смесью растворителей до исчезновения видимой флуоресценции фильтрата под УФ лампой 365 нм и высушивали на воздухе. Выход 25 мг (69%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3421 сл, 3161 ср, 3131 ср, 1614 ср, 1523 с, 1402 с, 1278 с, 1217 с, 1139 с, 981 с,

887 с, 839 с, 759 с, 671 с, 530 с ТГА: нет потери массы до 400°C .

Найдено, %: С 43.5; Н 2.4; N 22.5; S 6.2.

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_4\text{SCo}$

вычислено, %: С 43.65; Н 2.44; N 22.62; S 6.47.

Синтез координационного полимера $\{[\text{Co}_2(\text{Tr}_2\text{Btd})(\text{Dmf})(2,6\text{-Ndc})_2] \cdot \text{Dmf}\}_n$ (II) выполняли аналогично соединению I, используя 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту вместо терефталевой и другое мольное соотношение реагентов: Tr_2Btd (5 мг, 0.0185 ммоль), 2,6- H_2Ndc (8 мг, 0.037 ммоль) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11 мг, 0.037 ммоль) в 2 мл смеси растворителей ДМФА–EtOH (3 : 1). Выход фиолетовых игольчатых кристаллов 14 мг (85%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3101 сл, 2956 сл, 1678 с, 1624 с, 1525 с, 1404 с, 1359 с, 985 ср, 781 с ТГА: Δm 7.0 % (260– 330°C), вычислено 7.4% на одну молекулу ДМФА; Δm 10.8% (340– 365°C), вычислено 8.2% на одну молекулу ДМФА.

Найдено, %: С 49.5; Н 3.5; N 14.3; S 2.8.

Для $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S Co}_2$

вычислено, %: С 49.70; Н 3.75; N 14.49; S 3.32.

Синтез координационного полимера $[\text{Co}(\text{Tr}_2\text{Btd})(\text{H}_2\text{O})(2,5\text{-Fdc})]_n$ (III). Выполняли аналогично соединению I, используя 2,5-фурандикарбоновую кислоту вместо терефталевой: Tr_2btd (20 мг, 0.074 ммоль), 2,5- H_2Fdc (12 мг, 0.074 ммоль) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22 мг, 0.074 ммоль) в 2 мл смеси растворителей ДМАА– H_2O –EtOH (4 : 2 : 1). Выход красных призматических кристаллов 18 мг (49%). При отборе проб для РСА были обнаружены единичные кристаллы фазы IIIa идентичного состава, но другого строения. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3375 сл, 3118 сл, 1612 с, 1583 с, 1562 с, 1525 с, 1415 с, 1367 с, 1338 с, 1274 с, 1213 с, 1136 с, 1116 с, 983 с, 885 ср, 842 ср, 796 с, 669 ср. ТГА: Δm 2.4 % (200– 265°C), вычислено 2.3% на одну молекулу H_2O .

Найдено, %: С 40.7; Н 2.2; N 28.8; S 9.3.

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_{16}\text{O}_6\text{S}_2\text{Co}$

вычислено, %: С 40.47; Н 2.09; N 29.05; S 8.31.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I–III синтезировали взаимодействием нитрата кобальта(II), Tr_2btd и указанных на схеме 1 дикарбоновых кислот. Условия синтеза оптимизировали с целью получения пригодных для РСА монокристаллов, варьируя соотношение реагентов, состав смеси растворителей и температуру проведения реакции. Так, взаимодействие стехиометрических количеств

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры МОКП I–III

Параметр	I	II	III	IIIa
Брутто-формула	$C_{18}H_{10}N_8O_4SCo$	$C_{40}H_{32}N_{10}O_{10}SCo_2$	$C_{26}H_{16}N_{16}O_6S_2Co$	$C_{26}H_{16}N_{16}O_6S_2Co$
M	491.35	962.67	771.60	771.60
T, K	150(2)	293(2)	291(2)	140(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пр, группа	C2/c	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	P2/n
a, град	14.114(2)	12.376(4)	9.9584(2)	19.4530(7)
b, град	19.263(2)	13.080(3)	11.1386(3)	5.8144(2)
c, град	7.2922(10)	13.184(3)	13.5917(4)	27.1562(10)
α , °	90	82.595(3)	82.311(2)	90
β , °	113.005(7)	67.525(11)	86.943(2)	108.054(4)
γ , °	90	86.034(5)	88.115(2)	90
V, Å ³	1824.9(5)	1955.2(9)	1491.44(7)	2920.34(19)
Z	4	2	2	4
ρ (выч.), г/см ³	1.788	1.635	1.718	1.755
μ , мм ⁻¹	1.102	1.135	0.790	0.807
F(000)	996	984	782	1564
Размер кристалла, мм	0.10 × 0.04 × 0.02	0.07 × 0.03 × 0.01	0.30 × 0.25 × 0.22	0.20 × 0.10 × 0.05
Диапазон сканирования по θ , град	1.891–25.242	1.781–26.848	1.845–25.242	2.202–25.242
Диапазон индексов hkl	-16 < h < 17	-17 < h < 13	-12 < h < 13	-26 < h < 26
	-23 < k < 23	-18 < k < 16	-14 < k < 14	-5 < k < 7
	-8 < l < 8	-18 < l < 18	-18 < l < 18	-29 < l < 36
Число измеренных/независимых отражений	7275/1752	28627/10738	23779/6971	23107/6831
R _{int}	0.0513	0.0514	0.0330	0.0230
Число отражений I > 2 σ (I)	1515	7704	5700	5914
Добротность по F ²	1.179	1.066	1.066	1.079
R ₁ /wR ₂ (I > 2 σ (I))	0.0657/0.1354	0.0600/0.1550	0.0417/0.0976	0.0361/0.0840
R ₁ /wR ₂ (все отражения)	0.0745/0.1380	0.0851/0.1681	0.0532/0.1059	0.0449/0.0884
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.70/-0.73	1.07/-1.35	0.38/-0.31	0.64/-0.47

Co(NO₃)₂, Tr₂Btd и H₂Vdc в смеси ДМАА–H₂O–EtOH (4 : 2 : 1) приводит к образованию МОКП I состава [Co(Tr₂Btd)(Vdc)]_n. При введении в реакцию в аналогичных условиях дикарбоновой

кислоты 2,5-H₂Fdc был получен МОКП другого состава – [Co(Tr₂Btd)₂(H₂O)(2,5-Fdc)]_n (III). Монокристаллы МОКП {[Co₂(Tr₂Btd)(Dmf)(2,6-Ndc)₂] · DMF}_n (II) были получены при вве-

дении в реакцию двух эквивалентов 2,6- H_2Ndc и одного эквивалента Tr_2Vtd на один эквивалент $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Химическая и фазовая чистота полученных продуктов была подтверждена данными элементного анализа, термогравиметрии и порошковой дифракции. Соединение I не содержит координированных или сольватных молекул растворителя. В соответствии с этим для него не наблюдается значимой потери массы до температуры около 400°C в инертной атмосфере, после чего происходит быстрая потеря массы, связанная с разложением лигандов в его составе МОКП I (рис. 1). Следует отметить, что соединение I демонстрирует достаточно высокую термическую стабильность для карбоксилатных МОКП на основе переходных металлов [44]. При нагревании соединения II происходит ступенчатая потеря сначала сольватных (в интервале $260\text{--}330^\circ\text{C}$), а затем координированных молекул ДМФА ($340\text{--}365^\circ\text{C}$, рис. 1). Соединение III содержит только координированную молекулу воды, которая удаляется в интервале температур ($200\text{--}265^\circ\text{C}$), а разложение МОКП происходит при 300°C (рис. 1). Положения рефлексов в дифрактограммах порошков МОКП I–III хорошо соответствуют расчетным значениям, полученным из данных монокристаллической рентгеновской дифракции (рис. 2).

Соединение I кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $C2/c$. Катионы Co^{2+} находятся в искаженном ок-

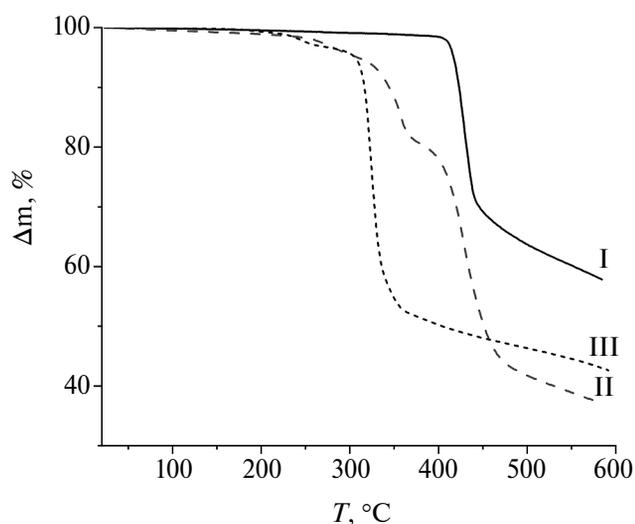


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа соединений I–III.

таэдрическом окружении и координируют два атома азота в положениях 4 1,2,4-триазольных циклов и четыре атома кислорода двух бидентатных карбоксилатных групп. Терефталат-анионы Vdc^{2-} связывают катионы Co^{2+} в цепочки, которые, в свою очередь, вдоль кристаллографической оси c соединяются лигандами Tr_2Vtd в слои, располагающиеся в плоскости ac (рис. 3а). Четырехугольные окна, образованные четырьмя катионами Co^{2+} , связанными лигандами Vdc^{2-} и Tr_2Vtd , достаточно велики, чтобы обеспечить взаимопрорастание (конкатенацию) пар соседних слоев, упаковывающихся по типу АВАВ, т.е. прорастающие слои смещены относительно друг друга так, что сторона одного слоя лежит над центром другого (рис. 3б). Ароматические циклы 2,1,3-бензотиадиазольных фрагментов соседних слоев участвуют в π - π -стэкинговых взаимодействиях с расстоянием между центрами циклов в 3.621Å (рис. 3в).

Соединение II кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. В структуре II можно выделить вторичные строительные блоки $\{\text{Co}_2(\text{COO})_4\}$ в форме "гребного колеса" (рис. 4а), связанные 2,6-нафталиндикарбоксилатными лигандами 2,6- Ndc^{2-} в слои, располагающиеся параллельно кристаллографической плоскости bc (рис. 4б). Одну из аксиальных позиций в биядерном строительном блоке занимает координированная молекула ДМФА, а другую — лиганд Tr_2Vtd , координированный через атом азота одного из 1,2,4-триазольного циклов. Интересно, что другой 1,2,4-триазольный цикл в структуре Tr_2Vtd остается некоординированным. Слои МОКП II упаковываются способом АВАВ, при этом между 2,1,3-бензотиадиазольными и нафталиновыми циклами реализуются π - π -стэкинговые взаимодействия с расстоянием между центрами циклов 3.412Å (рис. 4в). Следует отметить, что такая упаковка слоев приводит к образованию изолированных пустот размерами около $3 \times 6 \times 5\text{Å}$, объем которых составляет 10% от элементарной ячейки. В данных пустотах локализуются сольватные молекулы ДМФА (по одной на формульную единицу).

Соединение III кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Независимая часть структуры включает в себя один катион Co^{2+} , две молекулы лиганда Tr_2Vtd , один дикарбоксилат-анион и одну координированную молекулу воды. Ион кобальта находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении, в апикальных позициях находятся

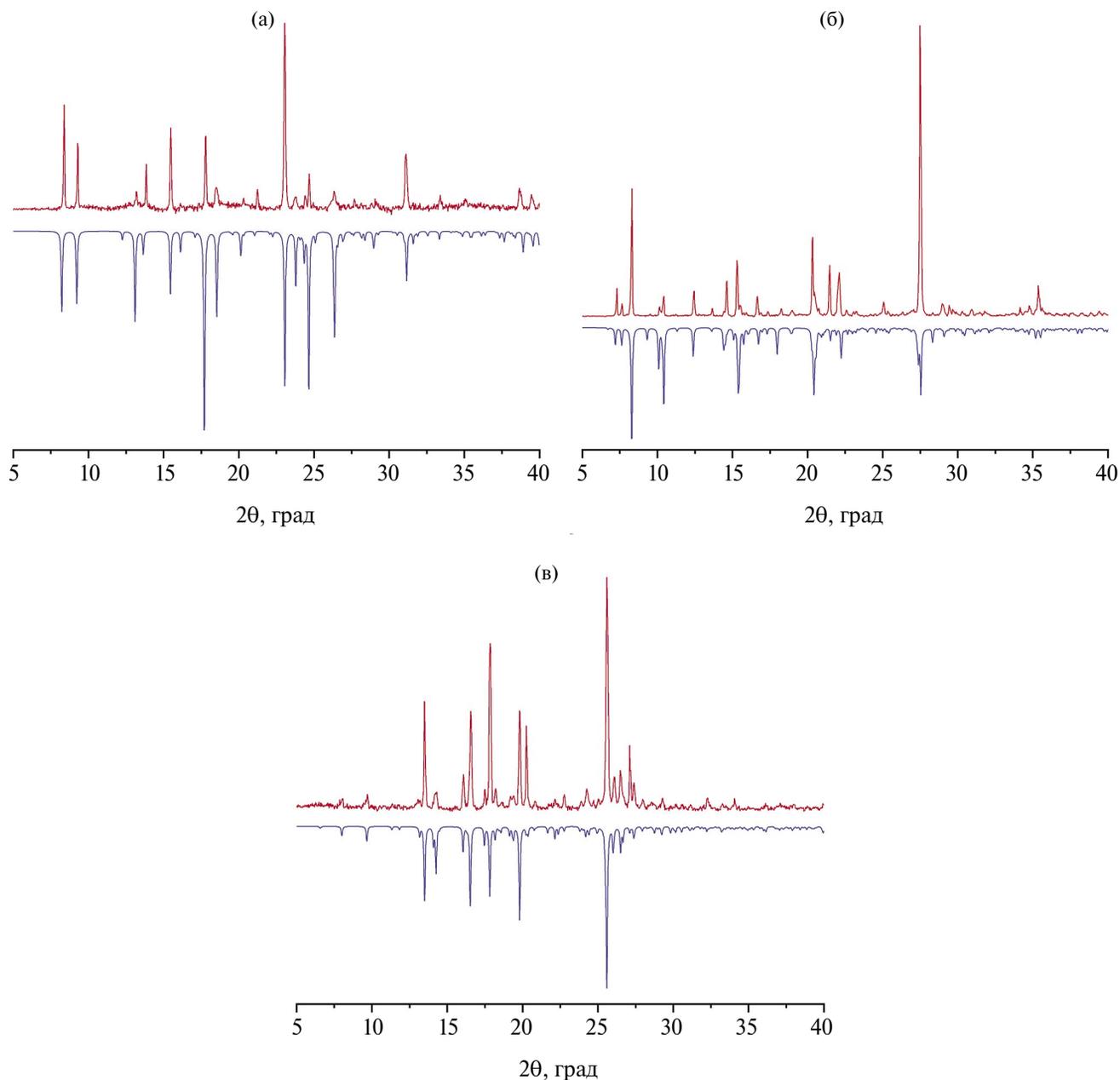


Рис. 2. Расчетные (внизу) и экспериментальные (вверху) порошковые дифрактограммы соединений I (а), II (б) и III (в).

атомы азота 1,2,4-триазольных циклов лиганда Tr_2Btd , три из четырех экваториальных позиций заняты атомами кислорода моно- и бидентатно координированной карбоксилатных групп аниона $2,5\text{-Fdc}^{2-}$, четвертая — молекулой воды (рис. 5а). Анионы $2,5\text{-Fdc}^{2-}$ и один из лигандов Tr_2Btd разупорядочены по двум близким позициям с равной заселенностью. Соединение III представляет собой цепочечный координационный полимер, в котором катионы Co^{2+} связаны

дикарбоксилат-анионами $2,5\text{-Fdc}^{2-}$ вдоль оси a , а лиганды Tr_2btd координированы монодентатно (рис. 5б). Отдельные цепи укладываются в ячейку попарно, таким образом, что координированные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей с атомами кислорода карбоксилатных групп в соседней цепи с расстоянием $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ 2.294 Å (рис. 5в). Кроме того, цепи удерживаются за счет коротких контактов $\text{S}\cdots\text{N}$ с межъядерным расстоянием 3.015 Å, что

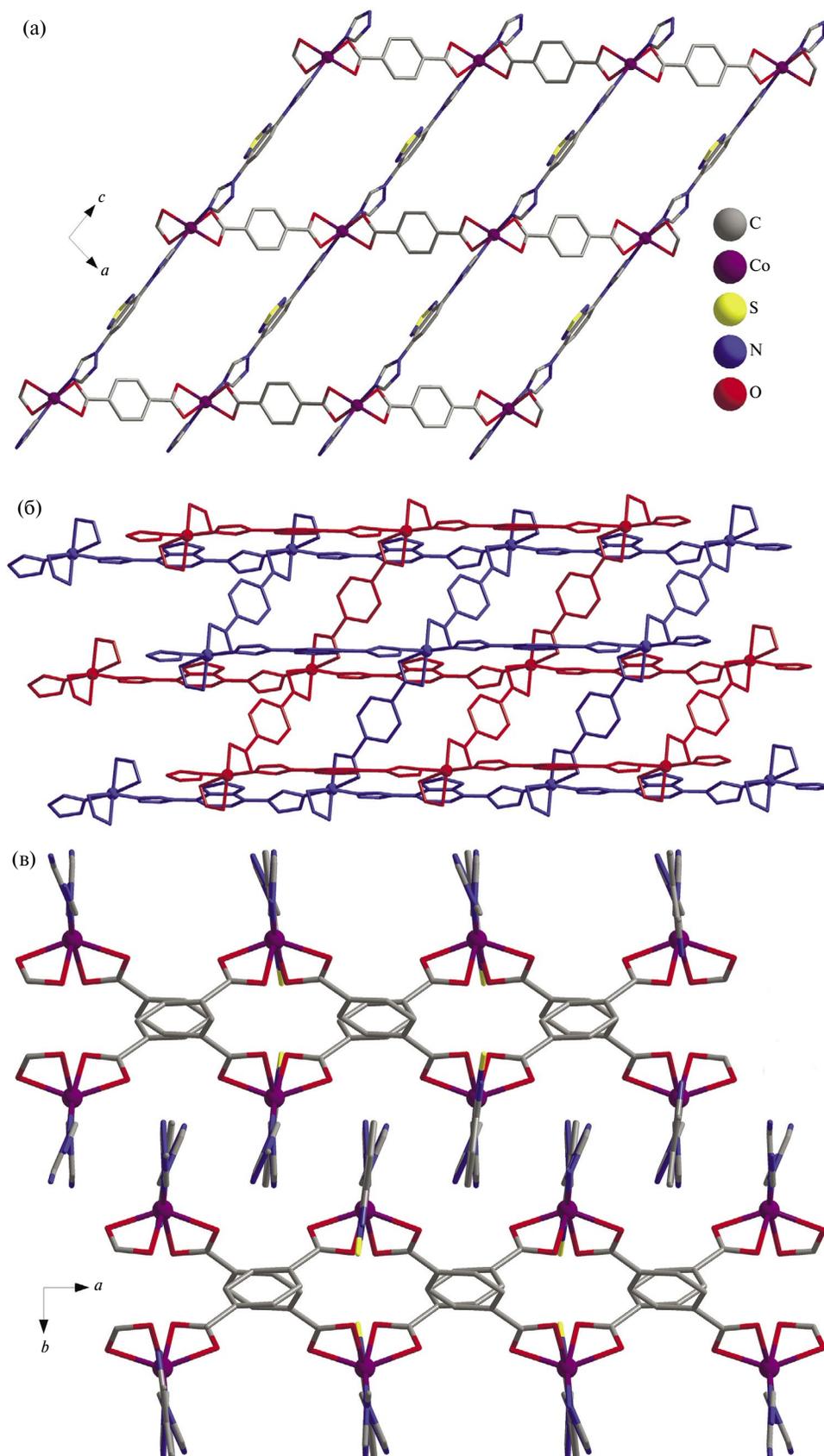


Рис. 3. Кристаллическая структура соединения I: фрагмент слоя координационного полимера (а); конкатенация соседних слоев (б); упаковка слоев с π - π -взаимодействиями между 2,1,3-бензотриазольными циклами (в).

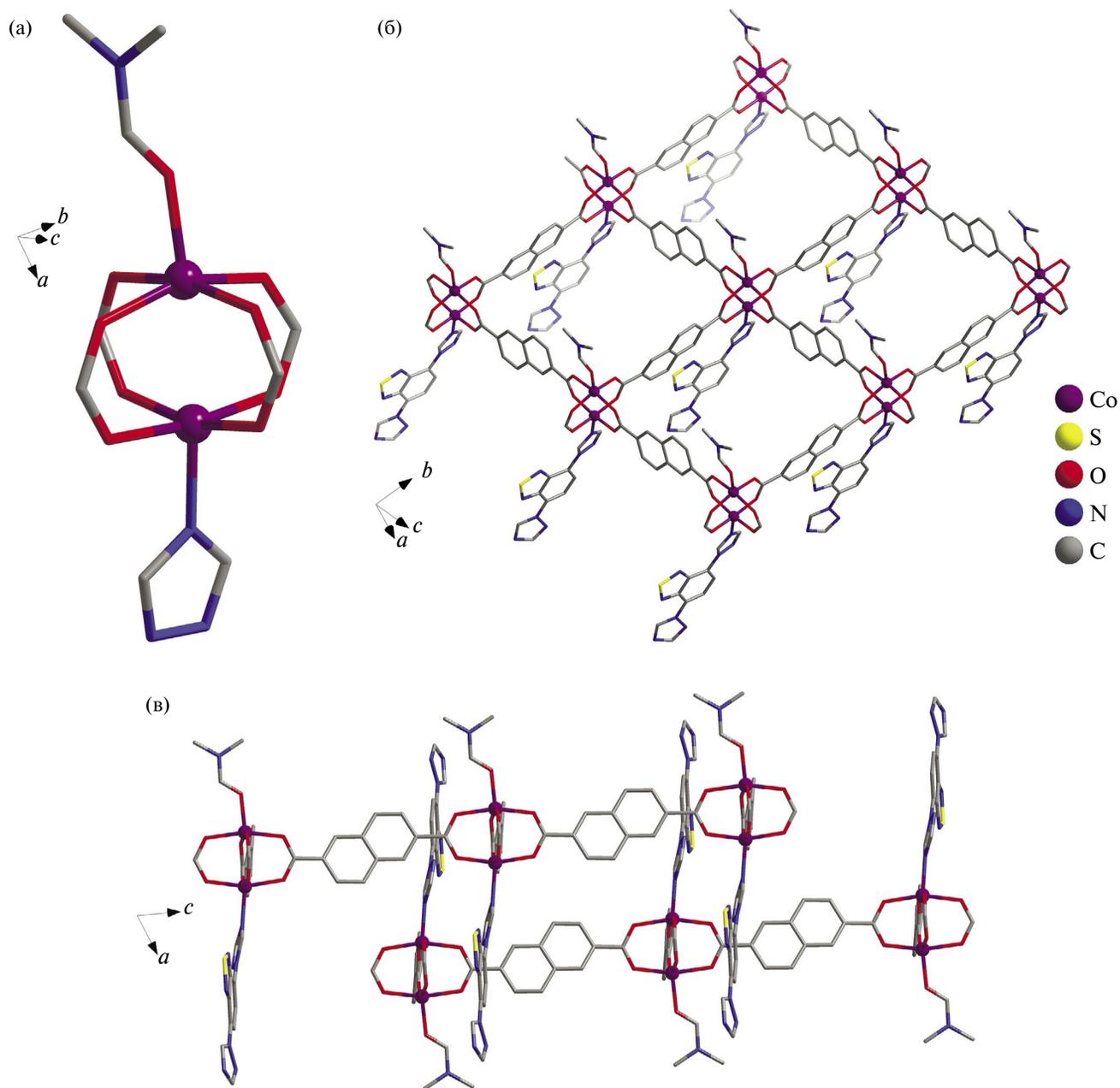


Рис. 4. Кристаллическая структура соединения II: биядерный вторичный строительный блок (а); фрагмент слоя координационного полимера (б); упаковка слоев с π - π -взаимодействиями между 2,1,3-бензотриазольными и нафталиновыми циклами (в).

на 0.335\AA меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и азота. Указанные взаимодействия приводят к образованию плотной упаковки, не имеющей какого-либо свободного объема.

При выполнении РСА соединения III была также идентифицирована дополнительная фаза IIIa (пространственная группа $P2/n$), образующаяся лишь в количестве нескольких кристал-

лов. Соединение IIIa имеет тот же состав, что и III, а структуры этих соединений отличаются только ориентацией фурановых циклов — в соединении III фурановые циклы направлены в одну сторону относительно цепи координационного полимера, тогда как в соединении IIIa наблюдается чередование их ориентации (рис. 5д). Следует отметить, что в порошковой дифрактограмме продуктов взаимодействия $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Tr_2Btd и $2,5\text{-H}_2\text{Fdc}$ отсутствуют заметные реф-

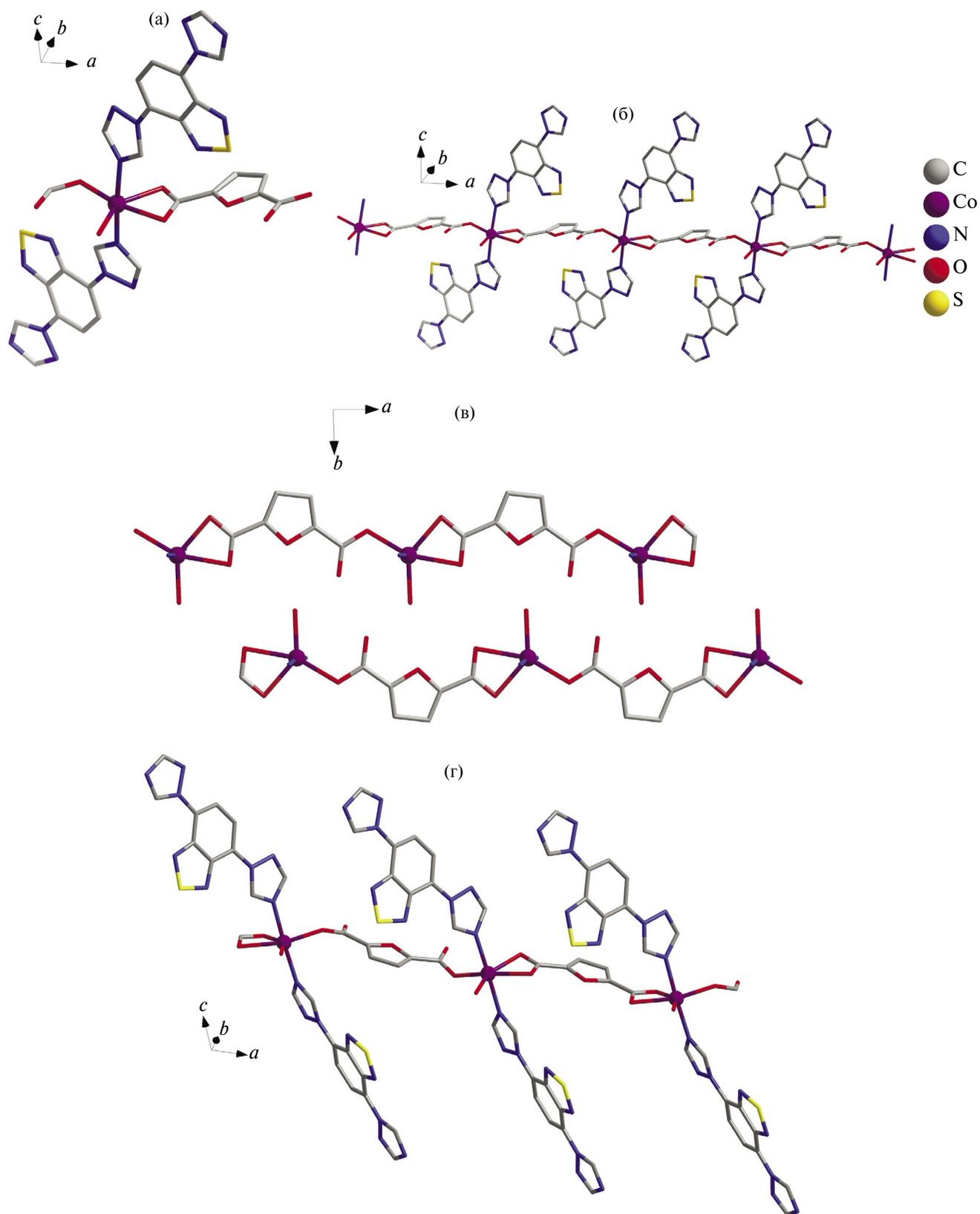


Рис. 5. Кристаллическая структура соединений III и IIIa: независимая часть структуры III (а); фрагмент цепи координационного полимера III (б); упаковка соседних цепей координационного полимера III (в); фрагмент цепи координационного полимера IIIa (г).

лексы фазы IIIa (рис. 2в), что подтверждает образование этой фазы лишь в микроколичествах.

Температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости были измерены для поликристаллических образцов МОКП с моноядерными (I и III) и биядерными (II) строительными блоками. В случае МОКП III с моноядерными блоками магнитная восприимчивость χ_p , скорректированная с учетом температурно-независимого диамагнетизма Ланжевена, демонстрировала парамагнитный характер во всем исследованном интервале температур, монотонно увеличиваясь при понижении температуры (рис. 6а). Кривая $(1/\chi_p)(T)$ в области низких температур с экспериментальной точностью стремилась в начало координат (рис. 6б), свидетельствуя об отсутствии значимых обменных взаимодействий между ионами Co^{2+} , что согласуется с большими расстояниями между ними в кристаллической структуре. Отсутствие межйонных взаимодействий позволяет рассчитать температурную зависимость эффективного момента ионов кобальта $\mu_{\text{эфф}}$, используя закон Кюри–Вейсса и приняв константу Вейсса θ , равной нулю. Полученная величина $\mu_{\text{эфф}}$ составляла $\approx 4.80 \mu_B$ на ион Co^{2+} при $T = 300 \text{ K}$ и уменьшалась до $\approx 3.54 \mu_B$ при $T = 1.77 \text{ K}$ (рис. 6б). Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ является типичным

для ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии $S = 3/2$, превышая чисто спиновый момент $\mu_{\text{эфф}} = 3.87 \mu_B$ благодаря значительному орбитальному вкладу. Столь же типичной для ионов Co^{2+} является и температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ [13], вызванная в основном расщеплением уровней иона в нулевом поле [45]. Используя подход, развитый в [45], коэффициент аксиального расщепления в нулевом поле можно оценить на уровне $D/k_B \approx 55 \text{ K}$.

Образец моноядерного соединения I демонстрирует похожие магнитные свойства (рис. 7а) с эффективным моментом $\mu_{\text{эфф}}$, изменяющимся от ≈ 4.67 до $\approx 3.5 \mu_B$ при охлаждении от 300 до 1.77 K. Анализ зависимостей $\chi_p(T)$ и $\mu_{\text{эфф}}(T)$ несколько осложнен наличием примесной ферромагнитной (ФМ) фазы с температурой Кюри $T_c \sim 50 \text{ K}$ в количестве $\sim 0.7 \text{ мол. \%}$ (отмечена звездочкой на рис. 7а). Исключить вклад ФМ фазы относительно просто: при нескольких температурах проводятся измерения полевых зависимостей намагниченности $M(H)$, которые раскладываются на ФМ, $M_{\text{ФМ}}$, и парамагнитную компоненты, затем температурная зависимость $M_{\text{ФМ}}(T)$ аппроксимируется и вычитается из значений полной намагниченности. На рис. 7б показано, что даже при минимальной

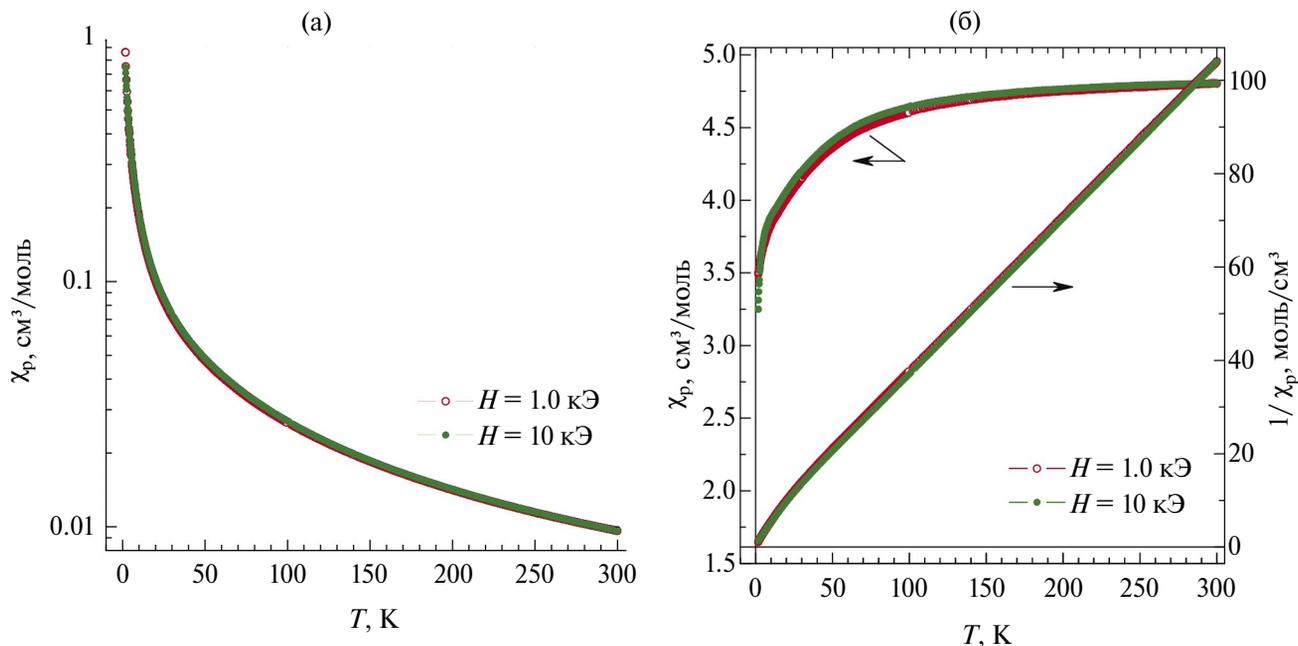


Рис. 6. Магнитные свойства соединения III: температурные зависимости парамагнитной компоненты магнитной восприимчивости χ_p , измеренные в магнитных полях $H = 1, 10 \text{ кЭ}$ (а); температурные зависимости обратной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$, приходящегося на один ион кобальта и рассчитанного в приближении невзаимодействующих ионов ($\theta = 0$) (б).

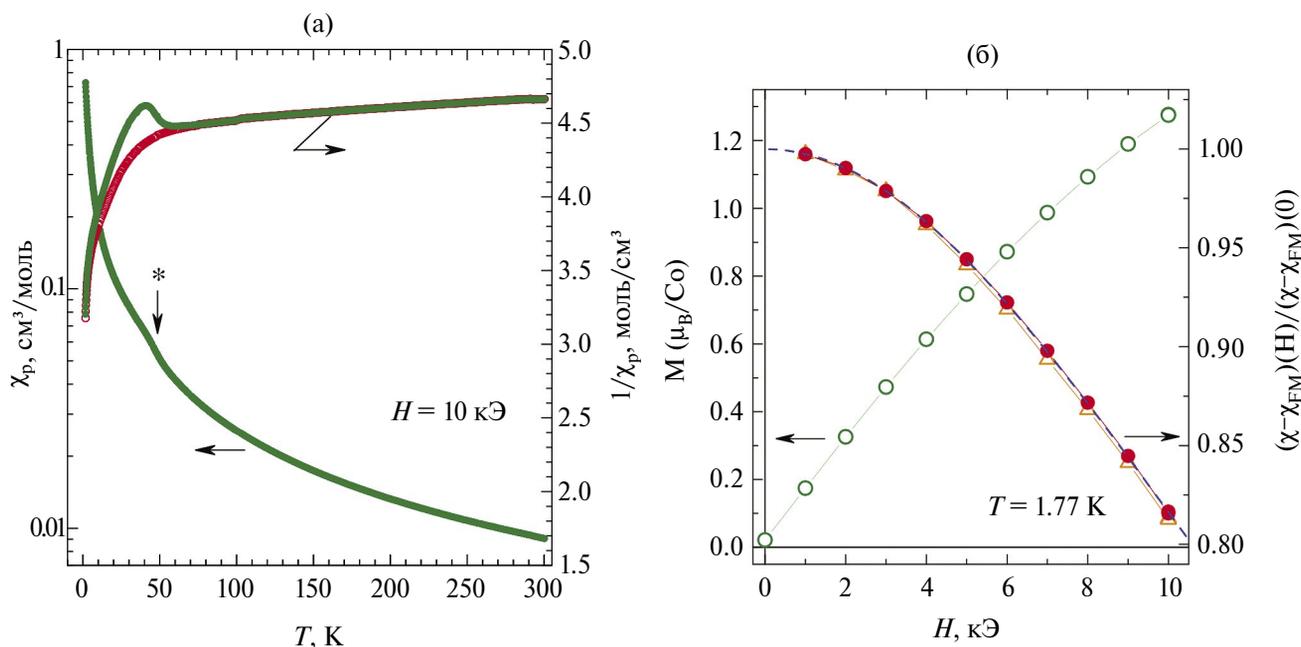


Рис. 7. Магнитные свойства соединения I: температурные зависимости парамагнитной компоненты магнитной восприимчивости χ_p , измеренной в магнитном поле $H = 10$ кЭ, и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$, приходящегося на один ион кобальта и рассчитанного в приближении не взаимодействующих ионов ($\theta = 0$), открытыми кружками показаны значения $\mu_{\text{эфф}}$ после вычитания вклада ФМ фазы с температурой Кюри $T_c \sim 50$ К (а); полевые зависимости намагниченности M , измеренной при $T = 1.77$ К, и нормированной магнитной восприимчивости χ , скорректированной с учетом ферромагнитного вклада (заполненные кружки) (б); штриховой линией на рисунке (б) показана аппроксимация данных функцией Бриллюэна для $S = 3/2$, $g = 2.44$; для сравнения приведены данные $\chi(H)/\chi(0)$ для соединения III (открытые треугольники).

температуре $T = 1.77$ К кривая $M(H)$ легко раскладывается на остаточную намагниченность $M_0 \approx 0.021 \mu_B/\text{Co}$, связанную с ФМ фазой, и парамагнитную компоненту с магнитной восприимчивостью $\chi(H)$, хорошо описываемой зависимостью на основе функции Бриллюэна $B_S(x)$:

$$\chi(H) = \frac{N_A g \mu_B S}{H} B_S\left(\frac{g \mu_B}{k_B T} SH\right),$$

со спином $S = 3/2$ и g -фактором, равным 2.44. Для сравнения на рис. 7б приведены данные $\chi(H)/\chi(0)$ для образца III, не имеющего ФМ примесей. Единственное видимое отличие состоит в несколько большем g -факторе ($g \approx 2.47$) у соединения III. После вычитания ФМ вклада, кривая $\mu_{\text{эфф}}(T)$ соединения I становится монотонной (рис. 7а) и может быть хорошо описана теоретическим выражением, учитывающим расщепление в нулевом поле [45], с коэффициентом $D/k_B \approx 27$ К, вдвое меньшим, чем у соединения III.

Магнитные свойства МОКП II с биядерными блоками качественно отличаются от МОКП I

и III: магнитная восприимчивость $\chi_p(T)$ является немонотонной и проходит через пологий максимум при $T_m \approx 180$ К (рис. 8а), что является характерным поведением антиферромагнитных (АФМ) димеров [46, 47]. Поскольку основное состояние АФМ димеров является синглетным, с магнитной восприимчивостью, стремящейся к нулю, низкотемпературное поведение χ_p исследуемых образцов становится очень чувствительным к наличию примеси мономеров или иных магнитных фаз. Действительно, как видно на рис. 8а, при низкой температуре магнитная восприимчивость МОКП II почти на два порядка меньше, чем у МОКП III, и на кривых $\chi_p(T)$ проявляются как вклад ФМ-примеси с температурой Кюри $\sim 42\text{--}44$ К, так и кюри-вейссовский парамагнитный вклад, проявляющийся ниже ~ 20 К. Поскольку ненулевой магнитный момент и сложное поведение при низкой температуре могут быть связаны как с примесными фазами, так и с неколлинеарностью спинов в составе АФМ-димера, полезно проанализировать полевую зависимость намагниченности $M(H)$ (вставка на рис. 8а). Полученные данные демонстрируют наличие остаточной намагниченно-

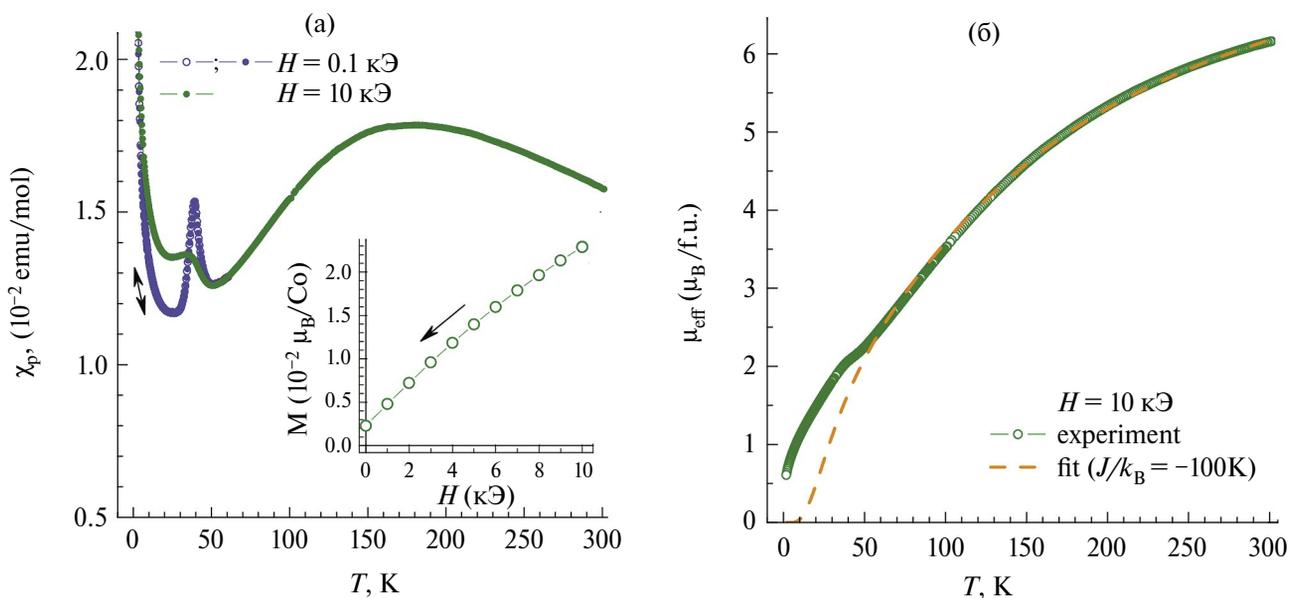


Рис. 8. Магнитные свойства соединения II: температурные зависимости парамагнитной компоненты магнитной восприимчивости χ_p , измеренные при термоциклировании в магнитном поле $H = 0.1$ кЭ и при охлаждении в поле $H = 10$ кЭ (а); температурная зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$, приходящегося на формульную единицу и рассчитанного в приближении невзаимодействующих молекул ($\theta = 0$), штриховой линией показана аппроксимация экспериментальных данных моделью АФМ-димеров $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ ($J/k_B \approx -100$ К) с учетом расщепления уровней ионов в нулевом поле ($D/k_B = 55$ К) (б).

сти, соответствующей ФМ-примеси на уровне ~ 0.1 мол. %, а форма полевой зависимости $M(H)$ хорошо описывается функцией Бриллюэна для спинов $S = 3/2$. Последнее подтверждает связь низкотемпературного парамагнитного вклада именно с моноядерными фрагментами, включающими $\sim 1.5\%$ ионов Co^{2+} . Температурная зависимость эффективного момента $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанного на формульную единицу (рис. 8б) демонстрирует переход димеров из синглетного основного ($T = 0$) состояния в парамагнитное высокотемпературное состояние. При этом видно, что даже при комнатной температуре в димерах сохраняется значительное АФМ-взаимодействие и величина $\mu_{\text{эфф}}$ еще далека от максимального значения. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ может быть качественно описана (рис. 8б) в рамках модели АФМ-димеров, описываемых гамильтонианом $H = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, с учетом расщепления уровней ионов Co^{2+} в нулевом поле [45, 47] (параметр D/k_B принят равным 55 К по аналогии с МОКП III). Аппроксимация данных в пределе сильной связи $|J| \gg |D|$ [45] дает величину обменного взаимодействия в димерах $J/k_B \approx -100$ К. Очевидно, что качество описания зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ можно улучшить, варьируя величину D , значения компонентов g -фактора и аккуратно учтя вклады

примесных фаз, но даже на имеющемся качественном уровне видно, что модель АФМ-димеров дает адекватное описание магнитных свойств биядерных блоков МОКП II.

Таким образом, были исследованы продукты взаимодействия нитрата кобальта с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и рядом ароматических дикарбоновых кислот и установлено, что строение образующихся металл-органических координационных полимеров зависит от природы дикарбоновой кислоты. Так, в случае терефталевой кислоты образуется слоистый координационный полимер с попарной конкатенацией соседних слоев и моноядерными строительными блоками, а в случае 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты — слоистый координационный полимер без конкатенации с биядерными строительными блоками. В аналогичных условиях с 2,5-фурандикарбоновой кислотой образуется цепочечный координационный полимер. Магнитные свойства координационного полимера с биядерными строительными блоками $\{\text{Co}_2(\text{COO})_4\}$ характеризуются антиферромагнитным взаимодействием ионов Co^{2+} с константой обменного взаимодействия $J/k_B \approx -100$ К, тогда как для координацион-

ных полимеров с моноядерными строительными блоками температурная зависимость магнитной восприимчивости является монотонной и свидетельствует о парамагнитных свойствах МОКП без обменных взаимодействий между катионами Co^{2+} . Синтезированные соединения являются первыми примерами координационных соединений с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотриадиазолом в качестве лиганда.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИНХ СО РАН, функционирующий при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (121031700321-3 и 121031700314-5) за проведенные физико-химические исследования. Авторы благодарны П.В. Дороватовскому и В.А. Лазаренко за помощь в проведении дифракционных экспериментов на Курчатовском источнике синхротронного излучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-43-00017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 5. С. 535 (Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63, P. 671). <https://doi.org/10.1134/S0022476622050018>
2. Dybtsev D.N., Bryliakov K.P. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 437. P. 213845.
3. You L.-X., Ren B.-Y., He Y.-K. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1304. P. 137687.
4. Zhou H.C.J., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5415.
5. Zhou W., Tang Y., Zhang X. et al. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 477. P. 214949.
6. Efimova A.S., Alekseevskiy P.V., Timofeeva M.V. et al. // Small Methods. 2023. V. 7. P. 2300752.
7. Wang W., Chen D., Li F., Xiao X., Xu Q. // Chem. 2024. V. 10. P. 86.
8. Sun N., Yu H., Potapov A.S., Sun Y. // Comments Inorg. Chem. 2024. V. 44. P. 203.
9. Коваленко К.А., Потанов А.С., Федин В.П. // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 4. RCR5026. (Kovalenko K.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. RCR5026). <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
10. Yuvaraj A.R., Jayarama A., Sharma D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 59. P. 1434.
11. Thorarinsdottir A.E., Harris T.D. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 8716.
12. Shuku Y., Suizu R., Tsuchiizu M., Awaga K. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 10105.
13. Demakov P.A., Kovalenko K.A., Lavrov A.N., Fedin V.P. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 259.
14. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 1269.
15. Du M., Li C.-P., Liu C.-S., Fang S.-M. // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 1282.
16. Pramanik B., Sahoo R., Das M.C. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 493. P. 215301.
17. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S. // Molecules. 2021. V. 26. P. 7392.
18. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // Food Chem. 2024. V. 445. P. 138747.
19. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. // Chemosensors. 2023. V. 11. P. 52.
20. Хисамов Р.М., Конченко С.Н., Сухих Т.С. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 12. P. 104047. (Khisamov R.M., Konchenko S.N., Sukhikh T.S. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 2113). <https://doi.org/10.1134/S0022476622120228>
21. Khisamov R.M., Ryadun A.A., Konchenko S.N., Sukhikh T.S. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8162.
22. Khisamov R.M., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 263.
23. Сухих Т.С., Огиенко Д.С., Баширов Д.А., Конченко С.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 68. № 4. С. 651 (Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Konchenko S.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 651). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2472-9>
24. Katlenok E.A., Kuznetsov M.L., Semenov N.A. et al. // Inorg. Chem. Front. 2023. V. 10. P. 3065.
25. Radiush E.A., Wang H., Chulanova E.A. et al. // ChemPlusChem. 2023. V. 88. Art. e202300523.
26. Федоров М.С., Филиппов И.А., Гиричева Н.И. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 11. 102145 (Fedorov M.S., Filippov I.A., Giricheva N.I. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63, P. 1872). <https://doi.org/10.1134/S0022476622110178>
27. Chernick E.T., Abdollahi M.F., Tabasi Z.A. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 572.
28. Yao S.L., Wu R.H., Wen P. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1297. 136925.
29. Cao X.Q., Wu W.P., Li Q. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 52. P. 652.

30. Li L.-Q., Yao S.-L., Tian X.-M. et al. // CrystEng-Comm. 2021. V. 23. P. 2532.
31. Yao S.L., Xiong Y.C., Tian X.M. et al. // CrystEng-Comm. 2021. V. 23. P. 1898.
32. Jin J.K., Wu K., Liu X.Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 21340.
33. Song C., Ling Y., Jin L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 45. P. 190.
34. Wu K., Liu X.-Y., Cheng P.-W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 18931.
35. Wu K., Jin J.K., Liu X.Y. et al. // J. Mater. Chem. C 2022. V. 10. P. 11967.
36. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. 2005.
37. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
38. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
39. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
40. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 133.
41. CrysAlisPro. Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET).
42. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
43. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
44. Healy C., Patil K.M., Wilson B.H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 419. P. 213388.
45. Boča R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 757.
46. Yue Q., Gao E.-Q. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 382. P. 1.
47. Abasheeva K. D., Demakov P. A., Polyakova E. V. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 2773.

Metal-Organic Frameworks of Cobalt(II) with 4,7-Di(1,2,4-triazol-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazole and Aromatic Dicarboxylic Acids: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties

D. I. Pavlov^{a,b}, A. N. Lavrov^b, D. G. Samsonenko^b, and A. S. Potapov^{a,b,*}

^a Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

^b Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: potapov@niic.nsc.ru

The reactions of cobalt(II) nitrate with 4,7-di(1,2,4-triazol-1-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (Tr₂btd) and aromatic dicarboxylic acids (terephthalic (H₂bdc), 2,6-naphthalenedicarboxylic (2,6-H₂Ndc), and 2,5-furandicarboxylic (2,5-H₂Fdc) acids) afford metal-organic frameworks [Co(Tr₂btd)(bdc)]_n (I) and {[Co₂(Tr₂btd)(Dmf)(2,6-Ndc)₂·Dmf]_n (II) with the layered structures and chain metal-organic framework [Co(Tr₂btd)₂(H₂O)(2,5-Fdc)]_n (III). Compounds I and III are paramagnetic in a temperature range of 1.77–300 K without exchange interactions between the Co²⁺ cations, and compound II exhibits the antiferromagnetic interaction between the Co²⁺ cations in the binuclear building blocks with the exchange interaction constant $J \approx -100$ K. Single crystals of the phase of compound IIIa with the identical composition but different structure are found when taking samples for X-ray diffraction (XRD) analysis. The molecular structures of metal-organic frameworks I, II, III, and IIIa are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2343141 (I), 2343297 (II), 2343296 (III), and 2343140 (IIIa)).

Keywords: metal-organic framework, cobalt, magnetic susceptibility, 2,1,3-benzothiadiazole, crystal structure

REFERENCES

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022, V. 63, P. 671. <https://doi.org/10.1134/S0022476622050018>
2. Dybtsev D.N., Bryliakov K.P. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 437. P. 213845.
3. You L.-X., Ren B.-Y., He Y.-K. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1304. P. 137687.
4. Zhou H.C.J., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5415.
5. Zhou W., Tang Y., Zhang X. et al. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 477. P. 214949.
6. Efimova A.S., Alekseevskiy P.V., Timofeeva M.V. et al. // Small Methods. 2023. V. 7. P. 2300752.
7. Wang W., Chen D., Li F., Xiao X., Xu Q. // Chem. 2024. V. 10. P. 86.
8. Sun N., Yu H., Potapov A.S., Sun Y. // Comments Inorg. Chem. 2024. V. 44. P. 203.
9. Kovalenko K.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. RCR5026. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>

10. Yuvaraj A.R., Jayarama A., Sharma D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 59. P. 1434.
11. Thorarinsdottir A.E., Harris T.D. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 8716.
12. Shuku Y., Suizu R., Tsuchiizu M., Awaga K. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 10105.
13. Demakov P.A., Kovalenko K.A., Lavrov A.N., Fedin V.P. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 259.
14. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 1269.
15. Du M., Li C.-P., Liu C.-S., Fang S.-M. // Coord. Chem. Rev. 2013. V. 257. P. 1282.
16. Pramanik B., Sahoo R., Das M.C. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 493. P. 215301.
17. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S. // Molecules. 2021. V. 26. P. 7392.
18. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // Food Chem. 2024. V. 445. P. 138747.
19. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. // Chemosensors. 2023. V. 11. P. 52.
20. Khisamov R.M., Konchenko S.N., Sukhikh T.S. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 2113.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622120228>
21. Khisamov R.M., Ryadun A.A., Konchenko S.N., Sukhikh T.S. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8162.
22. Khisamov R.M., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 263.
23. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Konchenko S.N. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 651.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2472-9>
24. Katlenok E.A., Kuznetsov M.L., Semenov N.A. et al. // Inorg. Chem. Front. 2023. V. 10. P. 3065.
25. Radiush E.A., Wang H., Chulanova E.A. et al. // ChemPlusChem. 2023. V. 88. Art. e202300523.
26. Fedorov M.S., Filippov I.A., Giricheva N.I. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63, P. 1872.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622110178>
27. Chernick E.T., Abdollahi M.F., Tabasi Z.A. et al. // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 572.
28. Yao S.L., Wu R.H., Wen P. et al. // J. Mol. Struct. 2024. V. 1297. 136925.
29. Cao X.Q., Wu W.P., Li Q. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 52. P. 652.
30. Li L.-Q., Yao S.-L., Tian X.-M. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 2532.
31. Yao S.L., Xiong Y.C., Tian X.M. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 1898.
32. Jin J.K., Wu K., Liu X.Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 21340.
33. Song C., Ling Y., Jin L. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 45. P. 190.
34. Wu K., Liu X.-Y., Cheng P.-W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. P. 18931.
35. Wu K., Jin J.K., Liu X.Y. et al. // J. Mater. Chem. C 2022. V. 10. P. 11967.
36. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Empirical X-ray Absorption Correction. 2005.
37. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. P. 1900184.
38. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
39. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
40. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 133.
41. CrysAlisPro. Agilent Technologies, Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171 .NET).
42. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
43. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
44. Healy C., Patil K.M., Wilson B.H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 419. P. 213388.
45. Boča R. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 757.
46. Yue Q., Gao E.-Q. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 382. P. 1.
47. Abasheeva K. D., Demakov P. A., Polyakova E. V. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. P. 2773.

Авторы сердечно поздравляют
члена-корреспондента РАН В.П. Федина
с 70-летним юбилеем!

УДК 543.442.3; 546.661; 547.771

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НЕЙТРАЛЬНОГО ТРИС-КОМПЛЕКСА ТЬ(III) С 4,4,5,5,6,6,6-ГЕПТАФТОР-1-(1-МЕТИЛ-1H-ПИРАЗОЛ-4-ИЛ) ГЕКСАН-1,3-ДИОНОМ

© 2024 г. И. В. Тайдаков^{1, 2, 3, *}, М. Т. Метлин¹, Д. А. Метлина^{1, **},
В. Е. Гончаренко^{1, 2}, Т. С. Власова³

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

² Национально-исследовательский институт "Высшая школа экономики", Москва, Россия

³ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: taidakov@gmail.com

**e-mail: metlinada@lebedev.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После правки 19.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

Исследовано взаимодействие 1,3-дикетона, содержащего 1-метил-1H-пиразол-4-ильный и перфторпропильный фрагменты с $TbCl_3 \times 6H_2O$ в присутствии NaOH в среде этанола. Структура и строение комплекса в кристаллическом виде исследованы методом монокристалльного РСА. Соединение $[Tb(L)_3(EtOH)_2]$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P\bar{1}$. Геометрия координационного полиэдра $\{LnO_8\}$ соответствует квадратной антипризме. В кристаллах комплекса реализуются межмолекулярные взаимодействия N...H–O, C–H...O и C–H...F приводящие к образованию супрамолекулярных цепочек. При облучении УФ-светом комплекс проявляет характеристичную для иона Tb^{3+} зеленую люминесценцию, обусловленную переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j = 2-6$). Определены основные фотофизические параметры люминесценции и предложена схема передачи энергии в комплексе. Синтезированное соединение может представлять интерес как самостоятельный люминофор или в качестве исходного вещества для получения гетеролигандных комплексов путем замещения молекул этанола во внутренней координационной сфере.

Ключевые слова: 1,3-дикетоны, люминесценция, перенос энергии, тербий, координационные соединения

DOI: 10.31857/S0132344X24090064, **EDN:** LXJOXE

В настоящее время различные комплексные соединения лантаноидов, обладающие люминесцентными свойствами, являются предметом интенсивных исследований [1–3]. Такой повышенный интерес вызван возможностью использования данных соединений в качестве активного слоя органических светоизлучающих диодов (англ. OLED — organic light-emitting diode) [4, 5], активной среды перестраиваемых лазеров [6], флуоресцентных меток и красителей [7–9], сенсоров [10–13] и элементов защиты ценных бумаг [14, 15].

С точки зрения люминесцентных свойств, введение перфторированных заместителей в молекулу лиганда может приводить к подавлению нежелательных процессов безызлучательной релаксации и таким образом способствовать повышению квантового выхода люминесценции комплекса в целом [16–20].

Ранее мы сообщали о синтезе 1,3-дикетонов, содержащих фрагмент пиразола и перфторалкильный заместитель [21]. В рамках продолжающихся работ по изучению комплексообразования

этого нового класса гетероциклических лигандов в данной работе мы хотели бы обобщить данные по синтезу и структуре комплексного соединения Tb (III) с 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(1-метил-1*H*-пиразол-4-ил)-1,3-гександионом (HL).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лиганд HL синтезировали по методике [21]. TbCl₃ × 6H₂O (99.99%, "Ланхит", Россия) использовали без дополнительной очистки. Остальные реактивы и растворители квалификации "для синтеза" получали от компании Acros Organics (Бельгия) и использовали без очистки.

Элементный CHN-анализ выполняли на анализаторе Elementar Vario MicroCube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Анализ на металл выполняли титрованием ЭДТА после кислотного разложения комплекса.

Спектры оптического поглощения измеряли с использованием двухлучевого спектрофотометра JASCO V-770 (Япония), работающего в спектральном диапазоне 190–3200 нм. Эксперименты проводили с растворами исследуемых веществ в ацетонитриле (MeCN) при молярной концентрации около 10⁻⁶ моль/л. Растворы помещали в кварцевые кюветы из стекла КУ-1 с длиной оптического пути 1 см.

Для регистрации спектров фотолюминесценции, оптического возбуждения и внешнего квантового выхода фотолюминесценции в твердой фазе использовали спектрофлуориметр Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75-22-C (Horiba, Япония–Франция–Канада), с ФЭУ Hamamatsu R13456 в качестве детектора. Источником непрерывного возбуждения служила ксеноновая дуговая лампа мощностью 75 Вт. Для измерения квантового выхода использовали интегрирующую сферу G8 (GMP, Швейцария).

Спектры фосфоресценции в видимом спектральном диапазоне для координационных соединений иона Gd³⁺ регистрировали на том же спектрофлуориметре, используя импульсную ксеноновую лампу в качестве источника возбуждения. Твердые образцы помещали в кварцевые капилляры и охлаждались до 77 К в кварцевом криостате, наполненном жидким азотом. Кинетику люминесценции регистрировали на том же приборе, используя импульсную ксеноновую лампу с частотой повторения импульсов 100 Гц и длительностью импульса 50 мкс.

Синтез комплекса *трис*-(4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-(1-метил-1*H*-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионато)(диэтанол) тербия(III) (I). Растворили 3 ммоль лиганда HL (0.960 г) в 15 мл этанола при нагревании и добавляли по каплям раствор 1 ммоль (0.373 г) TbCl₃ × 6H₂O в 5 мл воды. Раствор фильтровали, после чего при 40°C вводили по каплям при сильном перемешивании 3 мл (3 ммоль) 1*M* этанольного раствора NaOH. Затем выдерживали при 45°C 2 ч и оставляли на сутки при комнатной температуре. Осадок комплекса отфильтровывали, промывали на фильтре небольшим количеством воды, затем гексаном и сушили на воздухе при 30°C до постоянной массы. Для очистки полученное вещество затем перекристаллизовывали из абсолютного этанола и сушили при 20°C до постоянной массы. Кристаллы, пригодные для PCA, получали путем медленного испарения насыщенного раствора комплекса I в этаноле. Выход 0.822 г (68%) бесцветного мелкокристаллического порошка.

Найдено, %: C 33.96; H 2.64; N 7.27; Tb 13.31.

Для 45C₃₄H₃₀N₆O₈F₂₁Tb

вычислено, %: C 33.79; H 2.50; N 6.95; Tb 13.15.

PCA бесцветного пластинчатого монокристалла соединения I проведен на дифрактометре Bruker D8 Quest с использованием MoK_α-излучения λ = 0.71073 Å, φ- и ω-сканирование). Ввиду высокой степени анизотропии кристалла введен учет поглощения по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений [22]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным анизотропным MNK по F² для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода в структуре помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели "наездника", атомы водорода гидроксильных фрагментов молекул спирта найдены из разностных карт электронной плотности и уточнены свободно. Вся работа проведена с использованием программных пакетов SHELX [23, 24] и OLEX2 [25]. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры кристалла приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры структуры I депонированы в Кембриджской структурной базе данных (CCDC № 2177645; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее комплексы некоторых лантаноидов с подобными пиразольными лигандами, содержа-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{34}H_{30}N_6O_8F_{21}Tb$
M	1208.56
Температура, К	110(2)
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
a , Å	9.9043(11)
b , Å	13.8875(15)
c , Å	16.8785(18)
α , град	106.921(4)
β , град	97.955(4)
γ , град	99.285(4)
V , Å ³	2149.3(4)
Z	2
ρ (выч.), г/см ³	1.867
μ (MoK_{α}), мм ⁻¹	1.793
$F(000)$	1188
Диапазон θ , град	1.68–26.00
Всего отражений	18407
Независимых отражений (R_{int})	8369 (0.0844)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	6814
Количество уточняемых параметров	642
R -факторы (по отражениям с $I > 2\sigma$)	$R_1 = 0.0473$, $wR_2 = 0.1105$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0624$, $wR_2 = 0.1228$
GOOF	1.019
$\Delta\rho_{max} / \Delta\rho_{min}$, $e / \text{Å}^3$	1.918/–1.273

щими перфторированные заместители, были получены путем взаимодействия гидратированных гидроксидов $Ln(OH)_3 \times xH_2O$ ($Ln = Sm^{3+}, Eu^{3+}$) со спиртовыми растворами лигандов [26, 27] или путем взаимодействия солей лантаноидов (хлоридов или нитратов) со стехиометрически необходимым количеством лиганда и NaOH также в водно-спиртовой среде [28–30]. Реакция с гидроксидами лантаноидов возможна в виду достаточно высокой кислотности фторированных дикетонов [31], однако препаративно более сложна, чем одностадийный синтез. В данном случае удастся провести взаимодействие соли металла и лиганда в одну стадию ввиду достаточно низкой растворимости образующегося комплекса I (схема 1).

По данным рентгеноструктурного анализа, соединение I представляет собой молекулярный *трис*-комплекс (рис. 1), в котором атом тербия координирован шестью атомами кислорода карбонильных групп хелатирующих *b*-дикетонатных лигандов (Tb–O 2.320(4)–2.440(3) Å). Помимо того координационная сфера лантанида дополнительно насыщена двумя молекулами этанола, которые координированы к центральному атому двумя атомами кислорода гидроксильной группы (Tb–O 2.391(4), 2.403(3) Å). Таким образом, полиэдр атома тербия лучше всего описывается как квадратная антипризма с основаниями O(1)O(2)O(3)O(1S) и O(4)O(5)O(6)O(2S). Полученный комплекс изострукту-

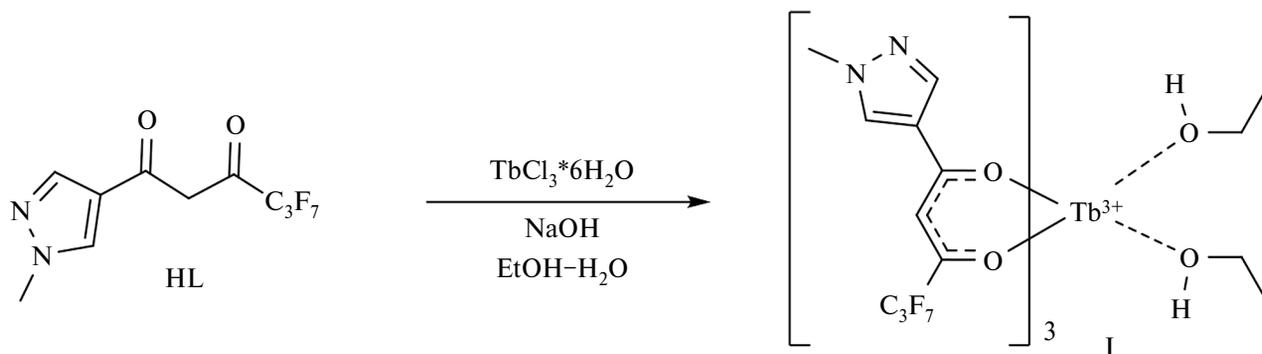


Схема 1. Синтез комплекса I.

рен аналогичным соединениям самария, европия [26] и гадолиния [28], что может быть объяснено схожими значениями ионных радиусов представленных лантанидов.

Анализ кристаллической упаковки соединения I позволил выявить наличие ряда межмолекулярных взаимодействий (рис. 2) вида O–H...N ($O(1S)...N(1)$ 2.726(6) Å, $\angle O(1S)-H(1S)...N(1)$

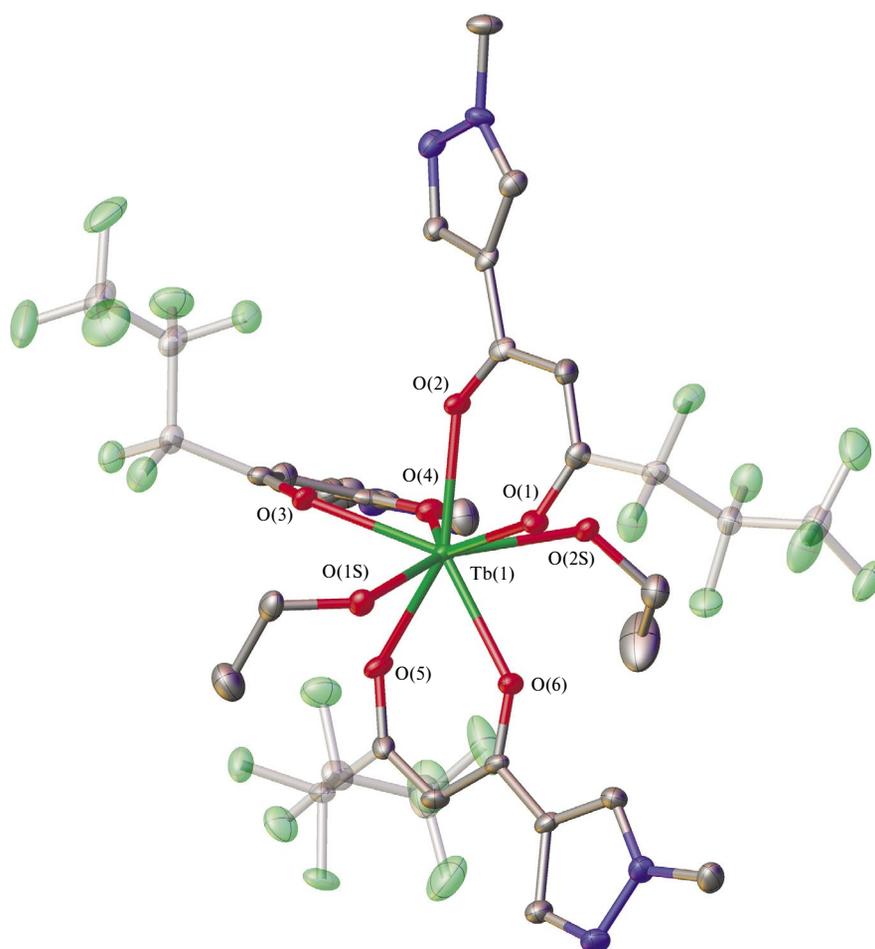


Рис. 1. Молекулярная структура соединения I. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов приведены с 50%-ой вероятностью, атомы водорода не представлены. Перфторированные заместители β-дикетонатного лиганда изображены полупрозрачными. Атомы тербия и его координационного окружения пронумерованы.

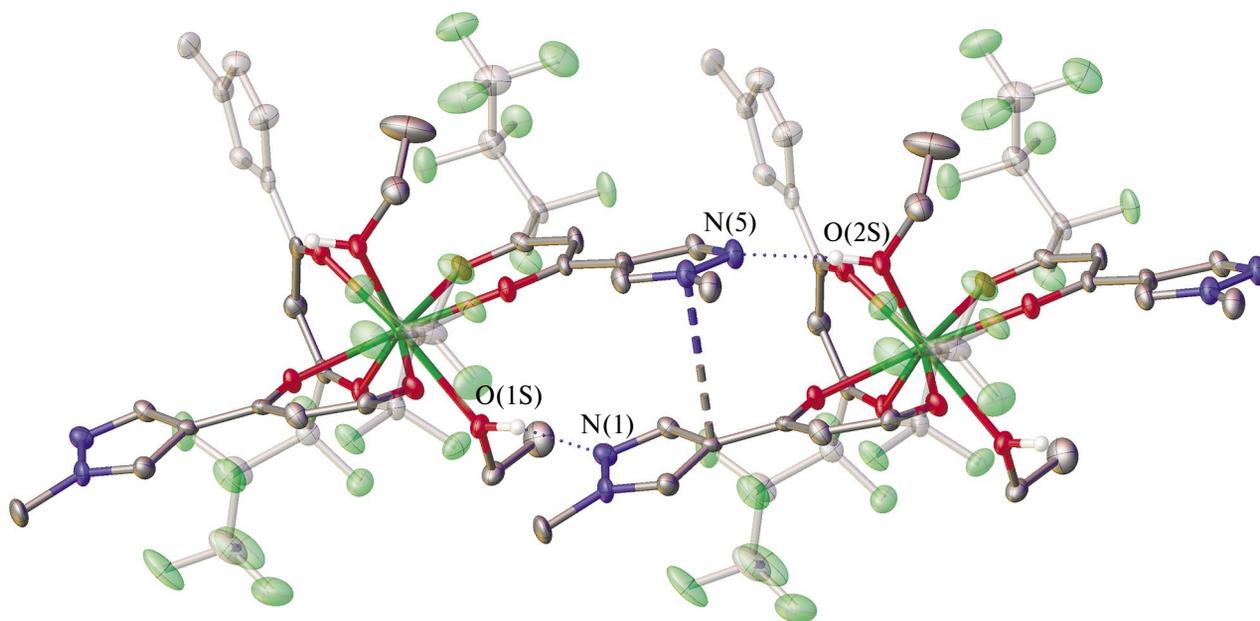


Рис. 2. Система водородных и $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий, стабилизирующих кристаллическую упаковку соединения I. Водородные связи изображены точечными линиями, кратчайшее расстояние между π -системами — штриховой линией. Представлены только атомы водорода гидроксильных групп молекул этанола, а перфторированные заместители β -дикетонатного лиганда изображены полупрозрачными.

$160.9(2)^\circ$, $O(2S)\cdots N(5)$ $2.802(7)$ Å, $\angle O(2S)-N(2S)\cdots N(5)$ $174(2)^\circ$, $\pi\cdots\pi$ (кратчайшее расстояние $N(6)\cdots C(7)$ $3.539(7)$ Å), $C-F\cdots p$ ($F(21)\cdots C(19)$ $3.013(7)$ Å, $\angle C(23)-F(19)\cdots C(19)$ $169.2(4)^\circ$). Такая группа межмолекулярных взаимодействий обуславливает кристаллическую упаковку соединения в виде супрамолекулярных цепочек, дополнительно стабилизированных различными слабыми взаимодействиями вида $C-H\cdots O$ и $C-H\cdots F$.

Спектры поглощения растворов комплекса I и свободного лиганда HL в ацетонитриле представлены на рис. 3. Комплекс I проявляет выраженное поглощение в ультрафиолетовой области спектра от 220 до 380 нм, связанное с электронными $\pi-\pi^*$ -переходами внутри 1,3-дикетонного фрагмента. Коэффициент молярной экстинкции составляет порядка $90\,000$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$ в спектральной полосе с максимумом на длине волны 325 нм для комплекса I. В его спектре не наблюдаются полосы собственного поглощения центрального иона Tb^{3+} , поскольку молярная экстинкция ($\epsilon \approx 10$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$) для иона значительно меньше, чем для органического лиганда HL.

Максимум в спектральной полосе 300–350 нм для раствора комплекса I смещен в коротковол-

новую область спектра на 20 нм относительно положения спектрального максимума для свободного лиганда HL. Это различие в спектрах поглощения может быть объяснено тем, что лиганд в составе комплекса жестко зафиксирован в енольной форме и, по-видимому, находится в частичном сопряжении с ароматическим фрагментом, в то время, как свободный лиганд в растворе находится в равновесном состоянии кето- и енольной форм. Энергия нижнего возбужденного синглетного уровня S_1 лиганда в комплексе I была определена по длинноволновому краю полосы поглощения в энергетическом представлении методом касательных. Энергия синглетного уровня S_1 составляет порядка $27\,400 \pm 100$ см $^{-1}$.

Спектр возбуждения ион-центрированной люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 300 К, при регистрации на длине волны 545 нм, представлен на рис. 4. В данном спектре выделяются две широкие полосы возбуждения в области 280–370 и 370–450 нм. Полоса в области 280–370 нм связана с возбуждением через электронные $\pi-\pi^*$ -переходы 1,3-дикетонного фрагмента. Присутствие полосы в области 370–450 нм может указывать на наличие дополнительного канала переноса энергии на ион либо посредством состояния с переносом заряда

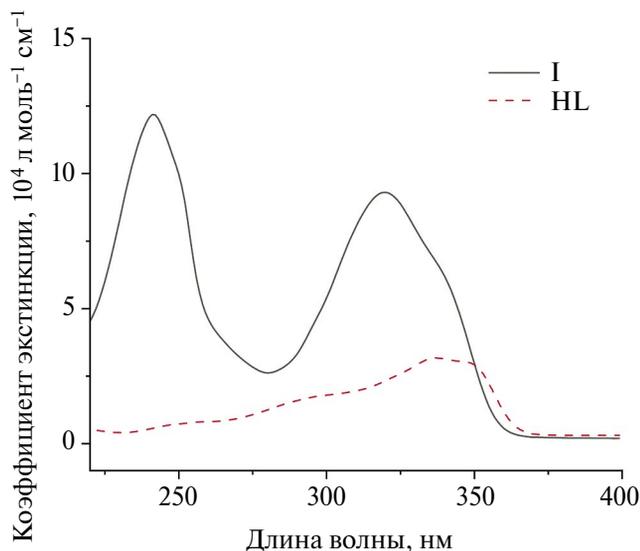


Рис. 3. Спектры поглощения растворов комплекса I (черная линия) и свободного лиганда HL (красная линия) в ацетонитриле, зарегистрированные при комнатной температуре.

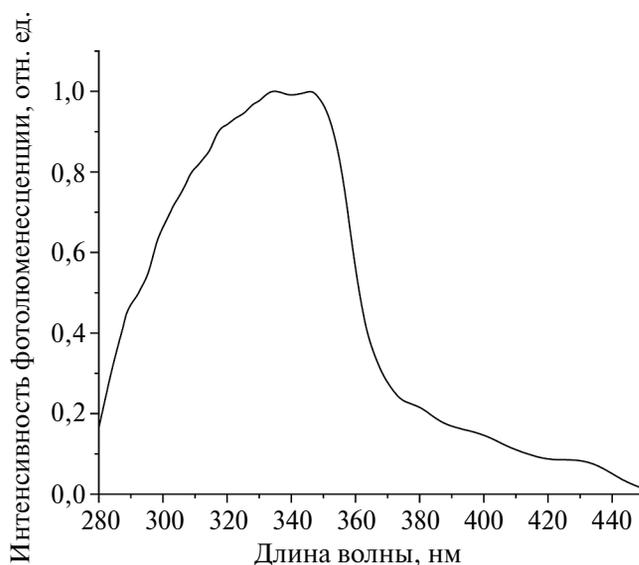


Рис. 4. Спектр возбуждения комплекса I в кристаллической фазе, зарегистрированный при комнатной температуре. Длина волны регистрации 545 нм.

с лиганда на лиганд (LLCT), либо внутрилигандного переноса заряда (ILCT). Эту спектральную полосу нельзя отнести к состоянию с переносом заряда с лиганда на металл (LMCT), поскольку ион Tb³⁺ обладает слишком высоким потенциалом восстановления для фотовосстановления. В спектре отсутствуют характерные полосы, связанные с резонансным возбуждением центрального иона Tb³⁺, что свидетельствует об эффективной сенсбилизации через лигандное окружение.

Спектры люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при возбуждении на длине волны 355 нм, зарегистрированные при 77 и 300 К, представлены на рис. 5. Спектры демонстрируют сложную структуру полос ион-центрированной люминесценции в видимом спектральном диапазоне. Соотнесение *f**-*f*-переходов иона Tb³⁺ спектральным полосам в спектре проведено на основе литературных данных [32]. Важно отметить, что в спектрах не наблюдается вклада со стороны флуоресценции и фосфоресценции лиганда L, что также указывает на эффективную передачу энергии электронного возбуждения от донора-лиганда к акцептору-иону.

При температуре 300 К полосы люминесценции оказываются неоднородно уширенными, что затрудняет анализ Штарковской структуры уровней энергии иона Tb³⁺ и симметрии координационного полиэдра комплекса I. Регистрация

эмиссии комплекса I при 77 К позволяет разрешить структуру полос ион-центрированной люминесценции. В табл. 2 представлены энергии Штарковских компонент *f**-*f*-переходов в ионе Tb³⁺.

Комплекс I демонстрирует ярко-зеленую (*X* = 0.31, *Y* = 0.62) ион-центрированную лю-

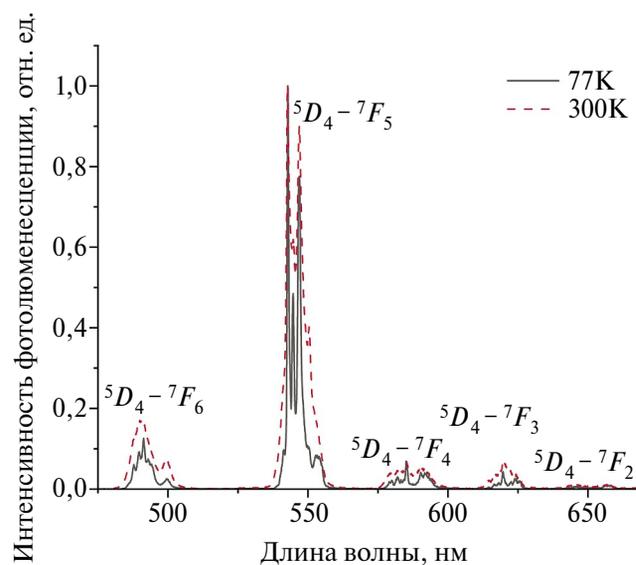


Рис. 5. Спектры люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 77 К (черная линия) и 300 К (красная линия). Длина волны источника возбуждения 355 нм.

Таблица 2. Энергии штарковских компонент $f^* \rightarrow f$ -переходов иона Tb^{3+} для комплекса I

$f^* \rightarrow f$ -переходы в ионе Tb^{3+}	Энергия, cm^{-1}
${}^5D_4 - {}^7F_6$ (490 нм)	20 500
	20 423
	20 354
	20 287
	20 223
	20 014
${}^5D_4 - {}^7F_5$ (545 нм)	18 475
	18 422
	18 362
	18 283
	18 236
	18 173
${}^5D_4 - {}^7F_4$ (585 нм)	18 067
	17 268
	17 243
	17 185
	17 143
	17 088
	16 940
${}^5D_4 - {}^7F_3$ (620 нм)	16 893
	16 842
	16 272
	16 221
	16 177
	16 137
	16 062
${}^5D_4 - {}^7F_2$ (645 нм)	16 027
	15 984
	15 480

минесценцию с высоким квантовым выходом 4.2% для такого класса соединений иона тербия. Диаграмма в цветовом пространстве CIE 1931 (International Commission on Illumination) для эмиссии комплекса I представлена на рис. 6.

Для определения энергии нижнего триплетного уровня T_1 был использован комплекс гадолиния $[Gd(L)_3(EtOH)_2]$ (II) с полностью аналогичным комплексу I лигандным окружением, синтезированный нами ранее [28].

Положение триплетных уровней большинства известных из литературы лигандов из класса 1,3-дикетонатов оказывается ниже резонансного уровня иона Gd^{3+} , что препятствует прямой передаче энергии от донора-лиганда к акцептору-иону Gd^{3+} . Отсутствие такой передачи способствует излучательной релаксации из триплетно-

CIE 1931

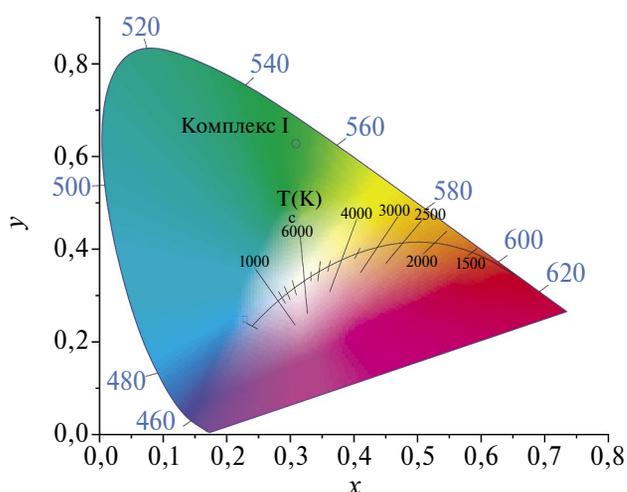


Рис. 6. Диаграмма цветности (цветовое пространство CIE 1931) для эмиссии комплекса I.

го состояния в основное синглетное состояние. Однако данный переход запрещен правилами отбора по спину, что приводит к низкой интенсивности эмиссии и сравнительно длительным временам жизни возбужденного состояния. Слабая эмиссия к тому же конкурирует с безызлучательной релаксацией. Таким образом, фосфоресценция комплекса II наблюдается только при низких (77 К) температурах.

Энергия нижнего триплетного уровня T_1 лиганда L была оценена с помощью метода касательных по краю высокоэнергетической полосы в спектре фосфоресценции для комплекса II, зарегистрированном при температуре 77 К (рис. 7). Энергия триплетного уровня T_1 , определенная с помощью данной методики, составляет $21\,700\text{ см}^{-1}$.

В простейшем случае затухание интенсивности люминесценции объясняется двухуровневой моделью (релаксация строго одного возбужденного состояния) и подчиняется моноэкспоненциальному закону:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{t_{obs}}}$$

где наблюдаемое время затухания t_{obs} определяется как

$$t_{obs} = \frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_{rad} + k_{nrad}}$$

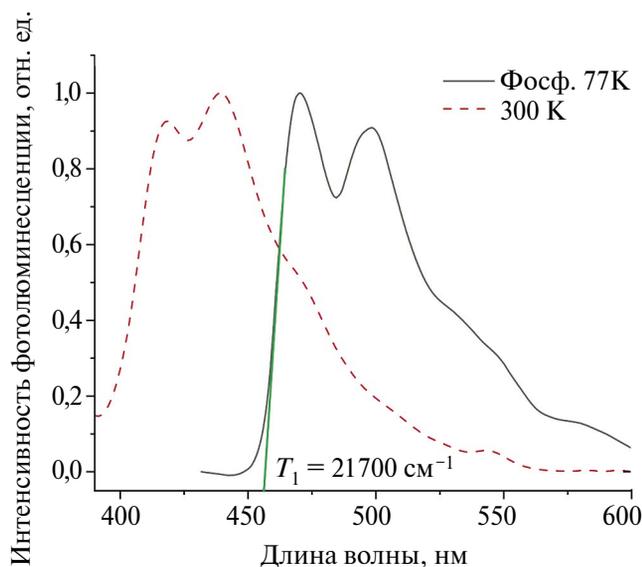


Рис. 7. Спектры флуоресценции (красная линия) при 300К и фосфоресценции (черная линия) при 77К для комплекса II в кристаллической фазе. Длина волны возбуждения 355 нм.

где k_{rad} и k_{trrad} – константы скорости излучательной и безызлучательной релаксации соответственно.

Кинетики фотолюминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 77 и 300 К представлены на рис. 8. Затухание люминесценции комплекса II может быть аппроксимировано моноэкспоненциальной зависимостью. Рассчитанные таким образом времена затухания составляют 533 и 51 мкс при 77 и 300 К соответственно.

Увеличение в 10 раз времени затухания люминесценции при охлаждении до 77 К комплекса I связано с "вымораживанием" колебаний связей в молекуле и уменьшением константы скорости безызлучательной релаксации k_{trrad} . Из энергетической диаграммы (рис. 9) следует, что ширина зазора между триплетным уровнем лиганда L и резонансным уровнем 5D_4 иона Tb^{3+} составляет величину порядка 1000 см^{-1} , что соизмеримо с энергией тепловых колебаний решетки при 300 К. Это приводит к тому, что миграция энергии возбуждения "зацикливается" между этими двумя уровнями, и в конечном счете энергия релаксирует безызлучательно. В свою очередь, охлаждение комплекса I до 77 К приводит к уменьшению энергии колебаний решетки и, как следствие, к уменьшению вероятности обратного теплового переноса энергии электронного возбуждения.

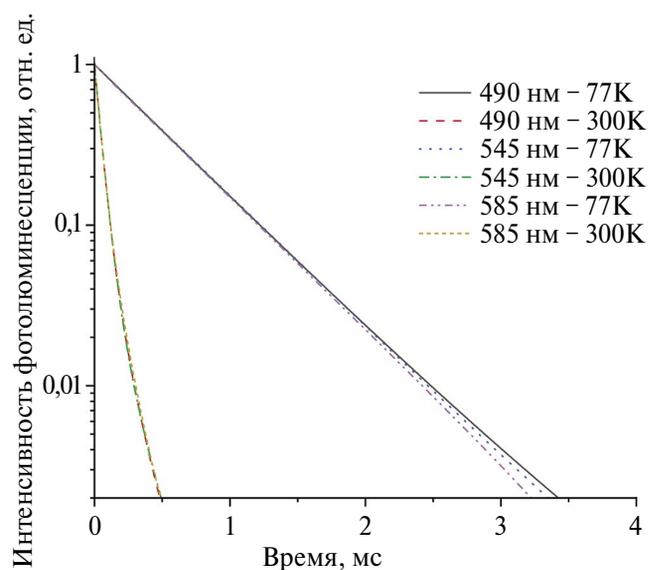


Рис. 8. Кинетики люминесценции комплекса I в кристаллической фазе при 77 и 300 К. Длина волны возбуждения 355 нм.

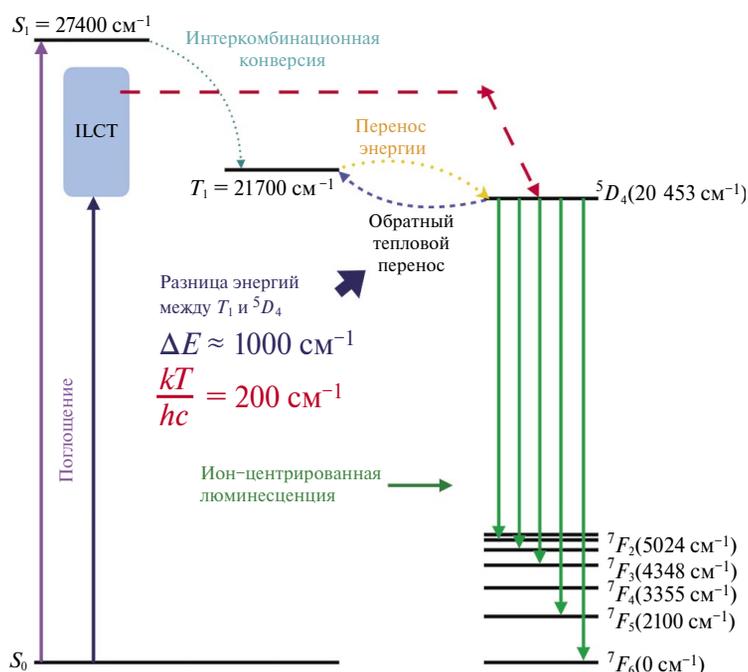


Рис. 9. Энергетическая диаграмма комплекса I и возможные пути передачи энергии возбуждения в данном комплексе.

Полученное время затухания люминесценции (533 мкс) комплекса I при 77 К сопоставимо с излучательным временем затухания для иона Tb^{3+} , известным из литературных данных [33]. Таким образом, можно предположить, что обратный тепловой перенос энергии является основным механизмом тушения излучения иона.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтетическая часть работы выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FFZZ-2022-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Costa I.F., Blois L., Paolini T.B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 502. P. 215590. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Saloutin V.I., Edilova Y. O., Kudyakova Y. S. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. № 22. P. 7894. <https://doi.org/10.3390/molecules27227894>
- De Sa G.F., Malta O. L., de Mello Donegá C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 196. № 1. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5)
- Chauhan A., Kumar A., Singh G. et al. // *J. Rare Earths.* 2024. V. 42. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.006>
- Wu A., Huo P., Yu G. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 10. № 22. P. 2200952. <https://doi.org/10.1002/adom.202200952>
- Ilmi, R., Kansız, S., Dege, N., Khan, M.S. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2019. V. 377. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.036>
- Bryleva Y.A., Arteme'v A.V., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 31. P. 13869. <https://doi.org/10.1039/D1NJ02441H>
- Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V. et al. // *IEEE Sens. J.* 2019. V. 19. № 17. P. 7365–7372. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2916498>
- Zairov R.R., Shamsutdinova N. A., Fattakhova A. N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1325–1331. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1456-2>
- Jia Y., Wang J., Zhao L., Yan B. // *Talanta.* 2022. V. 236. P. 122877. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122877>
- Lyubov D.M., Neto A.N.C., Fayoumi A. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10. № 18. P. 7176. <https://doi.org/10.1039/d2tc01289h>
- Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // *Food Chem.* 2024. P. 138747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>
- Wang L., Shi C., Zhang C. et al. // *Adv. Mater. Technol.* 2021. V. 6. № 8. P. 2100078. <https://doi.org/10.1002/admt.202100078>

14. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Adv. Mater. 2024. P. 2311939.
<https://doi.org/10.1002/adma.202311939>
15. de Azevedo L.A., Gamonal A., Maier-Queiroz R. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 29. P. 9261–9270.
<https://doi.org/10.1039/d1tc01357b>
16. Korshunov V.M., Metlina D. A., Kompanets V. O. et al. // Dyes and Pigments. 2023. V. 218. P. 111474.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111474>
17. de Oliveira T.C., de Lima J.F., Colaço M.V. et al. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 747.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>
18. Ilmi R., Iftikhar K. // J. Photochem. Photobiol. A. 2017. V. 333. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.014>
19. Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozevich S.A. et al. // J. Lumin. 2018. V. 196. P. 161.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006>
20. Varaksina E.A., Kiskin M.A., Lyssenko K.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. №. 45. P. 25748.
<https://doi.org/10.1039/d1cp02951g>
21. Taydakov I.V., Krasnoselsky S.S. // Chem. Heterocycl. Compd. 2011. V. 47. P. 695.
<https://doi.org/10.1007/s10593-011-0821-1>
22. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Germany: Univ. of Göttingen., 1997.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
<http://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
<http://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
26. Metlin M.T., Belousov Y.A., Datskevich N.P. et al. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 10. P. 2187.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3645-5>
27. Taidakov I.V., Lobanov A.N., Vitukhnovskii A.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 437.
<https://doi.org/10.1134/S1070328413050072>
28. Taidakov I.V., Vitukhnovskii A.G., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 7. P. 783.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613070218>
29. Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A. et al. // Dyes Pigments. 2020. V. 181. P. 108558.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108558>
30. Metlin M.T., Goryachii D.O., Aminev D.F. et al. // Dyes Pigments. 2021. V. 195. P. 109701.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109701>
31. Petrov A.I., Lutoshkin M.A., Taydakov I.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 6. P. 1074.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201403052>
32. Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃. Argonne, IL (United States): Argonne National Lab., 1978.
33. Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V. // Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Springer Series on Fluorescence. V. 7. Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. P. 1.
https://doi.org/10.1007/4243_2010_3

Neutral Terbium(III) Tris(complex) with 4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(1-methyl-1H-pyrazol-4-yl)hexane-1,3-dione: Synthesis, Structure, and Spectral Luminescence Properties

I. V. Taidakov^{a, b, c, *}, M. T. Metlin^a, D. A. Metlina^{a, **}, V. E. Goncharenko^{a, b}, and T. S. Vlasova^c

^a Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b National Research Institute Higher School of Economics, Moscow, Russia

^c Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: taidakov@gmail.com

**e-mail: metlinada@lebedev.ru

The reaction of 1,3-diketone containing 1-methyl-1H-pyrazol-4-yl and perfluoropropyl fragments with TbCl₃·6H₂O in the presence of NaOH in ethanol is studied. The molecular and crystal structures of the complex are studied by single-crystal X-ray diffraction (XRD). Compound [Tb(L)₃(EtOH)₂] crystallizes in the triclinic crystal system with the space group. The geometry of the coordination polyhedron {LnO₈} corresponds to a square antiprism. Intermolecular interactions N...H–O, C–H...O, and C–H...F leading to the formation of supramolecular chains are observed in crystals of the complex. The UV-irradiated complex exhibits green luminescence caused by transitions 5D₄ → 7F_j (j = 2–6) characteristic of the Tb³⁺ ion.

The main photophysical luminescence parameters are determined, and the scheme of energy transfer in the complex is proposed. The synthesized compound can be of interest as an independent luminophore or as the initial substance for the synthesis of heteroligand complexes by the substitution of ethanol molecules in the internal coordination sphere.

Keywords: 1,3-diketones, luminescence, energy transfer, terbium, coordination compounds

REFERENCES

- Costa I.F., Blois L., Paolini T.B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 502. P. 215590. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215590>
- Saloutin V.I., Edilova Y. O., Kudyakova Y. S. et al. // *Molecules.* 2022. V. 27. № 22. P. 7894. <https://doi.org/10.3390/molecules27227894>
- De Sa G.F., Malta O. L., de Mello Donegá C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2000. V. 196. № 1. P. 165. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5)
- Chauhan A., Kumar A., Singh G. et al. // *J. Rare Earths.* 2024. V. 42. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.006>
- Wu A., Huo P., Yu G. et al. // *Adv. Opt. Mater.* 2022. V. 10. № 22. P. 2200952. <https://doi.org/10.1002/adom.202200952>
- Ilmi, R., Kansız, S., Dege, N., Khan, M.S. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2019. V. 377. P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.036>
- Bryleva Y.A., Arteme'v A.V., Glinskaya L.A. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 31. P. 13869. <https://doi.org/10.1039/D1NJ02441H>
- Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V. et al. // *IEEE Sens. J.* 2019. V. 19. № 17. P. 7365–7372. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2916498>
- Zairov R.R., Shamsutdinova N. A., Fattakhova A. N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 1325–1331. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1456-2>
- Jia Y., Wang J., Zhao L., Yan B. // *Talanta.* 2022. V. 236. P. 122877. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122877>
- Lyubov D.M., Neto A.N.C., Fayoumi A. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10. № 18. P. 7176. <https://doi.org/10.1039/d2tc01289h>
- Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // *Food Chem.* 2024. P. 138747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>
- Wang L., Shi C., Zhang C. et al. // *Adv. Mater Technol.* 2021. V. 6. № 8. P. 2100078. <https://doi.org/10.1002/admt.202100078>
- Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // *Adv. Mater.* 2024. P. 2311939. <https://doi.org/10.1002/adma.202311939>
- de Azevedo L.A., Gamonal A., Maier-Queiroz R. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. № 29. P. 9261–9270. <https://doi.org/10.1039/d1tc01357b>
- Korshunov V.M., Metlina D. A., Kompanets V. O. et al. // *Dyes and Pigments.* 2023. V. 218. P. 111474. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111474>
- de Oliveira T.C., de Lima J.F., Colaço M.V. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 194. P. 747. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.046>
- Ilmi R., Iftikhar K. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2017. V. 333. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.014>
- Varaksina E.A., Taydakov I.V., Ambrozevich S.A. et al. // *J. Lumin.* 2018. V. 196. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.006>
- Varaksina E.A., Kiskin M.A., Lyssenko K A. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. №. 45. P. 25748. <https://doi.org/10.1039/d1cp02951g>
- Taydakov I.V., Krasnoselsky S.S. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011. V. 47. P. 695. <https://doi.org/10.1007/s10593-011-0821-1>
- Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Germany: Univ. of Göttingen., 1997.
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3. <http://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3. <http://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Metlin M.T., Belousov Y.A., Datskevich N.P. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. № 10. P. 2187. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3645-5>
- Taidakov I.V., Lobanov A.N., Vitukhnovskii A.G. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2013. V. 39. P. 437. <https://doi.org/10.1134/S1070328413050072>
- Taidakov I.V., Vitukhnovskii A.G., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 7. P. 783. <https://doi.org/10.1134/S0036023613070218>
- Metlina D.A., Metlin M.T., Ambrozevich S.A. et al. // *Dyes Pigments.* 2020. V. 181. P. 108558. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108558>

30. *Metlin M.T., Goryachii D.O., Aminev D.F. et al.* // Dyes Pigments. 2021. V. 195. P. 109701. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109701>
31. *Petrov A.I., Lutoshkin M.A., Taydakov I.V.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 6. P. 1074. <https://doi.org/10.1002/ejic.201403052>
32. *Carnall W.T., Crosswhite H., Crosswhite H.M.* Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF₃. Argonne, IL (United States): Argonne National Lab., 1978.
33. *Bünzli J.C.G., Eliseeva S.V.* // Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects. Springer Series on Fluorescence. V. 7. Berlin; Heidelberg: Springer, 2011. P. 1. https://doi.org/10.1007/4243_2010_3

Посвящается 70-летию члена-корреспондента РАН
профессора В.П. Федина

УДК 546.719:546.15

КЛАСТЕРНЫЙ ИОДИД РЕНИЯ Re_3I_9 КАК ПРЕКУРСОР В СИНТЕЗЕ [$\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$] И $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$

© 2024 г. Е. В. Горбачук^{1, 2}, М. А. Михайлов³, Д. Г. Шевень³,
М. Н. Соколов³, Д. Г. Яхваров^{1, 2, *}

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра "Казанский научный центр РАН", Россия

² Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: yakhvar@iorg.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

Установлено, что кластерный иодид рения Re_3I_9 в присутствии концентрированных кислот HCl и HCOOH при 130°C восстанавливается в [$\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$] с выходом 55%. В расплаве диметиламмония хлорида [$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$]Cl треугольный кластерный полимер Re_3I_9 трансформируется в дианионный биядерный кластерный комплекс [Re_2Cl_8]²⁻, который был выделен в виде тетрабутиламмонийной соли $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ с выходом 46%. Структура полученного комплекса [$\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$] подтверждена методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии, ИК-спектроскопии, а также спектров комбинационного рассеяния света. $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ идентифицирован по данным элементного анализа, энергодисперсионной спектроскопии, ИК- и КР-спектроскопии. Для раствора $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ в ацетонитриле получены данные масс-спектрометрии и характеристический электронный спектр поглощения.

Ключевые слова: кластеры, иодид рения(III), иодопентакарбонил рения, октахлородиренат(III) тетра-*n*-бутиламмония

DOI: 10.31857/S0132344X24090073, **EDN:** LXJFNO

Разнообразие соединений рения объясняется широким диапазоном его возможных степеней окисления от -1 до $+7$ и возможностью образовывать металлокластеры различной нуклеарности со связями $\text{Re}-\text{Re}$ кратности от 1 до 4, что характерно для невысоких ($< +3$) степеней окисления металла [1–3]. Соединения рения в степени окисления 0 и $+1$ — карбонильные комплексы [$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$] и [$\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$], где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, имеют особое значение для систематики, поскольку заполняют пробел между полным рядом гексакарбониллов [$\text{M}(\text{CO})_6$] группы VI ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), полной серией пентакарбониллов [$\text{M}'(\text{CO})_5$] и карбонилгалогенидов [$\text{M}'(\text{CO})_4\text{X}_2$] подгруппы железа ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$). Карбонилгалогениды

[$\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$] обладают высокой стабильностью [4] и проявляют каталитические свойства в реакциях полимеризации оксида циклогексена [5], гидросилилирования стирола [6], алкилирования аренов по Фриделю–Крафтсу [7], этерификации бензиловых спиртов [8], тандемной циклизации ω, ω -ацетилендиенолсилиловых эфиров [9], конденсации Кневенагеля между альдегидами и активными метиленовыми соединениями [10], $[2 + 2 + 2]$ -циклоприсоединения между 1,3-дикарбонильными соединениями и концевыми алкинами [11], метатезиса концевых и внутренних олефинов, дегидратационной тримеризации ариальдегидов [12], в реакции между эпоксидами и сверхкритическим CO_2 без

растворителей с образованием циклических карбонатов [13], что обусловлено тем, что они вступают в реакции как кислоты Льюиса и способны активировать связи $\text{C}(sp^2)\text{-H}$ и $\text{C}(sp^3)\text{-H}$ [14]. Известно, что $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ также способны реагировать с третичными моно- и дифосфинами, такими как PPh_3 и $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ с образованием комплексов трикарбонилгалогенидов рения $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ [15]. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ применяется в синтезе наночастиц из трикарбонильных комплексов $\text{Re}(\text{I})$, которые обладают высокой фотостабильностью, длительным временем жизни эмиссии, большими стоковыми сдвигами, меж-/внутримолекулярным переносом энергии/электронов и фотогенерацией активных форм кислорода. Трикарбонильные комплексы $\text{Re}(\text{I})$, полученные на основе $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$, являются перспективными компонентами для разработки специфических реагентов для визуализации биологических клеток [16].

Моноядерный комплекс $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ может быть получен из биядерного комплекса $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ воздействием на него соответствующего дигалогена X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [17]. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ также можно получить в реакции $[\text{Re}_2\text{CO}_{10}]$ с NaI [18]. Однако синтез $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ требует специального автоклавного оборудования, поскольку предполагает осуществление реакций под высоким давлением: восстановление Re_2O_7 при 250°C под давлением CO 250 атм [19] или восстановление метанольного раствора NaReO_4 при 230°C под давлением CO 221 бар в присутствии Cu . Установлено, что добавление меди повышает выход $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ с 75 до 90% [20].

Повышение давления необходимо и в синтезах $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ по другим методикам. Например, комплексы $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ и $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ получают восстановлением соответствующих хлоридов и бромидов рения (III) при давлении CO 200 атм в присутствии Cu при $220\text{--}230^\circ\text{C}$ [21]. Известны несколько методик получения $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$, также предполагающих повышенные давления: реакция $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ с CO и медным порошком в автоклаве под давлениями в 200 атм [22] или 45 атм [23]; взаимодействие металлического рения с безводным NiI_2 и CO при давлении 220 атм [22]; реакции KReO_4 с иодпроизводными метана (иодформа или иодметана) с CO при 200 атм в ротационном автоклаве [22, 24]. Мирославовым получен $^{188}\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ в реакции $^{188}\text{ReO}_4^-$ (изотоп ^{188}Re — β -излучатель с периодом полураспада 17 ч [25]) с KI и CO в 2 М серной кислоте

в сосуде высокого давления [26]. $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ также получали как один из продуктов реакции $[\text{Re}_3(\text{CO})_{13}(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3)]$ с иодом в CD_2Cl_2 в ЯМР ампуле [27].

В отличие от перечисленных выше методик, требующих применения высоких давлений и температуры, привлекательной является возможность получения $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ кипячением раствора гексаиодорената(IV) калия с муравьиной кислотой в иодистоводородной кислоте [28], восстановлением перрената калия в условиях открытой системы под воздействием гипофосфита натрия в смеси иодистоводородной и муравьиной кислот [29]. Однако существенный недостаток опубликованных методик [28] и [29] в том, что в них не указаны выходы продукта реакции $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$, в связи с чем об эффективности указанных методик трудно судить. Наши попытки воспроизвести их иногда давали выходы целевого продукта в пределах нескольких процентов, но большей частью были безрезультатными.

К другому ключевому соединению рения относится классическая кластерная соль октахлородирената(III) с тетрабутиламмонием, $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$, рассматриваемая как источник "строительных блоков" в кластерной химии [1, 30, 31]. На данный момент предложены следующие методики получения $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$: восстановление KReO_4 водородом при высоком давлении в соляной кислоте [1], кипячение перрената тетрабутиламмония (или калия) в бензоилхлориде [30, 32] или 4-метилбензоилхлориде (*para*-толуилхлориде) в течение нескольких часов с последующим добавлением растворов солей $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})^+$ в этаноле, насыщенных газообразным HCl [33, 34] и два более простых способа — восстановление KReO_4 фосфорноватистой кислотой в растворе соляной кислоты [1, 35, 36] с 40% выходом $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ и разложение $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$ в расплаве хлорида диэтиламмония с 60% выходом целевого соединения [37, 38].

В ряде недавних работ было показано, что легко доступный кластерный иодид рения(III) Re_3I_9 (удобный оптимизированный метод количественного получения чистой фазы описан в [39]) может служить удобной отправной точкой во многих цепочках химических превращений для получения других рениевых соединений, таких как: $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (и других гидратированных аквакомплексов треугольного иодохлоридного кластера) [40, 41], $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_{11}(\text{H}_2\text{O})]$

$4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{PyH})_2[\text{Re}_3\text{Br}_6(\text{PO}_4\text{H})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [39], полимерного $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]$ (и производных комплексов с H_2O , ЭPh_3 ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$), Dppm) [42], $[\text{Re}_3(\mu_3\text{-I})(\mu\text{-I})_3\text{I}_4(\text{Imes})_2]$ (Imes — 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазол-2-илиден) [43], $\text{Cs}_3\{[\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3](\text{N}_3)_9\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [44], $\{(\text{ReM})_4(\mu_3\text{-Se})_4\}(\text{CN})_{12}\}^{n-}$ [45].

В настоящей работе предложены удобные методики получения $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ и $((\text{h-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ исходя из кластерного иодида рения(III) Re_3I_9 , протекающие в мягких условиях и без использования высоких давлений токсичного CO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в инертной атмосфере при использовании стандартной аппаратуры Шленка. Очистку органических растворителей (дихлорметана, ацетонитрила и этилового спирта) проводили по стандартным процедурам; изопропиловый спирт, гексан, диэтиловый эфир использовали без специальной очистки. Исходные реагенты NH_4ReO_4 (ООО "Оптимум"), $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (АО "Вектон"), HCl (ООО "ТК АНТ"), HI (ПАО НПО "Йодобром"), HCOOH (ООО "АО РЕАХИМ") со степенью чистоты не ниже ч.д.а приобретены из коммерческих источников.

ИК-спектры записывали на спектрометрах VERTEX 80 ($600\text{--}100\text{ см}^{-1}$) и SCIMITAR FTS 2000 ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$). Спектры КР записывали на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba, Japan) с линией 632.8 нм He-Ne-лазера.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия выполнялась на спектрометре Hitachi Tabletop Microscope TM-3000, снабженном системой QUANTAX 70. Спектры поглощения записывали с помощью спектрофотометра Cary 60 (Agilent). Данные порошковой дифракции получали с использованием дифрактометра Tongda TD-3700 (CuK_α -излучение. $\lambda = 1.54178\text{ \AA}$).

ESI-MS масс-спектрометрические данные получали на жидкостном хроматографе — масс-спектрометре (LC-МС) фирмы Agilent (6130 Quadrupole MS, 1260 infinity LC). Анализ проводили в диапазоне масс $350\text{--}3000$ а.е.м. как для положительно, так и для отрицательно заряженных ионов в режиме SCAN. В качестве источника ионизации использовали электрораспыление. Осушителем служил поток газообразного азота, температура 350°C , скорость потока 7 л/мин ;

давление на распылителе (азот) 60 фунтов на кв. дюйм; напряжение на капилляре 4000 В . С целью сохранить слабо связанные формы в масс-спектрах напряжение на фрагментаторе было нулевым во всех экспериментах. Раствор исследуемого соединения (5 мкл) в дейтерированном ацетонитриле с концентрацией $\sim 10^{-4}\text{ г/мл}$ вводили в подвижную фазу (ацетонитрил "ос.ч.") со скоростью потока 0.4 мл/мин , распыляли и ионизировали. Экспериментальные пики сравнивали с расчетными, в том числе и по изотопному распределению. Для расчетов использовали программу Molecular Weight Calculator by Matthew Monroe.

Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Euro EA 3000.

Синтез Re_3I_9 . Re_3I_9 получали по модифицированной методике [39]. В тефлоновый реактор емкостью 32 мл помещали порошок NH_4ReO_4 (2 г , 3.72 ммоль), добавляли 28 мл водного раствора иодоводородной кислоты ($\rho = 1.5\text{ г/мл}$, $\omega \approx 45\%$ [46]). Реактор закрывали тефлоновой крышкой и помещали в металлический цилиндр с металлической плотно завинчивающейся крышкой. Металлический цилиндр выдерживали в печи при температуре 200°C в течение 10 ч . После охлаждения в течение 30 мин до комнатной температуры реактор открывали и реакционную смесь фильтровали через стеклянный фильтр. Черный кристаллический порошок собирали на фильтре и промывали этанолом до тех пор, пока промывающая жидкость не становилась бесцветной, затем порошок промыли диэтиловым эфиром и хорошо сушили током воздуха. Выход Re_3I_9 3.9 г (93%). Дифрактограмма продукта (рис. 1) соответствует рассчитанной исходя из опубликованных структурных данных для монокристалла Re_3I_9 [47].

ИК-спектр (область $600\text{--}100\text{ см}^{-1}$; KBr ; $\nu, \text{ см}^{-1}$) совпадает с ранее опубликованным [39].

Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соотношение элементов Re/I соответствует теоретическому ($1 : 3.3$).

Синтез $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$. В стеклянную ампулу помещали порошок Re_3I_9 (0.5 г , 0.29 ммоль), добавляли 1 мл HCOOH ($\rho = 1.2\text{ г/мл}$, $\omega = 85\%$, 22.2 ммоль) и 1 мл HCl ($\rho = 1.17\text{ г/мл}$, $\omega = 35\%$ [46], 11.4 ммоль). После вакуумирования ампулу запаивали, на $1/3$ длины погружали в песча-

ную баню и выдерживали при перемешивании в течение 72 ч при температуре 130°C . По мере прохождения синтеза в верхней холодной зоне ампулы конденсируется $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ в виде крупных практически бесцветных кристаллов. После окончания синтеза, остывшую до комнатной температуры ампулу встряхивали, чтобы большая часть $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ была смыта реакционной смесью на дно ампулы).

После охлаждения ампулу вскрывали и реакционную взвесь (серо-коричневая взвесь, с вкраплениями бесцветных кристаллов целевого соединения) извлекали из вскрытой ампулы в стакан. Добавляли 20 мл изопропанола и фильтровали через стеклянный фильтр G4, дополнительно промывая твердую взвесь изопропанолом до обесцвечивания фильтрата, и сушили током воздуха. Твердую взвесь заливали 40 мл дихлорметана и фильтровали, собирая фильтрат, содержащий целевое соединение. Фильтрат упаривали на роторном испарителе до образования бело-серого порошка, который промывали небольшим количеством гексана (от следов I_2) на небольшом стеклянном фильтре и сушили током воздуха. Вместо гексана можно использовать диэтиловый эфир. Выход продукта 218 мг (55%). С целью дополнительной очистки вещество можно получить в виде массы монокристаллов при медленном насыщении раствора $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ в дихлорметане парами Et_2O . Дифрактограмма продукта (рис. 2) соответствует рассчитанной для монокристалла $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ [18].

ИК-спектр (KBr ; ν , cm^{-1}): 89 сл, 99 сл, 108 сл, 119 сл, 130 ср, 139 сл, 151 пл, 162 с, 177 сл [48]. КР-спектр (cm^{-1}): 34 сл, 42 сл, 57 с, 122 с, 129 с, 164 с, 356 ср, 441 ср, 477 ср, 590 сл [48].

Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соотношение элементов $\text{Re} : \text{I} = 1 : 1$.

Синтез $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Порошок $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (6.48 г, 0.08 моль), предварительно просушенный в вакууме с откачиванием при 100°C в течение 2 ч, и порошок Re_3I_9 (0.864 г, 0.51 ммоль) тщательно перетирали в фарфоровой ступке. Смесь помещали в стеклянную ампулу. После вакуумирования ампулу отпаивали и помещали в масляную баню на $1/3$ ее объема и выдерживали 2 ч при 220°C . В течение нагревания в ампуле образуется расплав темного цвета. Остывшую ампулу вскрыли, расплав практически без остатка растворяли в водном растворе HCl (6М, 160 мл), получив зеленый раствор. К раствору добавляли концентрированный раствор $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Br}$ (12 г, 0.037 моль) в водном растворе HCl (6М, 50 мл), в результате чего образовался зеленый осадок, который отфильтровывали через стеклянный фильтр G4, промывали 50 мл 6М HCl , этанолом, диэтиловым эфиром (25 мл). Выход продукта 400 мг (46%).

Найдено, %: С 33.6; Н 6.4; N 2.5.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Re}_2$
вычислено, %: С 33.7; Н 6.4; N 2.46.

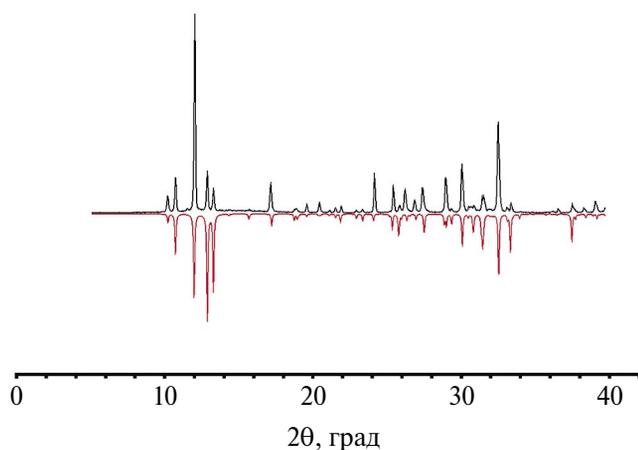


Рис. 1. Дифрактограмма для полученного порошкового образца Re_3I_9 (показана черным цветом) и теоретически рассчитанная (показана красным цветом) из данных РСА для монокристалла Re_3I_9 .

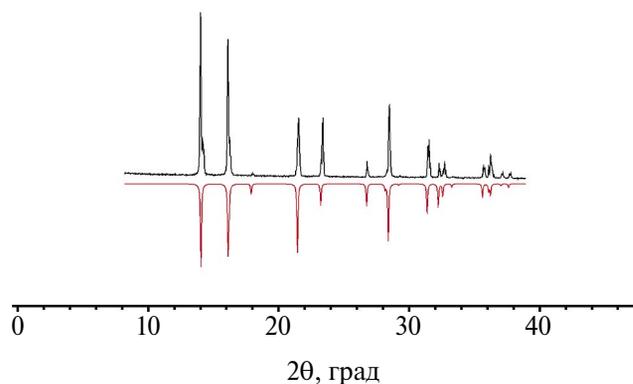


Рис. 2. Дифрактограмма для полученного порошкового образца $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ (показана черным цветом) и теоретически рассчитанная (показана красным цветом) из данных РСА для монокристалла $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 333 с (Re–Cl) [49, 50].

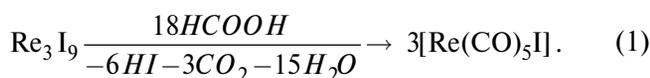
ESI-MS (MeCN, m/z): 620.6 максимальный центральный сигнал в изотопном распределении ($[\text{Re}_2\text{Cl}_7]^-$; 620.7 выч.), 897.8 максимальный центральный сигнал в изотопном распределении ($\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^-$; 897.9 выч.).

Вещество в виде массы монокристаллов может быть получено диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса в ацетонитриле. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, соотношение элементов Re : Cl для поликристаллического образца соответствует теоретически рассчитанному 1 : 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ нами предложена новая, альтернативная ранее опубликованной [28, 29], воспроизводимая методика, основанная на реакции восстановления Re_3I_9 [39] с помощью HCOOH в присутствии HCl, в запаянной стеклянной ампуле. Недостаток открытых систем заключается в невозможности создания повышенного давления CO и возможной потере летучего $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ вместе с потоком инертного газа [21, 51], что нами было подтверждено при попытке синтеза $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ с использованием прямого холодильника (высота 50 см): кристаллов $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ на холодных частях внутренней трубки обратного холодильника обнаружено не было.

В разработанной методике в качестве источника рения было взято предвосстановленное соединение Re(III) вместо используемых в аналогичных синтезах Re(IV) [28] и Re(VII) [20], что должно облегчать восстановительное карбонилирование. Ампульный синтез $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ требует длительного времени нагревания, не менее 3 сут, для достижения 55% выхода целевого соединения. Перегрев ампулы или более длительный нагрев чреват взрывом. Уравнение реакции, согласно которому получается $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$, можно записать в следующем виде:

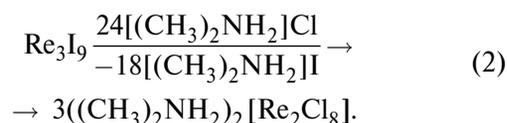


Добавление $\text{HCl}_{\text{конц}}$ влияет на прохождение реакции: в отсутствие HCl (концентрированный раствор) образования $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ не наблюдается, а при замене HCl на $\text{HI}_{\text{конц}}$ выход продукта

реакции значительно снижается. Обладая повышенной летучестью [21, 51] $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ покидает горячую зону ампулы и конденсируется на холодной, на которой гетерофазная реакция с парами HCl с замещением I⁻ на Cl⁻ не происходит. Оставшаяся твердая фаза из горячей зоны, согласно данным энергодисперсионного анализа, содержит элементы Re и I в соотношении 1 : 3 и представляет собой исходное вещество Re_3I_9 исходя из данных рентгенофазового анализа и характеристических полос в ИК-спектре в дальней области [39].

Очищенный и высушенный $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ в виде поликристаллической массы идентифицирован данными рентгенофазового анализа (рис. 2), энергодисперсионного анализа (найденное соотношение элементов Re : I = 1 : 1), для образца записаны характеристические ИК- и КР-спектры [48].

Для синтеза $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ использовался подход, описанный в работах [37, 38], но в качестве источника рения был взят гораздо более доступный Re_3I_9 вместо $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$. Химическое превращение осуществляется согласно уравнению (2), в расплаве хлорида диметиламония (альтернативная замена диэтиламмония) при 220°C.



Целевое соединение $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ выпадает в виде осадка при добавлении к раствору $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ в 6M $\text{HCl}_{\text{p-p}}$ избытка $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$; при этом $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{I}$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Br}$ остаются в растворе. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для порошкового образца, в главном продукте реакции галогены Br и I отсутствуют, а соотношение элементов Re : Cl соответствует теоретическому 1 : 4. Элементный анализ на C, H, N соответствует теоретически рассчитанному содержанию указанных элементов в твердом образце для $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Электронный спектр поглощения ацетонитрильного раствора $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ идентичен и свидетельствует о наличии в растворе сольватированных кластерных анионов $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ с характерными для данных частиц полосами поглощения 310 нм (интенсивный) и 680 нм (уширенный). ESI-MS спектр $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$

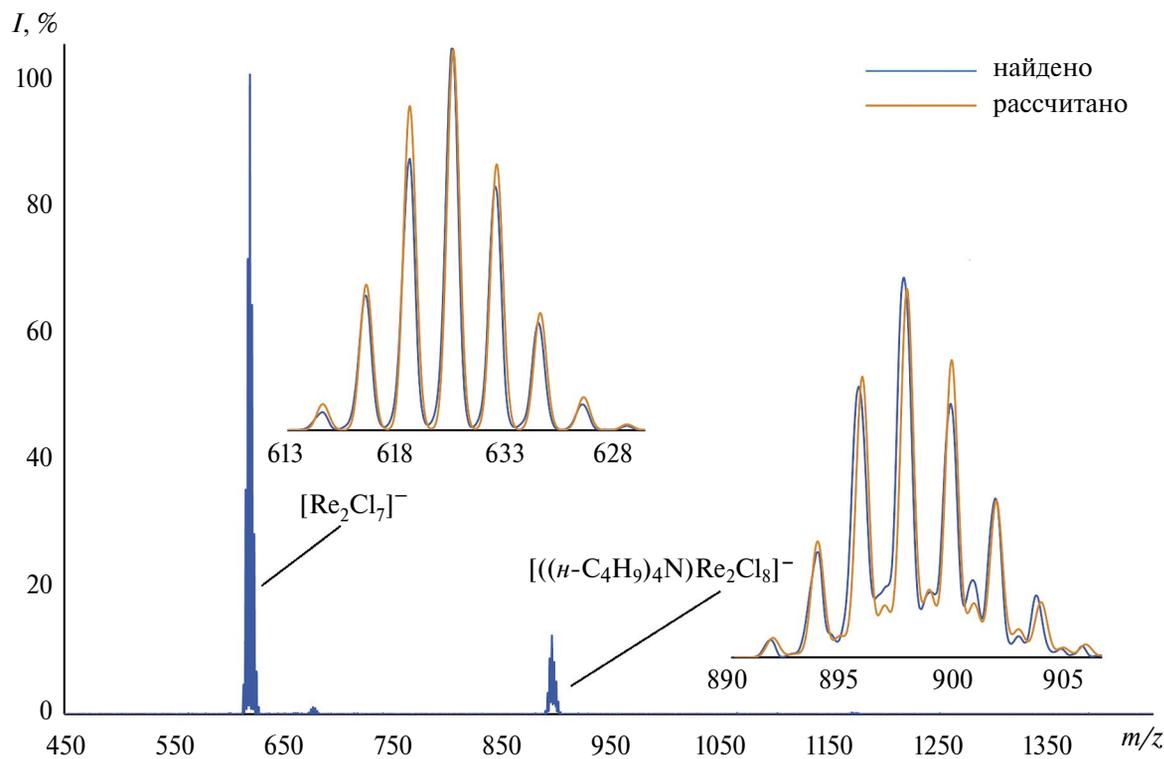


Рис. 3. ESI-MS спектр $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ в CH_3CN .

в CH_3CN подтверждает чистоту полученного соединения соответствием найденных и рассчитанных изотопных распределений для частиц $[\text{Re}_2\text{Cl}_7]^-$ и $\{((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{Re}_2\text{Cl}_8]\}^-$ (рис. 3) при отсутствии каких-либо значимых примесных сигналов в спектре.

Выход $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ в разработанной методике (46%) меньше, чем в [37, 38] (60%), но преимуществом является отсутствие необходимости предварительного получения $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$, наиболее простой синтез которого заключается в ампульном восстановлении ReCl_5 с помощью SnCl_2 при 250°C в течение 40 ч [52]. При этом ReCl_5 также необходимо синтезировать путем взаимодействия металлического рения с хлором [53]. Получение $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ с высокими выходами (90–97%) по методикам [30] и [33–35] предполагает усложненные методики с длительным кипячением перрената тетрабутиламмония в бензоилхлориде или 4-метилбензоилхлориде, которые выступают как восстановители, окисляясь до бензоилпероксидов, и как источник хлорид-ионов, в инертной атмосфере, с последующим добавлением $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ в этаноле, насыщенном газообразным HCl . В предложенной нами методике все манипуля-

ции с токсичными бензоилхлоридом и 4-метилбензоилхлоридом исключены, так как они и являются лакриматорами (т.е. их пары вызывают слезотечение) и оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки верхних дыхательных путей [34, 54]. Кроме того, разработанная новая методика не требует расхода инертного газа и получения газообразного хлороводорода и менее продолжительна по времени.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

М.А. Михайлов, Д.Г. Шевень и М.Н. Соколов выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8) за поддержку работ по получению исходного кластерного иодида рения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00427).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G., Robinson W.R. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 3. P. 326.
2. Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 8. P. 5980.
3. Lunk H.J., Drobot D.V., Hartl H. // *ChemTexts.* 2021. V. 7. P. 1.
4. Anderson J.S. // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1947. V. 1. № 4. P. 331.
5. Abu-Abdoun I.I. // *Des. Monomers Polym.* 2000. V. 3. № 2. P. 171.
6. Zhao W.-G., Hua R. // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. P. 5495.
7. Nishiyama Y., Kakushou F., Sonoda N. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000. V. 73. № 12. P. 2779.
8. Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. // *Organometallics.* 2005. V. 24. № 11. P. 2819.
9. Kusama H., Yamabe H., Onizawa Y. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 117. № 3. P. 472.
10. Hirano M., Hirai M., Ito Y. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1998. V. 569. № 1–2. P. 3.
11. Kuninobu Y., Nishi M., Yudha S. S., Takai K. // *Org. Lett.* 2008. V. 10. № 14. P. 3009.
12. Farona M.F., Greenlee W.S. // *Chem. Commun.* 1975. P. 759.
13. Jiang J.-L., Gao F., Hua R., Qiu Q. // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. № 1. P. 381.
14. Kuninobu Y., Takai K. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. № 3. P. 1938.
15. Dilworth J.R. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 436. P. 213822.
16. Mkhathshwa M., Moremi J.M., Makgopa K., Manicum A.L.E. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 12. P. 6546.
17. Schmidt S. P., Troglor W. C., Basolo F. // *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses.* 1990. V. 28. 160 p.
18. Hernández J.G., Butler I.S., Frišči T. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 9. P. 3576.
19. Stolzenberg A.M., Muetterties E.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 4. P. 822.
20. Crocker L.S., Gould G.L., Heinekey D.M. // *J. Organomet. Chem.* 1988. V. 342. № 2. P. 243.
21. Hieber W., Schulten H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. V. 243. № 2. P. 164.
22. Hieber W., Fuchs H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1941. V. 248. № 3. P. 256.
23. Kirkham W.J., Osborne A.G., Nyholm R.S., Stid-dard M.H.B. // *J. Chem. Soc. (Resumed)* 1965. V. 88. P. 550.
24. Hieber W. // *Adv. Organomet. Chem.* 1970. V. 8. P. 1.
25. Wunderlich G., Hartmann H., Andreeff M., Kotz-erke J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. V. 66. № 12. P. 1876.
26. Miroslavov A.E., Alekseev I.E., Tyupina M.Y. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 308. P. 1039.
27. Adams R.D., Dhull P., Kaushal M., Smith M.D. // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 902. P. 120969.
28. Colton R., Knapp J.E. // *Aust. J. Chem.* 1972. V. 25. № 1. P. 9.
29. Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. // *Укр. хим. журн.* 2008. V. 74. P. 39 (Шаповал А.Н., Бобухов Д.В., Штеменко А.В. // *Ukr. Chem. J.* 2008. V. 74. P. 39).
30. Barder T.J., Walton R.A. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. № 6. P. 2510.
31. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms.* New York: Springer Science and Business Media, Inc., 2005. 840 p.
32. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. // *Inorg. Synth.* 1985. V. 23. P. 116.
33. Izjumskiy M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 12. P. 10012.
34. Maverick A.W., Hammer R.P., Arnold J.A. et al. // *Inorg. Synth.* 2014. V. 36. P. 217.
35. Poineau F., Sattelberger A.P., Lu E., Liddle S.T. // *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties:* Wiley, 2015. 175 p.
36. Cotton F.A., Curtis N.F., Robinson W.R. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 12. P. 1696.
37. Brignole A.B., Cotton F.A. // *Inorg. Synth.* 1971. V. 13. P. 81.
38. Bailey R.A., McIntyre J.A. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 11. P. 1940.
39. Михайлов М.А., Сухих Т.С., Соколов М.Н. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 7. С. 863 (Mikhailov M.A., Sukhikh T.S., Sokolov M.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 969).
<https://doi.org/10.1134/S0036023621070081>
40. Jung B., Meyer G. // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 183. P. 144.
41. Jung B., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 610. № 4. P. 15.
42. Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Kompankov N.B., Sokolov M.N. // *Polyhedron.* 2023. V. 234. Art. 116326.
43. Petrov P.A., Sukhikh T.S., Nadolinniy V.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6746.
44. Yarovoy S.S., Mirzaeva I.V., Mironov Y.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 31. P. 12442.
45. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. № 1. P. 186.
46. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии.* М.: Изд-во "Химия", 1965. С. 157 (Lurie Yu.Yu. *Handbook of Analytical Chemistry.* М.: Publishing House "Chemistry", 1965. P. 157).
47. Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 8. P. 1563.
48. Adams D.M., Ruff P.W., Russell, D.R. // *Faraday Trans.* 1991. V. 87. № 12. P. 1831.

49. Oldham C., Davies J.E.D., Ketteringham A.P. // J. Chem. Soc. D. 1971. V. 11. № 11. P. 572.
50. Rouschias G. // Chem. Rev. 1974. V. 74. № 5. P. 531.
51. Abel E.W., Hargreaves G.B., Wilkinson G. // J. Chem. Soc. 1958. V. 638. P. 3149.
52. Edwards D.A., Ward R.T. // J. Chem. Soc. A. 1970. P. 1617.
53. Brauer G. // Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. New York: Academic Press Inc., 1963. V. 1. p. 1477.
54. Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. // Chlorek Benzolu. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy. 2012. V. 2. № 2. P. 31.

Rhenium Iodide Cluster Re_3I_9 as a Precursor in the Synthesis of $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ and $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$

E. V. Gorbachuk^{a, b}, M. A. Mikhaylov^c, D. G. Sheven^c, M. N. Sokolov^c,
and D. G. Yakhvarov^{a, b, *}

^a Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences Kazan, Russia

^b Alexander Butlerov Institute of Chemistry, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

^c Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

*e-mail: yakhvar@iopc.ru

The reduction of rhenium iodide cluster Re_3I_9 to $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ (55% yield) was observed in the presence of concentrated HCl and HCOOH at 130°C. In a dimethylammonium chloride $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ melt, the triangular cluster polymer Re_3I_9 is transformed into the dianionic binuclear cluster complex $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, which was isolated as the tetrabutylammonium salt $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ in 46% yield. The structure of the complex $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}]$ was confirmed by powder X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, IR spectroscopy, and Raman spectroscopy. $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ was identified using elemental analysis, energy dispersive spectroscopy, and IR and Raman spectroscopy. An acetonitrile solution of $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ was characterized by the mass spectrum and characteristic UV-Vis spectrum.

Keywords: clusters, rhenium(III) iodide, rhenium iodopentacarbonyl, tetra-*n*-butylammonium octachlorodirhenate(III)

REFERENCES

- Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G., Robinson W.R. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 3. P. 326.
- Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 8. P. 5980.
- Lunk H.J., Drobot D.V., Hartl H. // ChemTexts. 2021. V. 7. P. 1.
- Anderson J.S. // Q. Rev. Chem. Soc. 1947. V. 1. № 4. P. 331.
- Abu-Abdoun I.I. // Des. Monomers Polym. 2000. V. 3. № 2. P. 171.
- Zhao W.-G., Hua R. // Eur. J. Org. Chem. 2006. P. 5495.
- Nishiyama Y., Kakushou F., Sonoda N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2000. V. 73. № 12. P. 2779.
- Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. // Organometallics. 2005. V. 24. № 11. P. 2819.
- Kusama H., Yamabe H., Onizawa Y. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 117. № 3. P. 472.
- Hirano M., Hirai M., Ito Y. et al. // J. Organomet. Chem. 1998. V. 569. № 1–2. P. 3.
- Kuninobu Y., Nishi M., Yudha S. S., Takai K. // Org. Lett. 2008. V. 10. № 14. P. 3009.
- Farona M.F., Greenlee W.S. // Chem. Commun. 1975. P. 759.
- Jiang J.-L., Gao F., Hua R., Qiu Q. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. № 1. P. 381.
- Kuninobu Y., Takai K. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 3. P. 1938.
- Dilworth J.R. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213822.
- Mkhatshwa M., Moremi J.M., Makgopa K., Manicum A.L.E. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 12. P. 6546.
- Schmidt S. P., Trogler W. C., Basolo F. // Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses. 1990. V. 28. 160 p.
- Hernández J.G., Butler I.S., Frišči T. // Chem. Sci. 2014. V. 5. № 9. P. 3576.
- Stolzenberg A.M., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 4. P. 822.
- Crocker L.S., Gould G.L., Heinekey D.M. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 342. № 2. P. 243.
- Hieber W., Schulten H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1939. V. 243. №. 2. P. 164.
- Hieber W., Fuchs H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1941. V. 248. № 3. P. 256.

23. Kirkham W.J., Osborne A.G., Nyholm R.S., Stiddard M.H.B. // *J. Chem. Soc. (Resumed)* 1965. V. 88. P. 550.
24. Hieber W. // *Adv. Organomet. Chem.* 1970. V. 8. P. 1.
25. Wunderlich G., Hartmann H., Andreeff M., Kotzerke J. // *Appl. Radiat. Isot.* 2008. V. 66. № 12. P. 1876.
26. Miroslavov A.E., Alekseev I.E., Tyupina M.Y. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 308. P. 1039.
27. Adams R.D., Dhull P., Kaushal M., Smith M.D. // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 902. P. 120969.
28. Colton R., Knapp J.E. // *Aust. J. Chem.* 1972. V. 25. № 1. P. 9.
29. Shapoval A.N., Bobukhov D.V., Shtemenko A.V. // *Ukr. Chem. J.* 2008. V. 74. P. 39.
30. Barder T.J., Walton R.A. // *Inorg. Chem.* 1982. V. 21. № 6. P. 2510.
31. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media, Inc., 2005. 840 p.
32. Barder T.J., Walton R.A., Cotton F.A., Powell G.L. // *Inorg. Synth.* 1985. V. 23. P. 116.
33. Iziumskiy M., Baskevich A., Melnyk S., Shtemenko A. // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 12. P. 10012.
34. Maverick A.W., Hammer R.P., Arnold J.A. et al. // *Inorg. Synth.* 2014. V. 36. P. 217.
35. Poineau F., Sattelberger A.P., Lu E., Liddle S.T. // *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*: Wiley, 2015. 175 p.
36. Cotton F.A., Curtis N.F., Robinson W.R. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. № 12. P. 1696.
37. Brignole A.B., Cotton F.A. // *Inorg. Synth.* 1971. V. 13. P. 81.
38. Bailey R.A., McIntyre J.A. // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 11. P. 1940.
39. Mikhailov M.A., Sukhikh T.S., Sokolov M.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 969. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070081>
40. Jung B., Meyer G. // *J. Alloys Compd.* 1992. V. 183. P. 144.
41. Jung B., Meyer G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 610. № 4. P. 15.
42. Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Kompankov N.B., Sokolov M.N. // *Polyhedron*. 2023. V. 234. Art. 116326.
43. Petrov P.A., Sukhikh T.S., Nadolnny V.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6746.
44. Yarovoy S.S., Mirzaeva I.V., Mironov Y.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 31. P. 12442.
45. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Sukhikh T.S. et al. // *Inorg. Chem. Front.* 2022. V. 9. № 1. P. 186.
46. Lurie Yu. Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*. M.: Publishing House "Chemistry", 1965. P. 157.
47. Bennett M.J., Cotton F.A., Foxman B.M. // *Inorg. Chem.* 1968. V. 7. № 8. P. 1563.
48. Adams D.M., Ruff P.W., Russell, D.R. // *Faraday Trans.* 1991. V. 87. № 12. P. 1831.
49. Oldham C., Davies J.E.D., Ketteringham A.P. // *J. Chem. Soc. D.* 1971. V. 11. № 11. P. 572.
50. Rouschias G. // *Chem. Rev.* 1974. V. 74. № 5. P. 531.
51. Abel E.W., Hargreaves G.B., Wilkinson G. // *J. Chem. Soc.* 1958. V. 638. P. 3149.
52. Edwards D.A., Ward R.T. // *J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 1617.
53. Brauer G. // *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. New York: Academic Press Inc., 1963. V. 1. p. 1477.
54. Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. // *Chlorek Benzoilu. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*. 2012. V. 2. № 2. P. 31.

Авторы от души поздравляют
чл.-корр. РАН Владимира Петровича Федина
с 70-летним юбилеем

УДК 541.49

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. А. С. Самулионис¹, Ю. К. Воронина¹, С. Н. Мельников¹, А. С. Гавронова¹,
Д. А. Утепова¹, Н. В. Гоголева¹, А. С. Головешкин², Д. С. Ямбулатов¹,
С. А. Николаевский^{1,*}, М. А. Кискин¹, И. Л. Еременко¹

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

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

e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Взаимодействием гидроксида кальция с пивалиновой, 1-нафтойной и 2-фуранкарбоновой кислотами получены соответствующие карбоксилаты кальция полимерного строения. В зависимости от условий кристаллизации пивалат кальция выделен в виде двух различных координационных полимеров, а именно $[\text{Ca}_3(\text{Piv})_6(\text{DMF})_2]_n \cdot 0.635n\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.365n\text{DMF}$ (I) и $[\text{Ca}(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})_{2.333}(\text{DMF})_{0.666}]_n \cdot n\text{Piv} \cdot 0.333\text{H}_2\text{O}$ (II). Полученный 1-нафтоат кальция содержит координированные молекулы воды $[\text{Ca}(\text{NapH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III), а фуруат кальция $[\text{Ca}(\text{Fur})_2]_n$ (IV) не содержит дополнительных лигандов. Строение соединений I–IV установлено методом PCA (CCDC № 2342790–2342793 соответственно). Показано, что строение I–III характеризуется 1D-полимерной структурой, IV является 3D-полимером.¹

Ключевые слова: кальций, карбоксилаты, координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X24090084, **EDN:** LXIOMZ

Анионы карбоновых кислот являются важным классом лигандов, используемых для решения широкого круга актуальных задач современной координационной химии и наук о материалах [1–6]. На их основе могут быть получены молекулярные и полимерные координационные соединения, демонстрирующие широкое структурное разнообразие [7–17] и многообещающие функциональные свойства [18–22].

Синтез координационных соединений и металл-органических каркасов на основе катионов щелочноземельных металлов в последние годы становится востребованным направлением координационной химии [23–25]. Координационные полимеры на основе катионов щелочноземельных металлов, как правило, обладают

высокой термической устойчивостью и стабильностью по отношению к действиям факторов окружающей среды [26]. В настоящее время проводятся исследования других практически полезных свойств таких соединений: люминесцентных, сорбционных, каталитических, биологических [27–30]. Также карбоксилаты кальция представляют интерес в качестве прекурсоров для получения сорбентов (на основе CaO) для многоциклического улавливания CO₂ [31], Ca-Со оксидных материалов с термоэлектрическими свойствами [32–34]. Высокая доступность как исходных солей некоторых щелочноземельных металлов, так и широкого ряда одно- и многоосновных карбоновых кислот привлекает внимание многих исследователей. В связи с этим в последние годы наблюдается устойчивый рост числа публикаций, затрагивающих эту тематику.

Большая часть структурно охарактеризованных карбоксилатов кальция являются коорди-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24090084

национными полимерами [35]. Анализ литературных данных показывает, что исследования в этой области можно разделить на два основных направления: металл-органические координационные полимеры (МОКП) как новые функциональные сорбенты для разделения газовых смесей [36–40] и недорогие люминесцентные материалы [41–44].

Недавно было показано, что МОКП на основе карбоксилатов кальция могут выступать в качестве эффективных гетерогенных катализаторов реакции цианосилилирования альдегидов [45], а также демонстрировать перспективные показатели протонной проводимости, настраиваемые за счет сорбции–десорбции гостевых молекул [46].

Несмотря на высокую актуальность исследований, направленных на синтез и характеризацию новых координационных соединений щелочноземельных металлов, количество структурно охарактеризованных комплексов такого типа по-прежнему не очень велико. В данной работе были синтезированы и структурно охарактеризованы новые комплексы кальция с анионами пивалиновой (Piv), 1-нафтойной (Naph) и 2-фуранкарбоновой (Fur) кислот, имеющие полимерное строение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне 400–4000 см^{-1} на спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Синтез $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$. Реакционную смесь 5 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и большого избытка пивалиновой кислоты (25 мл), нагревали при 160–165°C и постоянном перемешивании в открытом сосуде в течение 3 ч до образования бесцветной однородной хлопьевидной массы. Полученный продукт охлаждали до комнатной температуры, суспендировали в холодном (+5°C) гексане, отфильтровывали на фильтре Шотта, затем промывали холодным гексаном (3 раза по 50 мл). Сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Выход 7.14 г (96% в расчете на исходное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): 2961 ср., 1550 о.с., 1486 с., 1421 с., 1365 с., 1227 с., 900 ср., 795 ср., 594 ср., 554 с.

Синтез $[\text{Ca}_3(\text{Piv})_6(\text{DMF})_2]_n \cdot 0.635n\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.365n\text{DMF}$ (I). Навеску $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$ (0.06 г, 0.248 ммоль) суспендировали в 15 мл бензола. Полученную суспензию нагревали в течение 10 мин при 60°C, затем по каплям прибавляли ДМФА до образования прозрачного раствора. Полученный раствор отфильтровывали и оставляли при комнатной температуре. Через 3 сут. сформировались монокристаллы. После проведения РСА монокристаллы отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали на воздухе и анализировали методом РФА. Выход I 0.069 г (88% в расчете на исходное количество пивалата кальция).

ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): 2954 ср., 2869 сл., 1657 о.с., 1567 о.с., 1530 о.с., 1483 с., 1366 с., 1226 с., 1098 ср., 1031 сл., 897 ср., 794 ср., 671 ср., 596 с., 546 ср.

Синтез $[\text{Ca}(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})_{2.333}(\text{DMF})_{0.666}]_n \cdot n\text{Piv} \cdot 0.333\text{H}_2\text{O}$ (II). Навеску $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$ (0.05 г, 0.206 ммоль) растворяли в 10 мл ДМФА при 120°C. Раствор выдерживали при этой температуре в течение 30 мин, затем провели горячее фильтрование. При охлаждении фильтрата образовались пригодные для РСА монокристаллы.

ИК ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3386 с., 2962 с., 2326 сл., 2048 сл., 1655 с., 1534 о.с., 1488 о.с., 1414 о.с., 1361 о.с., 1225 с., 1100 ср., 905 ср., 795 ср., 671 о.с., 541 о.с.

Синтез $[\text{Ca}(\text{Naph})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III). Навеску $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.074 г, 0.001 моль) растворяли в 20 мл воды и добавляли к раствору 1-нафтойной кислоты (0.344 г, 0.002 моль) в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь нагревали при 60°C и постоянном перемешивании в течение 3 ч до образования белой однородной хлопьевидной массы. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, отделяли аморфный осадок фильтрованием. Стакан с фильтратом закрывали пленкой Parafilm и оставляли при комнатной температуре. Через 7 сут. на дне стакана образовался бесцветный мелкокристаллический осадок. Выход III 0.250 г (59% в расчете на исходное количество гидроксида кальция). В массе полученного образца были найдены кристаллы, пригодные для проведения РСА.

ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3670 ср., 3274 ср., 1606 ср., 1542 о.с., 1462 ср., 1426 с., 1376 с., 1259 ср., 1213 сл., 1154 сл., 984 сл., 878 ср., 788 с., 651 ср., 584 ср., 504 с.

Синтез $[\text{Ca}(\text{Fur})_2]_n$ (IV). К навеске $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.111 г, 0.0015 моль), растворенной в 20 мл воды,

добавляли раствор 2-фуранкарбоновой кислоты (0.336 г, 0.003 моль) в 15 мл этанола. Реакционную смесь при постоянном перемешивании нагревали до 60°C в течение 1 ч. В результате реакции образовался раствор с белой взвесью, его охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, а фильтрат закрывали пленкой Parafilm, оставляя при комнатной температуре на 7 сут. для дальнейшей кристаллизации. По прошествии недели были обнаружены крупные бесцветные кристаллы. Выход IV 0.281 г (71% в расчете на исходное количество гидроксида кальция). В массе полученного образца были найдены кристаллы, пригодные для проведения PCA.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3141 с, 1581 о.с., 1482 с, 1395 о.с., 1363 о.с., 1225 с., 1193 ср., 1142 сл., 1075 сл., 1004 ср., 934 ср., 883 сл., 786 с., 749 о.с., 600 ср., 542 сл., 455 о.с.

PCA выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω - и ϕ -сканирование). Проведен полуэмпирический учет поглощения для всех образцов [47]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT 2014/4 [48] и уточнены сначала в изотропном, затем в анизотропном приближении по программе SHELXL 2018/3 [49] с использованием OLEX2 [50]. Структура I решена с учетом разупорядочения *трет*-бутильной группы при атоме C(19) и сольватной молекулы ДМФА. При решении структуры II учтено разупорядочение метильных групп в *трет*-бутильных фрагментах при атомах C(2) и C(10) и координированного нейтрального лиганда при атоме Ca(1) в виде молекулы ДМФА, разупорядоченной по двум позициям с заселенностями по 0.33, и одной молекулы воды с заселенностью 0.33, а также частичная заселенность позиции (0.33) сольватной молекулы воды. Решение структур I и II выполнено с использованием стандартных ограничений (DFIX, EADP, ISOR, SADI). Атомы водорода молекул воды в II за исключением молекул с частичным заселением позиции (см. выше) локализованы в разностном Фурье-синтезе, остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения, и все они уточнены в рамках модели "наездника". Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1. Анализ геометрии полиэдров атомов металла выполнен с помощью программы Shape [51].

Кристаллографические параметры исследованных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2342790 (I), 2342791 (II), 2342790 (III), (2342793 (IV)) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Топологический анализ для III выполнен с помощью topcryst.com [52], классификация сетки выполнена по базе данных TTD [53].

Рентгенофазовый анализ образцов I, III, IV выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance. Шаг съемки $0.02^\circ 2\theta$, интервал съемки $4\text{--}50^\circ 2\theta$ (CuK_α , $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение, вращение образца). Сравнение теоретической и экспериментальной дифрактограмм проводили в программе TOPAS 4, используя для моделирования данные монокристалльного PCA (рис. S1–S3, дополнительный материал).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пивалат кальция $[\text{Ca}(\text{Piv})_2]_n$ был синтезирован непосредственным взаимодействием гидроксида кальция с расплавом триметилуксусной кислоты. Использование расплава кислоты в качестве среды для проведения синтеза является стандартной процедурой при получении многих известных пивалатов [54–59]. При таком способе проведения реакции необходимо поддерживать температуру вблизи точки кипения пивалиновой кислоты ($163\text{--}164^\circ\text{C}$). Это позволяет в первую очередь эффективно удалять из реакционной смеси пары воды или уксусной кислоты при использовании в качестве реагентов гидроксидов или гидратов ацетатов металлов, соответственно. Реакция проводится до момента практически полного выпаривания избытка триметилуксусной кислоты, при этом охлажденный до комнатной температуры продукт реакции легко отмывается от остаточной кислоты гексаном.

Пивалат кальция был выделен из реакции в виде мелкодисперсного порошка, нерастворимого в большинстве доступных органических растворителей. Для выращивания его монокристаллов и последующего установления структуры было применено два подхода. Первый заключался в подборе оптимального соотношения ДМФА–бензол (растворимость пивалата кальция в ДМФА высокая, в бензоле он нерастворим). Второй подход представлял из себя

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

Параметр	Значение			
	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{36}H_{68}N_2O_{14}Ca_3 \cdot 0.635C_6H_6 \cdot 0.365C_3H_7NO$	$C_7H_{18.333}N_{0.667}O_5Ca \cdot C_5H_9O_2 \cdot 0.333H_2O$	$C_{22}H_{18}O_6Ca$	$C_{60}H_{36}O_{36}Ca_6$
M	949.44	339.09	418.44	1573.37
T, K	100.0	150.0	100.0	200.0
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Pbcn	$P2_1/c$
a, Å	18.212(2)	11.4938(16)	21.948(2)	18.0609(4)
b, Å	18.149(2)	23.877(3)	11.4260(11)	12.9753(4)
c, Å	15.8315(15)	6.5391(13)	7.7043(7)	26.6180(7)
α, град	90	90	90	90
β, град	90.35	91.447(8)	90	90.4300(10)
γ, град	90	90	90	90
V, Å ³	5232.8(10)	1794.0(5)	1932.0(3)	6237.6(3)
Z	4	4	4	4
ρ(выч.), г/см ³	1.205	1.255	1.439	1.675
μ, мм ⁻¹	0.375	0.378	0.362	0.617
F(000)	2045	733	872	3216
Число измеренных рефлексов	34919	12320	15529	37768
Число независимых рефлексов	9141	2980	1898	20746
R _{int}	0.1459	0.1011	0.2171	0.0233
T _{min} /T _{max}	0.2927/0.3812	0.2012/0.3812	0.2012/0.3812	0.6693/0.7465
Число уточняемых параметров	612	277	134	923
S	0.990	1.103	0.995	1.016
R ₁ , wR ₂ (I ≥ 2σ(I))	0.0785, 0.1694	0.1021, 0.2533	0.0680, 0.1360	0.0393, 0.0799
R ₁ , wR ₂ (все значения)	0.1435, 0.2073	0.1225, 0.2704	0.1500, 0.1752	0.0610, 0.0881
Δρ _{min} /Δρ _{max} , е/Å ³	0.55/–0.54	2.06/–0.81	0.45/–0.38	0.40/–0.35

обычную перекристаллизацию, основанную на увеличении растворимости при повышении температуры. Таким образом, из смеси ДМФА–бензол был выделен продукт I состава $[Ca_3(Piv)_6(DMF)_2]_n \cdot 0.635n C_6H_6 \cdot 0.365n DMF$, тогда как из чистого ДМФА был выделен продукт II состава $[Ca(Piv)(H_2O)_{2.333}(DMF)_{0.666}]_n \cdot n Piv \cdot 0.333 H_2O$.

Координационные полимеры $[Ca(Naph)_2(H_2O)_2]_n$ (III) и $[Ca(Fur)_2]_n$ (IV) были получены в мягких условиях (60°C) прямым взаимодействием гидроксида кальция с 1-нафтойной и 2-фуранкарбоновой кислотами в водно-спиртовой среде в соотношении $Ca(OH)_2 : RCOOH = 1 : 2$.

Строение исследованных соединений установлено методом РСА и показано, что полученные комплексы представляют собой координационные полимеры.

1D-координационный полимер I (рис. 1) кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ в виде кристаллосольвата с бензолом и ДМФА в соотношении 0.63 : 0.37. Независимую часть элементарной ячейки составляют три атома кальция, шесть мостиковых и хелатно-мостиковых карбоксилатных групп и две молекулы ДМФА. Координационное окружение всех независимых атомов Са различно. Атомы Са(1) и Са(3) имеют конфигурацию пентагональной бипирамиды ($S_Q(\text{CaO}_7) = 11.677$ и 2.920 соответственно) [51], координируя по два Рив-аниона хелатным способом, по два Рив-аниона — мостиковым достраивая полиэдры координацией по одной молекуле ДМФА. Октаэдрическое окружение

атома Са(2) ($S_Q(\text{CaO}_6) = 0.831$) сформировано шестью атомами О шести мостиковых Рив-анионов. Расстояния между ближайшими атомами кальция в цепи лежат в диапазоне $3.634(2)–3.803(2)$ Å, длины связей Са–О находятся в пределах $2.301(5)–2.500(5)$ Å. Структура металлоостова зигзагообразная, *трет*-бутильные заместители и молекулы ДМФА равномерно расположены вокруг всей полимерной цепочки, образуя углеводородную гидрофобную оболочку. Дополнительно кристаллическая структура полимера I укреплена внутри- и межцепочечными С–Н...О контактами (табл. 2). Сольватные молекулы бензола и ДМФА в кристалле разупорядочены с соотношением 0.63 : 0.37, что свидетельствует о случайности их расположения внутри кристалла, что вполне объяснимо, так как они находятся между полимерными цепочками и связаны с ними за счет С–Н...О нековалентных взаимодействий (табл. 2) и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Таблица 2. Параметры водородных связей и С–Н...О-взаимодействий в кристаллах соединений I–IV

Н-связь	Преобразование симметрии	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град
I					
C(4)–H(4C)...O(2)	x, y, z	0.98	2.49	2.836(10)	101
C(6)–H(6)...O(2)	$-x, 1-y, 1-z$	0.95	2.41	3.300(9)	156
C(7)–H(7A)...O(3)	x, y, z	0.98	2.34	2.768(9)	106
C(13)–H(13B)...O(4)	x, y, z	0.98	2.57	2.916(9)	101
C(23B)–H(23C)...O(8)	x, y, z	0.98	2.39	2.774(16)	102
C(34)–H(34)...O(11)	$1-x, 1-y, 1-z$	0.95	2.51	3.387(9)	154
C(36)–H(36B)...O(39)	$1-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.98	2.29	3.24(2)	164
II					
O(4)–H(4A)...O(6)	$1-x, 1-y, 1-z$	0.95	1.77	2.699(5)	168
O(4)–H(4B)...O(7)	$1-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.96	1.77	2.711(5)	167
O(5)–H(5D)...O(7)	$1-x, 1-y, -z$	0.90	1.96	2.762(5)	148
O(5)–H(5E)...O(6)	$1-x, 1-y, 1-z$	1.04	1.71	2.739(6)	176
III					
O(3)–H(3A)...O(2)	$x, y, -1+z$	0.98	1.87	2.709(4)	141
C(10)–H(10)...O(2)	x, y, z	0.95	2.40	2.990(6)	120
IV					
C(13)–H(13)...O(25)	$x, -1+y, z$	0.95	2.55	3.485(2)	166
C(18)–H(18)...O(31)	$-x, 1-y, 1-z$	0.95	2.37	3.295(2)	166
C(25)–H(25)...O(8)	$1-x, -y, 1-z$	0.95	2.59	3.326(2)	135
C(28)–H(28)...O(20)	$1-x, y, 3/2-z$	0.95	2.57	3.501(2)	167
C(55)–H(55)...O(34)	x, y, z	0.95	2.46	3.177(3)	132

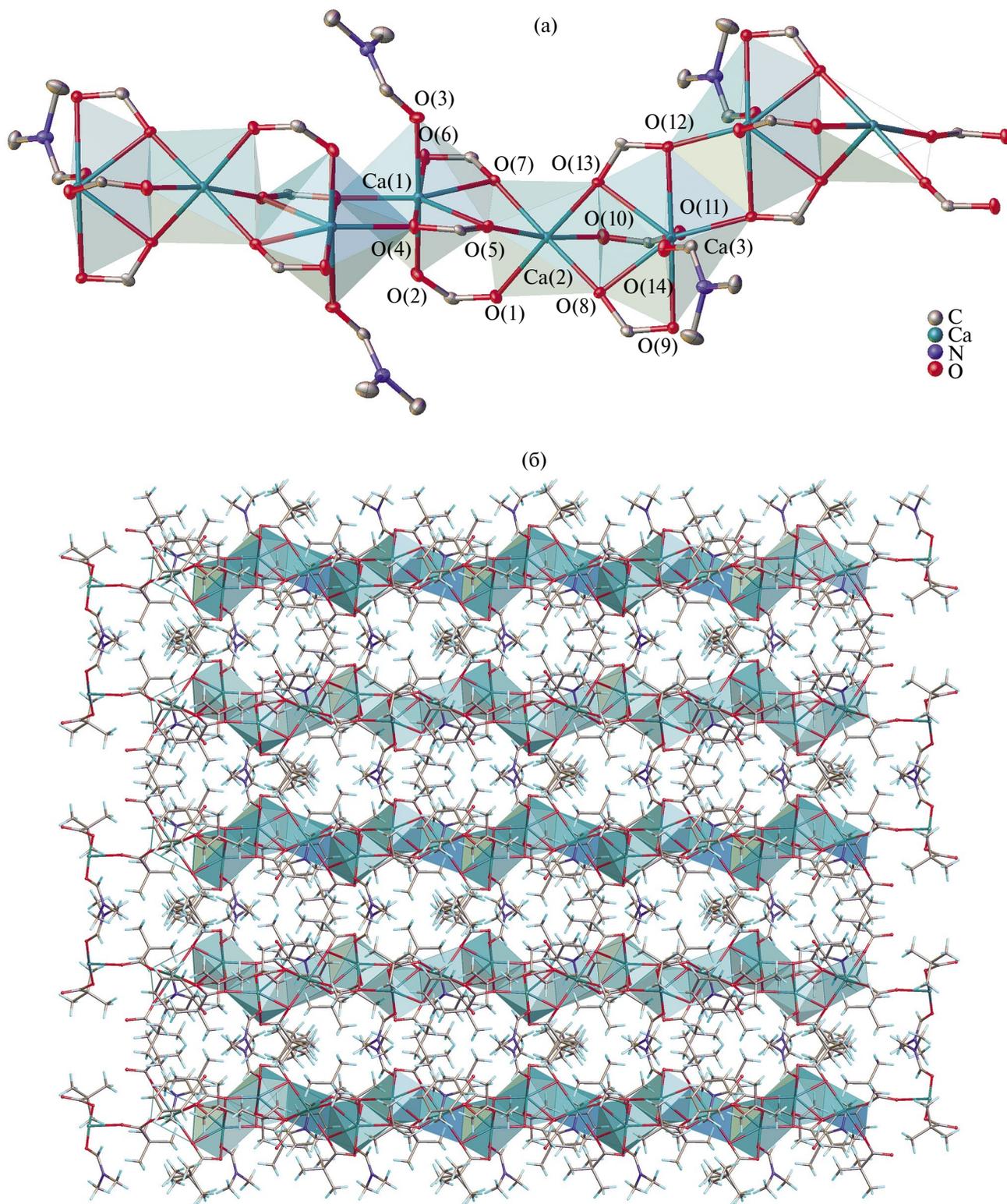


Рис. 1. Строение полимерной цепи соединения I (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода и трет-бутильные группы заместителей не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения I (б).

Соединение II также кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ и представляет собой 1D-полимерную структуру (рис. 2), однако, ее строение совершенно отличается от I. В II на один атом Ca приходится два Piv -аниона, один из которых располагается во внешней сфере, две молекулы воды, кроме того, одно из положений занимают молекула ДМФА или молекула воды. При этом молекула ДМФА разупорядочена по двум положениям, в результате соотношение частей составляет 0.33 : 0.33 : 0.33. В третьей части, помимо координированной воды, появляется также еще одна молекула воды во внешней сфере, заселенность которой, соответственно, составляет также 0.33. Восьмикоординированные полиэдры кальция представляют собой квадратные антипризмы (1.407 и 1.990 для первой и второй частей разупорядоченной молекулы ДМФА и 1.567 для молекулы воды), образованные одним хелатно координированным и двумя мостиковыми пивалат-анионами, тремя молекулами воды и атомом кислорода неупорядоченных молекул воды и ДМФА. Расстояния Ca–O находятся в пределах 2.357(4)–2.538(4) Å. Атомы кальция находятся на расстоянии 3.6013(10) Å и образуют плоскость. По две противоположные стороны от нее располагаются Piv -анионы, плоскости хелатных циклов CaO_2C при этом располагаются под углом примерно 15° относительно плоскости, образованной атомами металла. Неупорядоченные молекулы ДМФА/ H_2O находятся между плоскостями, образованными карбоксилатными группами, и смотрят вверх относительно плоскости металлов; таким

образом, в указанных трех направлениях поверхность полимера состоит из гидрофобных фрагментов. В свою очередь, снизу от плоскости, образованной металлами, расположены молекулы воды, образуя гидрофильный слой, с которым сильными водородными контактами $OH\cdots O$ связываются внешнесферные Piv -анионы (табл. 2). За счет этой гидрофильной прослойки полимерные цепи связываются в слои, образующие кристаллическую упаковку соединения.

Соединение III кристаллизуется в ромбической группе $Pbcn$ и представляет собой 1D-полимер кальция с хелатно-мостиковыми $Naph$ -анионами и молекулами воды (рис. 3). Каждый атом Ca хелатно координирует два $Naph$ -аниона и две молекулы воды (расстояния Ca–O 2.348(3)–2.587(3) Å), образуя одношапочную тригональную призму ($S_Q(CaO_6) = 3.173$). Атомы металла в полимере находятся на расстоянии 3.9701(8) Å и образуют плоскость, а плоскости хелатных циклов CaO_2C располагаются под углом $38.8(2)^\circ$ относительно нее. Нафтильные заместители расположены вокруг всей полимерной цепи. Конформация стабилизируется за счет классических H-связей между координированными молекулами воды и атомами кислорода карбоксилат-анионов (табл. 2). В кристалле наблюдается формирование C–H \cdots π -контактов. Упаковка молекул в кристалле определяется наличием ароматических нафталиновых фрагментов, образующих $\pi\cdots\pi$ -взаимодействия с аналогичными фрагментами соседней полимерной цепочки (табл. 3).

Таблица 3. Параметры C–H \cdots π -взаимодействий в кристаллической упаковке III и IV (Cg_i — центроид фенильного цикла; C/H \cdots Cg_i — расстояние от центроида до атома, H–Perp — кратчайшее расстояния от атома H до плоскости цикла, γ — угол между вектором Cg_i –H и нормалью к i -плоскости, C–H \cdots Cg_i — угол)

Взаимодействие	Преобразование симметрии	H \cdots Cg, Å	H–Perp, Å	γ , град	C–H \cdots Cg, град	C \cdots Cg, Å
III						
C(5)–H(5) \cdots Cg ₂ (C6–C11)	$x, 1-y, -1/2+z$	2.68	2.64	10.03	129	3.362(5)
C(9)–H(9) \cdots Cg ₂	$3/2-x, 1/2-y, 1/2+z$	2.79	2.65	18.07	138	3.555(5)
IV						
C(23)–H(23) \cdots Cg ₁₂ (O36C57C60C59C58)	$1-x, 1-y, 1-z$	2.91	2.72	20.69	149	3.755(2)
C(53)–H(53) \cdots Cg ₃ (O3C12C15C14C13)	$x, 1+y, z$	2.92	2.83	14.5	122	3.526(2)
C(53)–H(53) \cdots Cg ₁₀ (O30C47C50C49C48)	$x, 1-y, -1/2+z$	2.88	2.65	23.08	127	3.536(3)

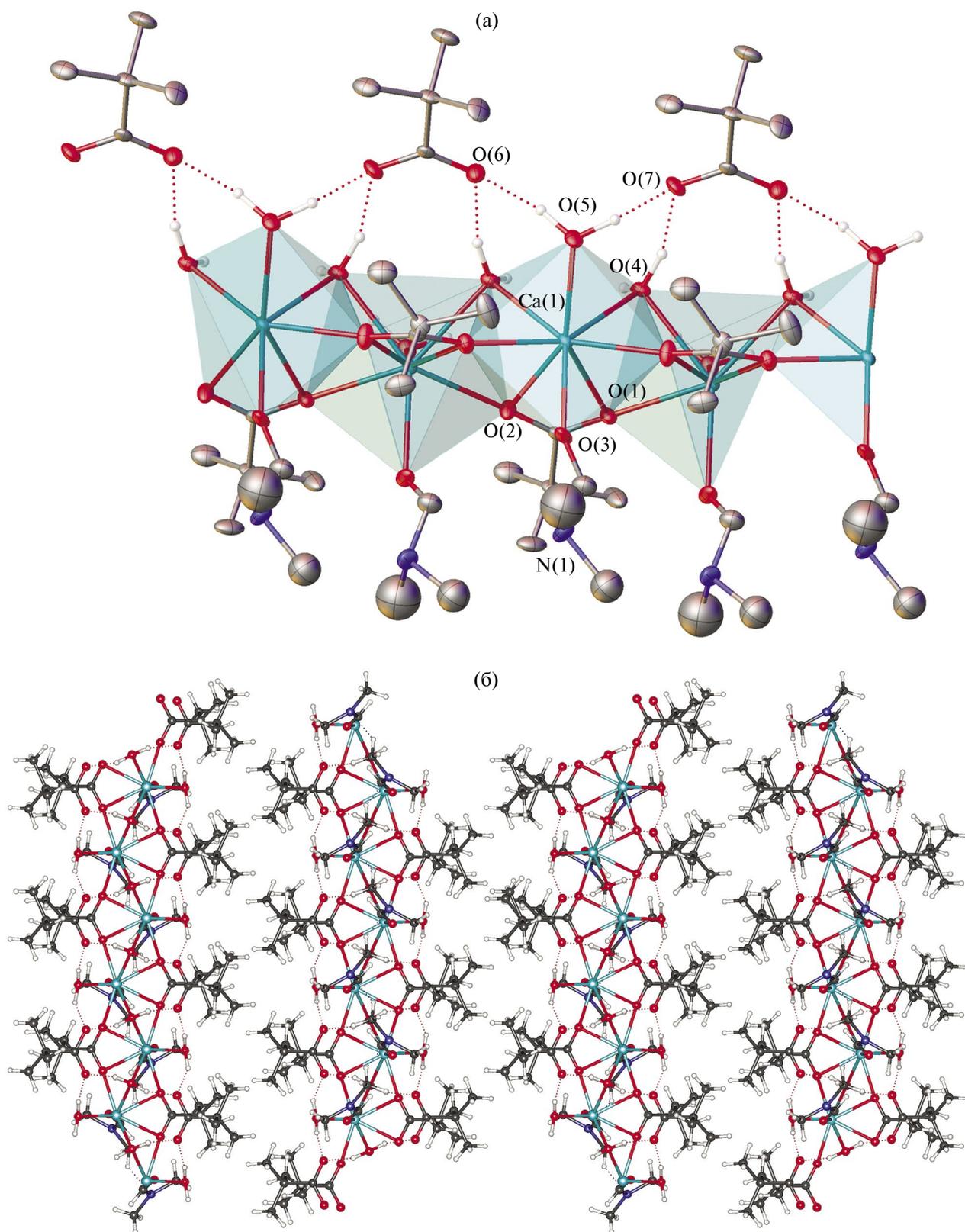


Рис. 2. Строение полимерной цепи соединения II (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения II (б). Минорные компоненты разупорядоченных *трет*-бутильных групп и координированной молекулы ДМФА, а также молекул воды с частичной заселенностью позиции не показаны.

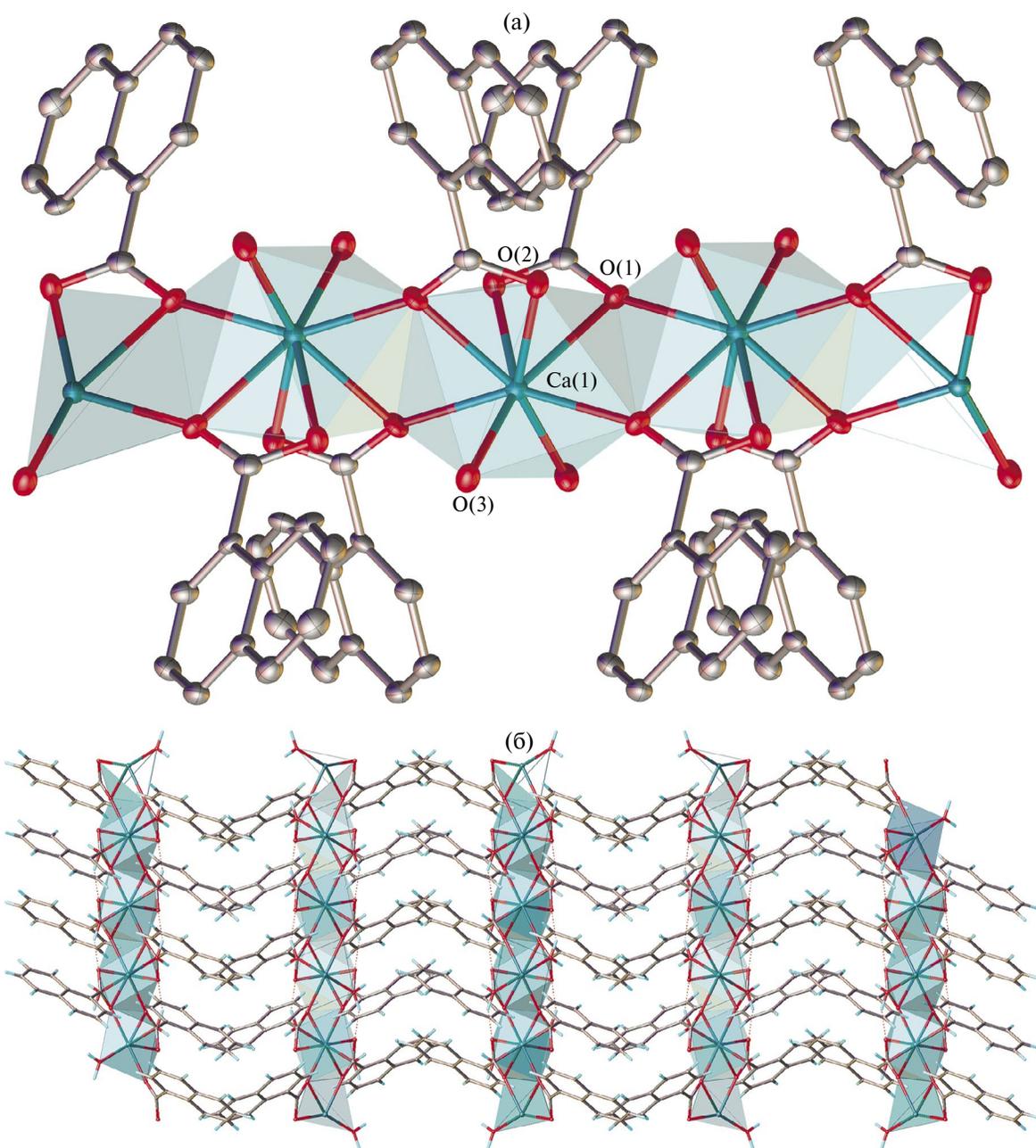


Рис. 3. Строение полимерной цепи соединения III (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения III (б).

Соединение IV представляет собой 3D-полимер кальция с Fur-анионами (рис. 4), кристаллизующийся в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. В независимой части элементарной ячейки находится восемь атомов кальция, четыре из которых находятся в частном положении — два в центре инверсии (Ca(3) и Ca(6), оба с заселенностью 0.5) и два на оси второго порядка (Ca(03) и Ca(05), оба с заселенностью 0.5) и 12 Fur-

анионов. Наивысшее координационное число 10 реализуется для атома Ca(1), что соответствует полиэдру Sphenocorona ($S_Q(\text{CaO}_{10}) = 1.760$). Четыре атома кальция координируют по восемь атомов O (Ca(3), Ca(4), Ca(03) и Ca(05)), образуя различные полиэдры. Полиэдр атома Ca(3) имеет кубическую конфигурацию ($S_Q(\text{CaO}_8) = 3.223$), полиэдр атома Ca(4) — двушпачная тригональная призма ($S_Q(\text{CaO}_8) = 2.324$), полиэдры ато-

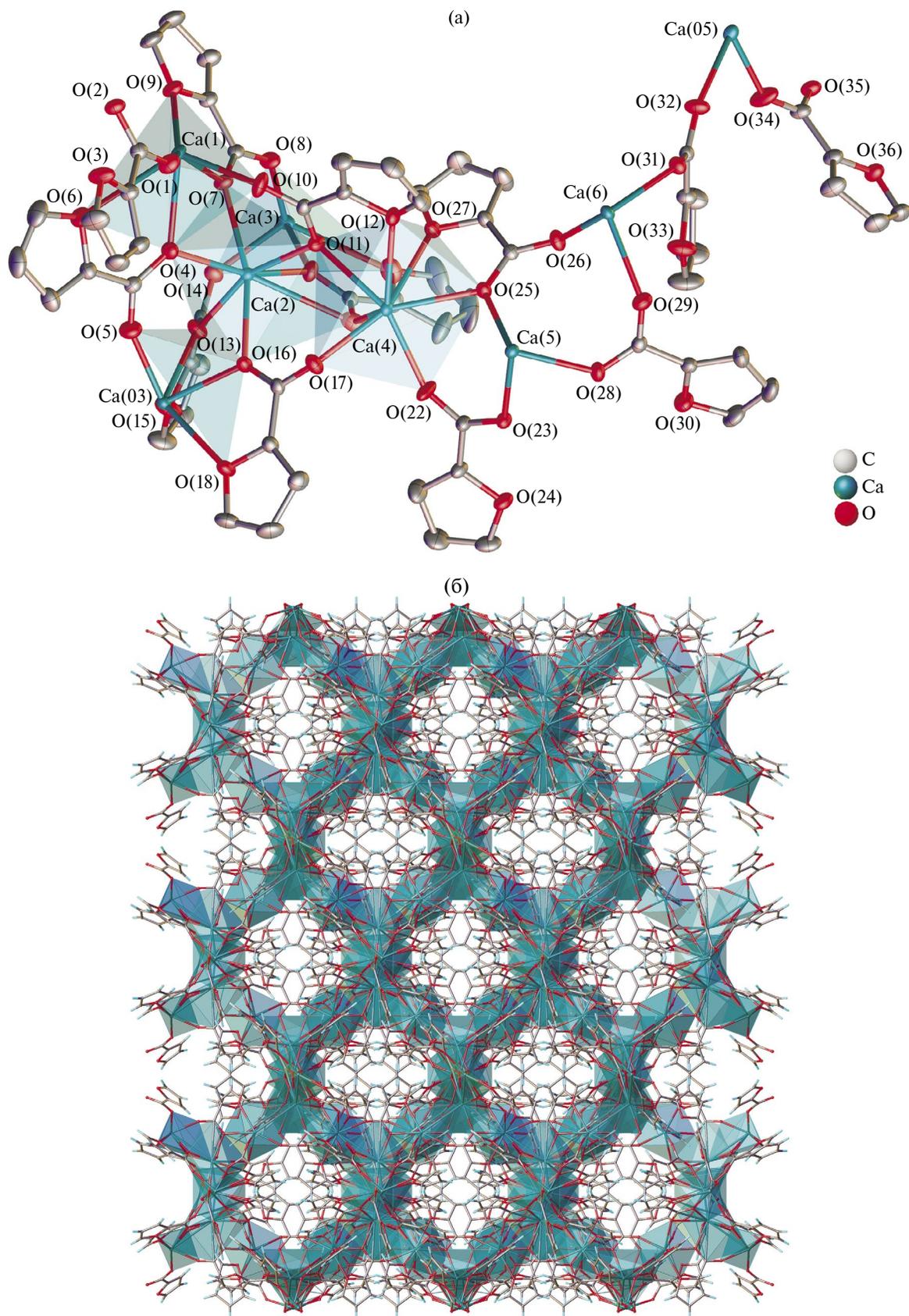


Рис. 4. Строение фрагмента полимера IV (тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%; атомы водорода не показаны) (а). Кристаллическая упаковка соединения IV (б).

мов Ca(03) и Ca(05) — квадратные антипризмы ($S_Q(\text{CaO}_8) = 0.844$ и 1.418 соответственно). Координационное окружение каждого атома Ca состоит из атомов O карбоксилатных групп и атомов O фурановых циклов. Расстояния Ca...O для атомов O фурановых фрагментов (2.6179(12)—3.1200(13) Å) в среднем больше, чем таковые для атомов кислорода карбоксилатных групп (2.3003(11)—2.5820(12) Å). Каждый Фуr-анион выступает в качестве полумостикового лиганда за счет $\mu^2, \kappa^1, \kappa^2$ -координации карбоксилатной группы и хелатирования за счет одновременной координации по фурановому атому кислорода. По всей видимости, последний эффект дополнительно стабилизирует плоские конформации карбоксилат-анионов (углы между плоскостями, образованными фурановым фрагментом и карбоксилатной группой, составляют 55—60°). Кратчайшее расстояние между ионами кальция реализуется между ионами Ca(2) и Ca(03) и составляет 3.8381(3) Å. Кристаллическая решетка 3D-полимера III представляет собой непористую структуру, которая дополнительно стабилизирована нековалентными C—H...O-контактами (табл. 2). Упрощенная сеть структурных единиц в IV из атомов кальция и мостиковых фуr-анионов относится к топологическому типу *met*, 3,6,6T1. По данным TopCryst [60], такая же сеть имеется в структурах микропористых формиатов магния $[\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2]$ [61], марганца(II) $[\text{Mn}_3(\text{HCO}_2)_6]$ [62], цинка $[\text{Zn}_3(\text{HCO}_2)_6]_n \cdot n\text{Solv}$ [63] и ацетата марганца(II) $[\text{Mn}(\text{OAc})_2]_n$ [64].

Таким образом, в этой работе были синтезированы новые карбоксилаты кальция на основе анионов пивалиновой, 1-нафтойной и 2-фуранкарбоновой кислот. Структурный анализ показал, что два соединения пивалата кальция I и II, а также нафтоат кальция III имеют 1D-полимерное строение, тогда как безводный фуруат кальция IV является 3D-координационным полимером. Отметим, что в большинстве опубликованных работ синтез полимерных карбоксилатов кальция проводился в сольвотермальных условиях при высоких температурах, тогда как мы показали, что полученные полимерные карбоксилаты кальция могут быть выделены в мягких условиях.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bennett T., Geue N., Timco G. et al. // Chem. Eur. J. 2024. V. 30. P. e202400432.
2. Darii M., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // Cryst. Growth Des. 2023. V. 23. P. 6944.
3. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // Food Chem. 2024. V. 445. P. 138747. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>;
4. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260.
5. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // J. CO₂ Util. 2021. V. 53. P. 101718.
6. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
7. Podgornii D., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // CrystEngComm. 2021. V. 23. P. 153.
8. Alotaibi R., Fowler J.M., Lockyer S.J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 133. P. 9575.
9. Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 855. <https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
10. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1093.
11. Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 797. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0127-6>
12. Bushuev V.A., Gogoleva N.V., Nikolaevskii S.A. et al. // Molecules. 2024. V. 29. P. 2125.
13. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 214. P. 115644.
14. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 814. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060061>
15. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // Polyhedron. 2022. V. 212. P. 115587.
16. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 524. P. 120436.
17. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. P. 130942.
18. Polyukhov D.M., Kudriavikh N.A., Gromilov S.A. et al. // ACS Energy Lett. 2022. V. 7. P. 4336.
19. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // J. Hazard. Mater. 2023. V. 452. P. 131289.
20. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2023. V. 62. P. 202306680.
21. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // Adv. Mater. 2024. V. 36. P. 2311939.
22. Nehr Korn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al. // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 9446.
23. Jiang G., Osman S., Senthil R.A. et al. // J. Energy Storage. 2022. V. 49. P. 104071.

24. Dong K., Liang J., Wang Y. et al. // ACS Catal. 2022. V. 12. № 10. P. 6092.
25. Zhang Y., Li J., Zhao W. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34. № 6. P. 2108114.
26. Kong Y.-X., Di Y.-Y., Yang W.-W. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2009. V. 54. № 8. P. 2256.
27. Mukherjee S., Chen S., Bezrukov A.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 16188.
28. Wang W., Lemaire R., Bensakhria A., Luart D. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2022. V. 163. P. 105479.
29. Zeng L., Huang L., Wang Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 44. P. 23569. <https://doi.org/10.1002/anie.202108076>
30. Yang J., Trickett C.A., Alahmad S.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 24. P. 8118.
31. Liu W., Low N.W.L., Feng B. et al. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 2. P. 841.
32. Karppinen M., Fjellvåg H., Konno T. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 14. P. 2790.
33. Tahashi M., Takahashi M., Goto H. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 101. № 4. P. 1393.
34. Tahashi M., Tanimoto T., Goto H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 10. P. 2915.
35. Cambridge Structural Atabase. CSD version 5.45 (November 2023).
36. Banerjee D., Wang H., Gong Q. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 759.
37. Plonka A.M., Chen X., Wang H. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1636.
38. Lin Y., Zhang J., Pandey H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 26202.
39. Plonka A.M., Banerjee D., Woerner W.R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 6. P. 1692.
40. Chen X., Plonka A.M., Banerjee D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 22. P. 7007.
41. Furman J.D., Burwood R.P., Tang M. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6595.
42. Yin Y.-J., Zhao H., Zhang L. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7272.
43. Wei Z.-W., Chen C.-X., Zheng S.-P. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 15. P. 7311.
44. Wu Z.-F., Tan B., Fu Z.-H. et al. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 1375.
45. Wang Y.-X., Wang H.-M., Meng P. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 1740.
46. Bazaga-García M., Colodrero R.M.P., Papadaki M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 15. P. 5731.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
50. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
51. Llunell M., Casanova D., Cirena J. et al. SHAPE. Version.2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
52. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
53. Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Blatov V.A. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 5. P. 2604.
54. Троянов С.И., Ильина Е.Г., Дунаева К.М. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 12. С.1692.
55. Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 1020. <https://doi.org/10.1134/S0036023606070084>
56. Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 427. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0057-6>
57. Golubnichaya M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1751. <https://doi.org/10.1007/BF02494824>
58. Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Z.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 1909. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0532-4>
59. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
60. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. 2022. V. 2. № 1. P. 250.
61. Kim H., Samsonenko D.G., Yoon M. et al. // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4697.
62. Wang Z., Zhang B., Fujiwara H. et al. // Chem. Commun. 2004. V. 4. P. 416.
63. Wang Z., Zhang Y., Kurmoo M. et al. // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. № 9. P. 617.
64. Yang H.-J., Kou H.-Z., Ni Z.-H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. № 9. P. 846.

Synthesis and X-ray Structures of Polymeric Calcium Carboxylates

A. S. Samulionis^a, J. K. Voronina^a, S. N. Melnikov^a, A. S. Gavronova^a, D. A. Utepova^a,
N. V. Gogoleva^a, A. S. Goloveshkin^b, D. S. Yambulatov^a, S. A. Nikolaevskii^{a, *}, M. A. Kiskin^a,
and I. L. Eremenko^a

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

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: sanikol@igic.ras.ru

The reactions of calcium hydroxide with pivalic, 1-naphthoic, and 2-furancarboxylic acids afford the corresponding polymeric calcium carboxylates. Depending on the crystallization conditions, calcium pivalate is isolated as two different coordination polymers: $[\text{Ca}_3(\text{Piv})_6(\text{DMF})_2]_n \cdot 0.635n\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.365n\text{DMF}$ (I) and $[\text{Ca}(\text{Piv})(\text{H}_2\text{O})_{2.333}(\text{DMF})_{0.666}]_n \cdot n\text{Piv} \cdot 0.333\text{H}_2\text{O}$ (II). The synthesized calcium 1-naphthoate contains coordinated water molecules $[\text{Ca}(\text{Naph})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (III), and calcium furoate $[\text{Ca}(\text{Fur})_2]_n$ (IV) contains no ancillary ligands. The structures of compounds I–IV are determined by X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2342790–2342793, respectively). The structures of compounds I–III are characterized by the 1D polymeric structure, and compound IV is the 3D polymer.

Keywords: calcium, carboxylates, coordination polymers, XRD, crystal structure

REFERENCES

- Bennett T., Geue N., Timco G. et al. // *Chem. Eur. J.* 2024. V. 30. P. e202400432.
- Darii M., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2023. V. 23. P. 6944.
- Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A. et al. // *Food Chem.* 2024. V. 445. P. 138747.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.138747>;
- Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. P. 17260.
- Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A. et al. // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 53. P. 101718.
- Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 20561.
- Podgornii D., Leusen J.V., Kravtsov V.Ch. et al. // *CrystEngComm.* 2021. V. 23. P. 153.
- Alotaibi R., Fowler J.M., Lockyer S.J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 133. P. 9575.
- Bazhina E.S., Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. P. 855.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619060015>
- Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. P. 1093.
- Bazhina E.S., Nikiforova M.E., Aleksandrov G.G. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. P. 797.
<https://doi.org/10.1007/s11172-011-0127-6>;
- Bushuev V.A., Gogoleva N.V., Nikolaevskii S.A. et al. // *Molecules.* 2024. V. 29. P. 2125.
- Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S. et al. // *Polyhedron.* 2022. V. 214. P. 115644.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Adonin S.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 814.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060061>
- Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A. et al. // *Polyhedron.* 2022. V. 212. P. 115587.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2021. V. 524. P. 120436.
- Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1244. P. 130942.
- Polyukhov D.M., Kudriavych N.A., Gromilov S.A. et al. // *ACS Energy Lett.* 2022. V. 7. P. 4336.
- Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // *J. Hazard. Mater.* 2023. V. 452. P. 131289.
- Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. P. 202306680.
- Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. // *Adv. Mater.* 2024. V. 36. P. 2311939.
- Nehrkorn J., Valuev I.A., Kiskin M.A. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 9446.
- Jiang G., Osman S., Senthil R.A. et al. // *J. Energy Storage.* 2022. V. 49. P. 104071.
- Dong K., Liang J., Wang Y. et al. // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 10. P. 6092.
- Zhang Y., Li J., Zhao W. et al. // *Adv. Mater.* 2022. V. 34. № 6. P. 2108114.
- Kong Y.-X., Di Y.-Y., Yang W.-W. et al. // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. V. 54. № 8. P. 2256.
- Mukherjee S., Chen S., Bezrukov A.A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 16188.
- Wang W., Lemaire R., Bensakhria A., Luart D. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2022. V. 163. P. 105479.
- Zeng L., Huang L., Wang Z. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 44. P. 23569.
<https://doi.org/10.1002/anie.202108076>;

30. Yang J., Trickett C.A., Alahmad S.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 24. P. 8118.
31. Liu W., Low N.W.L., Feng B. et al. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 2. P. 841.
32. Karppinen M., Fjellvåg H., Konno T. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 14. P. 2790.
33. Tahashi M., Takahashi M., Goto H. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 101. № 4. P. 1393.
34. Tahashi M., Tanimoto T., Goto H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 10. P. 2915.
35. Cambridge Structural Atabase. CSD version 5.45 (November 2023).
36. Banerjee D., Wang H., Gong Q. et al. // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 759.
37. Plonka A.M., Chen X., Wang H. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1636.
38. Lin Y., Zhang J., Pandey H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 26202.
39. Plonka A.M., Banerjee D., Woerner W.R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 6. P. 1692.
40. Chen X., Plonka A.M., Banerjee D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 22. P. 7007.
41. Furman J.D., Burwood R.P., Tang M. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 6595.
42. Yin Y.-J., Zhao H., Zhang L. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7272.
43. Wei Z.-W., Chen C.-X., Zheng S.-P. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 15. P. 7311.
44. Wu Z.-F., Tan B., Fu Z.-H. et al. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 1375.
45. Wang Y.-X., Wang H.-M., Meng P. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 1740.
46. Bazaga-García M., Colodrero R.M.P., Papadaki M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 15. P. 5731.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
50. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
51. Llunell M., Casanova D., Cirena J. et al. SHAPE. Version.2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona (Spain): Universitat de Barcelona, 2013.
52. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576
53. Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Blatov V.A. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 5. P. 2604.
54. Troyanov S.I., Il'ina E.G., Dunaeva K.M. // Koord. Khim. 1991. V. 17. № 12. P. 1692.
55. Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 1020. <https://doi.org/10.1134/S0036023606070084>
56. Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Y.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 427. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0057-6>
57. Golubnichaya M.A., Sidorov A.A., Fomina I.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. P. 1751. <https://doi.org/10.1007/BF02494824>
58. Fomina I.G., Aleksandrov G.G., Dobrokhotova Z.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 1909. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0532-4>
59. Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
60. Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Yu., Blatov V.A. // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. 2022. V. 2. № 1. P. 250.
61. Kim H., Samsonenko D.G., Yoon M. et al. // Chem. Commun. 2008. V. 39. P. 4697.
62. Wang Z., Zhang B., Fujiwara H. et al. // Chem. Commun. 2004. V. 4. P. 416.
63. Wang Z., Zhang Y., Kurmoo M. et al. // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. № 9. P. 617.
64. Yang H.-J., Kou H.-Z., Ni Z.-H. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 8. № 9. P. 846.