

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

На правах рукописи



**Шмелев Максим Андреевич**

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

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН.

**Научные руководители:** доктор химических наук, профессор  
**Сидоров Алексей Анатольевич**

кандидат химических наук  
**Гоголева Наталья Вячеславовна**

**Официальные оппоненты:** **Вацадзе Сергей Зурабович**, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории исследования гомолитических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

**Шапвалов Сергей Сергеевич**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Защита диссертации состоится «21» октября 2020 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета ИОНХ РАН 02.00.01 по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



А.Ю. Быков

## Общая характеристика работы

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

До недавнего времени химия карбоксилатов кадмия была исследована очень фрагментарно, в результате чего сравнение особенностей химического поведения комплексов кадмия и 3d-элементов с анионами монокарбоновых кислот представлялось затруднительным. Опыт исследований в области химии карбоксилатных комплексов 3d-металлов позволяет значительно рационализировать методологию изучения карбоксилатов кадмия. В качестве эффективного подхода в такой работе перспективным представлялось варьирование анионов монокарбоновых кислот с целью направленного влияния на строение кристаллизующихся соединений. Недавние систематические исследования триметилацетатных (пивалатных) комплексов кадмия указывают на целесообразность изучения комплексов с анионами ароматических кислот, в том числе в связи с перспективой проявления подобными объектами фотолюминесценции [2].

Использование различных замещенных бензойной кислоты – достаточно удобный и доступный инструмент управления нековалентными взаимодействиями, влияющими на молекулярное и кристаллическое строение соединений, так и на их свойства. Для большинства бензойных кислот характерно образование водородных связей и присутствие стекинг-взаимодействий, прочность которых легко регулируется введением заместителей в бензольное кольцо. Наиболее удобные заместители для регулирования π-насыщенности ароматического цикла – галогенные – образуют в кристалле галогеновые связи. Таким образом, используя различные производные бензойной кислоты, можно достаточно просто обеспечивать контролируемое усиление какого-либо типа взаимодействий или, наоборот, их выключать [1], что является важным направлением исследований современной химии и наук о материалах.

Тема представленного исследования связана с получением Ln-Cd (Ln(III) = Eu, Tb, Gd) гетерометаллических координационных соединений, проявляющих фотолюминесцентные свойства благодаря металл-центрированной

люминесценции ионов лантанидов. Подобные соединения могут быть использованы в качестве оптических усилителей и сенсорных материалов для люминесцентных пленок, а наличие внутримолекулярных π-π взаимодействий может положительно сказываться на значениях квантовых выходов люминесценции [1]. Полиядерные металлоостовы в составе гетерометаллических соединений можно использовать в качестве готовых вторичных блоков для каркасных металлоорганических полимеров [3].

**Степень разработанности темы исследования.** Систематическое исследование было осуществлено только для пивалатов кадмия и показало ряд существенных отличий от химии аналогов с 3d-металлами [2]. Анализ литературных данных свидетельствует о гораздо более выраженной склонности кадмия образовывать координационные полимеры из-за большего ковалентного радиуса металлоцентра. Опубликованные результаты указывают на то, что объяснение этому явлению не сводится только к роли стерических факторов, определяющихся координационным полиэдром атома металла. Совершенно очевидно, что большую роль в химии комплексов кадмия с ароматическими кислотами играют и стекинг-взаимодействия. В настоящее время для анализа особенностей и перспектив практического использования карбоксилатов кадмия актуальной задачей является синтез и исследование соединений с анионами ароматических монокарбоновых кислот. Выбор конкретных ароматических кислот для такого исследования будет одним из главных факторов, определяющих его успешность.

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

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

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

Получена серия гетерометаллических 3,5-ди-трет-бутилбензоатных (dtbbnz) комплексов на основе металлофрагментов  $\{LnCd_2(dtbbnz)_7\}$  и  $\{LnCd_2(dtbbnz)_6(NO_3)\}$ , в которых атом лантанида является центральным и координационное окружение атомов кадмия достраивается двумя или тремя атомами нейтральных O- или N-донорных монодентатных, мостиковых или хелатирующих лигандов. Геометрия металлоостова во всех соединениях остается практически неизменной. Впервые на примере комплекса  $[LnCd_2(2,4-lut)_4(dtbbnz)_7]$  зафиксирована координация двух молекул  $\alpha$ -замещенного пиридина (2,4-лутидина) к одному атому металла в полиядерном карбоксилатном комплексе.

Установлено, что гомометаллические пентафторбензоатные комплексы с 2,4-лутидином (2,4-lut), изохинолином (iquin), 1,10-фенантролином (phen), имеющие состав, типичный для молекулярных карбоксилатных комплексов являются необычными 1D координационными полимерами:  $[Cd(2,4-lut)(pfbnz)_2]_n$ ,  $[Cd(iquin)_2(H_2O)(pfbnz)_2]_n$ ,  $[Cd(phen)(pfbnz)_2]_n$ . Реакция пентафторбензоата кадмия с 7,8-бензохинолином (bquin) приводит к образованию ионного соединения  $[Cd(pfbnz)_3]_n \cdot n(Hbquin)^+$ , в котором заряд анионного полимера компенсируют катионы 7,8-бензохинолиния.

Установлено, что гетерометаллические пентафторбензоатные соединения на основе фрагментов  $\{Ln_2Cd_2(pfbnz)_{10}\}$  и  $\{Ln_2Cd_2(NO_3)_2(pfbnz)_{10}\}$  в зависимости от строения N-донорного ароматического лиганда и условий кристаллизации могут образовывать координационные полимеры неизвестного ранее типа:

$[\text{Ln}_2\text{Cd}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_8]_n$  ( $\text{L} = 3\text{-этинилпиридин}$ ),  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n$  и  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_8]_n$  ( $\text{L} = \text{phen}$ , 4,4'-диметил-2,2'-дипиридил, пиазино[2,3-f][1,10]фенантролин, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин) или молекулярные комплексы с типичным для таких составов строением:  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  и ( $\text{L} = \text{phen}$ , пиридин, 2-фенилпиридин, 2,2'-дипиридил, 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин). На примере соединений  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}\}_x$  и  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_8\}_x$  показано, что в зависимости от температуры кристаллизации они могут кристаллизоваться в молекулярной или полимерной форме.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

школа-конференция по химии» (2018, Иркутск), X международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (2017, г. Санкт-Петербург).

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

**Личный вклад.** Диссертантом выполнен весь объем экспериментальной работы, исследование образцов спектроскопическими методами (ИК, УФ и видимая области), а также исследование чистоты образцов методом монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа, обработка результатов и их анализ.

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

**Объем и структура работы.** Работа состоит из шести глав, представляющих основное содержание работы, и содержит 183 страницы, 99 рисунков, 26 таблиц, 13 схем.

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

#### **Основное содержание работы**

**Во введении** изложены актуальность, научная новизна и практическая значимость исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

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

**Экспериментальная часть** содержит перечень использованных в работе реактивов и оборудования. Приведены методики синтеза соединений, данные СНН-анализа и ИК-спектроскопии.

В третьей главе изложены основные результаты диссертационной работы и их обсуждение.

## 1. Синтез исходных соединений.

В качестве основных используемых в синтезах монокарбоновых ароматических кислот были выбраны 3,5-ди-*трет*-бутилбензойная (Hdtbbnz) и пентафторбензойная (Hpfbnz) кислоты. Для отдельных экспериментов были использованы 2-фуранкарбоновая (Hfur), бензойная (Hbnz), пентафторфенилуксусная (Hpfac), 4-трифторметилбензойная (Htfmbz), 2,3,4,5-тетрафторбензойная (Htfbnz) кислоты.

Для синтеза комплексов с анионами dtbbnz, pfbnz и fur были получены следующие исходные соединения:  $[\text{Cd}_3(\text{EtOH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_6]\cdot\text{EtOH}$  (1),  $[\{\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pfbnz})\}^+_n \cdot n(\text{pfbnz})^-]$  (2),  $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pfbnz})_4]$  (3),  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfbnz})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Eu (4Eu), Tb (4Tb), Gd (4Gd)),  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{fur})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (5). При синтезе гетерометаллических комплексов с другими анионами исходные гомометаллические комплексы кадмия и лантанидов получали *in situ*.

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

Существенное ограничение конформационной подвижности металлоостова вследствие стерических затруднений двух объемных *трет*-бутильных заместителей в dtbbnz<sup>-</sup> делает возможным получение достаточно жесткого металлоостова. Это позволяет замещать различные нейтральные лиганды в составе комплекса без заметных изменений геометрических параметров карбоксилатного металлофрагмента. Реакции соединения 1 с  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или полученным *in situ*  $\{\text{Ln}(\text{dtbbnz})_3\}$  (Ln(III)= Eu, Tb) (Схема 1) приводили к образованию гетерометаллических комплексов на основе фрагментов  $\{\text{LnCd}_2(\text{dtbbnz})_6(\text{NO}_3)\}$  или  $\{\text{LnCd}_2(\text{dtbbnz})_7\}$ . Центральный атом лантанида находится в окружении восьми атомов кислорода, из которых два принадлежат хелатно координированному нитратному или карбоксилатному аниону, а шесть - карбоксилатным мостиковым анионам, связывающим его с периферийными атомами кадмия.

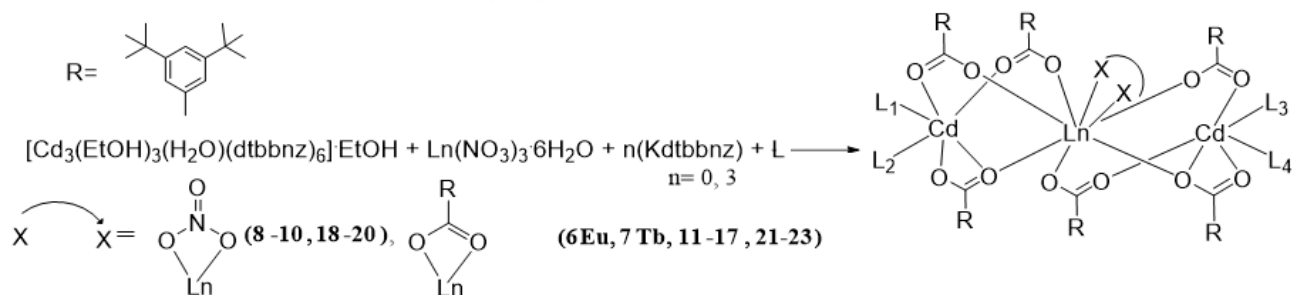


Схема 1 -Синтез комплексов 6-23.

Координационное окружение атомов кадмия может быть достроено различными сочетаниями молекул координирующего растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH, THF, MeCN) с монодентатными или хелатирующими *N*-донорными лигандами с сохранением геометрии трехъядерного металлоостова и координационных полиэдров металлов (табл.1).

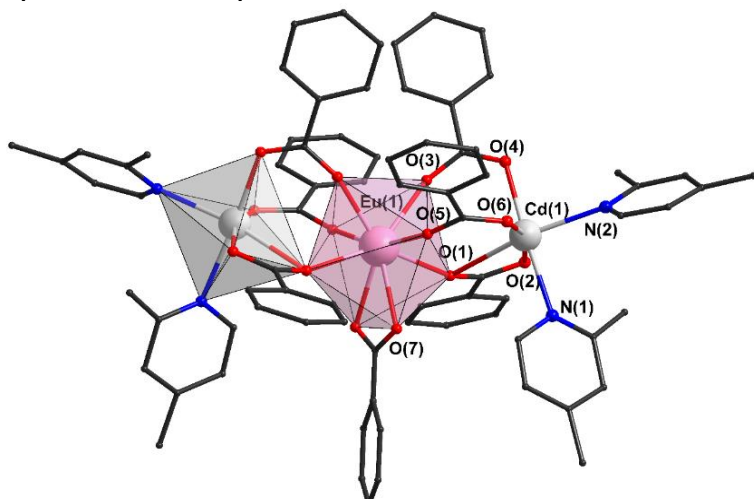


Таблица 1—Состав комплексов **6Eu-23**.

L	Комплекс
H <sub>2</sub> O, EtOH	[EuCd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ]·3EtOH ( <b>6Eu</b> )
H <sub>2</sub> O, EtOH	[TbCd <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(EtOH) <sub>3</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ]·2EtOH·2,7H <sub>2</sub> O ( <b>7Tb</b> )
MeCN, THF	[EuCd <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )]·2EtOH ( <b>8</b> )
Пиридин (py)	[LnCd <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> (dtbbnz) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )]·1.5MeCN ( <b>9Eu, 9Tb</b> )
2,4-лутидин (2,4-lut)	[EuCd <sub>2</sub> (2,4-lut) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )] ( <b>10</b> )
2,4-lut	[LnCd <sub>2</sub> (2,4-lut) <sub>4</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ] ( <b>11Eu, 11Tb</b> )
Фенантридин (phtd)	3[EuCd <sub>2</sub> (phtd) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ]·4phtd ( <b>12</b> )
2,3-циклододеценопиридин (cdpy)	[EuCd <sub>2</sub> (cdpy)(EtOH) <sub>3</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ] ( <b>13</b> )
Акридин (acr)	2[EuCd <sub>2</sub> (EtOH) <sub>4</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ]·acr ( <b>14</b> )
2, 2'-дипиридил ( 2,2'-bpy)	[EuCd <sub>2</sub> (2,2'-bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(dtbbnz) <sub>7</sub> ] ·MeCN·2THF·3H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> )
2,2'-bpy	[TbCd <sub>2</sub> (2,2'-bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(dtbbnz) <sub>7</sub> ] ( <b>16</b> )
1,10-фенантролин (phen)	[EuCd <sub>2</sub> (phen)(EtOH) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ] ( <b>17</b> )
phen	[TbCd <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )]·MeCN ( <b>18</b> )
Пиразин (pz)	[EuCd <sub>2</sub> (pz)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )] <sub>n</sub> ( <b>19</b> )
pz	[EuCd <sub>2</sub> (pz) <sub>2</sub> (EtOH) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> )] ( <b>20</b> )
4,4'-дипиридил (4,4'-bpy)	[EuCd <sub>2</sub> (4,4'-bpy)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>21</b> )
1,2-ди-(2-пиридил)этилен (bpe)	[EuCd <sub>2</sub> (bpe)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (dtbbnz) <sub>7</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>22</b> )
4-метил-2-аминопиридин (ampy)	[EuCd <sub>2</sub> (ampy) <sub>2</sub> (EtOH)(H <sub>2</sub> O)(dtbbnz) <sub>7</sub> ] ( <b>23</b> )

На примере соединения [LnCd<sub>2</sub>(2,4-lut)<sub>4</sub>(dtbbnz)<sub>7</sub>] (**11**) в гетерометаллическом карбоксилатном комплексе впервые зафиксирована координация двух молекул α-замещенного пиридина к одному атому металла (рис. 1).

При координации мостиковых лигандов (пиразина (pz), 4,4'-дипиридила (4,4'-bpy), 1,2-ди-(2-пиридил)этилена (bpe), 4-метил-2-аминопиридина (ampy)) происходит образование цепочечных зигзагообразных (pz) (**19**) или линейных (4,4'-bpy, bpe) (**21-22**) координационных полимеров на основе указанных гетерометаллических фрагментов или молекулярных комплексов с



**Рисунок 1** -Строение комплекса **11**. Атомы водорода и трет-бутильные заместители не показаны.

мостиковых N-донорных лигандов не удалось.

Были изучены люминесцентные свойства комплексов **6-8, 9Eu, 9Tb, 11Eu, 11Tb, 15, 16, 18-22** (табл. 2). На спектрах эмиссии комплексов наблюдаются

молекулярных комплексов с монодентатной координацией N-донорных лигандов (pz, ampy) (схема 1). В реакции с пиразином в зависимости от соотношения Cd:L формировался полимерный (Cd:L=1:8, **19**) или молекулярные комплексы (Cd:L=1:1, **6**; Cd:L=1:15, **20**). Осуществить полное замещение координированных молекул растворителя в случае

характерные полосы электронных переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ,  $J = 0-4$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ,  $J = 6-3$  переходам иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Полосы  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ,  $J = 2-0$  имеют ожидаемо низкую интенсивность. Спектры возбуждения представляют набор широких полос, обусловленных передачей энергии от d-блока на РЗЭ, а также узких линий f-f переходов, интенсивность которых сопоставима с поглощением органических лигандов, что свидетельствует о неэффективной сенсбилизации металлоцентрированной люминесценции окружением лиганда.

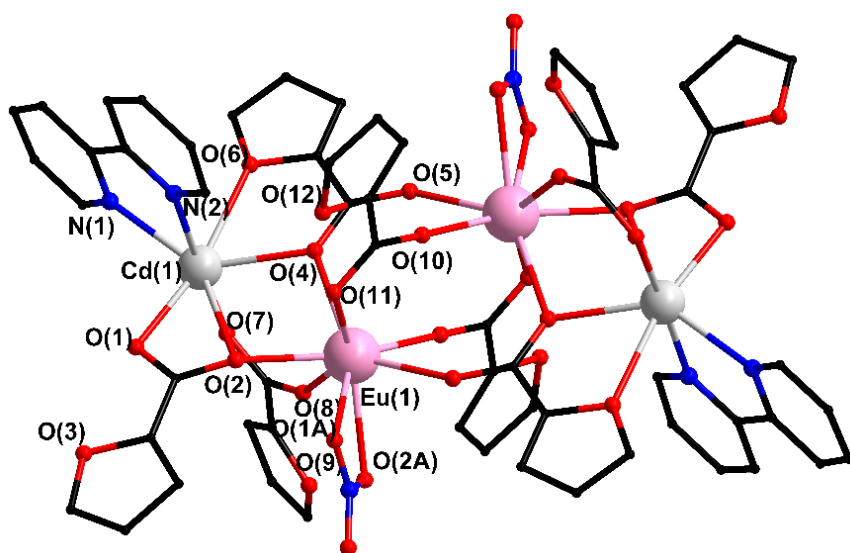
**Таблица 2** - Значения времен жизни ( $\tau_{\text{obs}}$ ), внутренние ( $Q_{Ln}^{Ln}$ ) и общие ( $Q_L^{Ln}$ ) квантовые выходы **6Eu-9, 11**.

Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\tau_{\text{obs}}$ , мс	$Q_{Ln}^{Ln}$ , %	$Q_L^{Ln}$ , %	Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\tau_{\text{obs}}$ , мс	$Q_{Ln}^{Ln}$ , %	$Q_L^{Ln}$ , %
<b>6Eu</b>	450	1.31	56	2.5	<b>15</b>	440	1.36	60	14
<b>7Tb</b>	–	1.21	–	–	<b>16</b>	–	1.59	–	14.5
<b>8</b>	440	1.04	46	1	<b>18</b>	–	1.63	–	13
<b>9Eu</b>	445	–	–	17	<b>19</b>	480	0.85	41	7
<b>9Tb</b>	–	1.76	26	–	<b>20</b>	320	2.05	66	7
<b>11Eu</b>	360	–	–	10	<b>21</b>	415	1.58	65	11
<b>11Tb</b>	–	–	–	24	<b>22</b>	355	2.33	93	1

В спектрах люминесценции присутствуют широкие полосы диапазоне 340-450 нм, связанные с излучательными переходами в d-блоке. Наличие этих полос свидетельствует о присутствии нежелательных каналов потери энергии. Наблюдаемые времена жизни комплексов **9Eu**, **20** и **22** достаточно велики ( $> 2$  мс) и близки к значениям для свободных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в отсутствии тушителей. Интересно отметить, что удаление молекул воды или этанола из координационной сферы ионов кадмия способствует увеличению общего квантового выхода с 2.5 до 14 процентов. Замена 2,2'-bpy на phen или 4,4'-bpy уже незначительно сказывается на величине квантового выхода.

### 3) Cd-Ln гетерометаллические комплексы с анионами 2-фуранкарбоновой, бензойной и 4-трифторметилбензойной кислот.

Использование 2-фуранкарбоновой, бензойной и 4-трифторметилбензойной кислот показало, что для них типично образование не трехъядерных, а тетраядерных гетерометаллических комплексов с металлоостовом  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$ :  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{fur})_8(\text{NO}_3)_2]\cdot\text{MeCN}$  (**24Eu**, **24Tb**, **24Gd**),  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{bnz})_8(\text{NO}_3)_2]$  (**25**) и  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(4\text{-tfmbz})_{10}]$  (**26Eu**, **26Tb**). Соединения **24–26** построены на основе близких по строению  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  -фрагментов, в которых наблюдаются различные типы координации анионов монокарбоновых кислот. В структуре **24** (рис. 2) имеет место дополнительное взаимодействие между атомами Cd и O фуранового кольца одного из fur-анионов (Cd–O 2.576(4) Å для **24Eu**).



**Рисунок 2** - Структура комплекса **24Eu**. Атомы водорода не показаны.

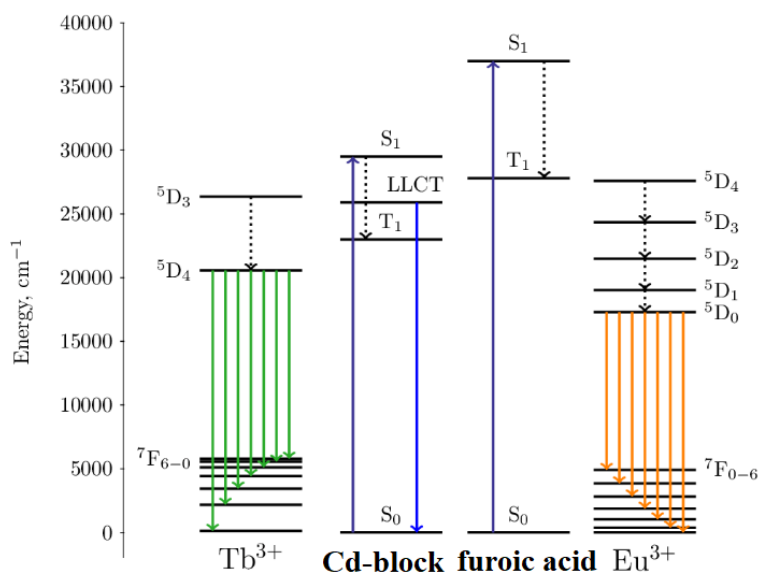
поскольку энергия триплетного уровня ( $E_T$ )  $\text{fur}^-$  составляет  $29155 \text{ cm}^{-1}$  [4], что является слишком высоким значением для эффективного возбуждения большинства лантанидов [5]. Тогда как введение d-блока в структуру комплекса **24Gd** способствует снижению  $E_T$ , которая была определена из спектра фосфоресценции и составляет  $22100 \text{ cm}^{-1}$ , что намного лучше подходит для эффективной сенсбилизации  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  (таблица 3). Комплексы

**26Eu** и **26Tb** демонстрируют невысокие квантовые выходы люминесценции (табл. 3). Внутренний квантовый выход комплекса **26Eu** равен 81%, что свидетельствует об эффективности процесса люминесценции иона европия(III) и отсутствии тушителей люминесценции в ближайшем окружении иона [6], тогда как низкий абсолютный квантовый выход люминесценции, по-видимому, связан с неэффективным переносом энергии от d-блока к центральному иону.

**Таблица 3** - Времена жизни ( $\tau_{\text{obs}}$ ), внутренние ( $Q_{Ln}^{Ln}$ ) и общие ( $Q_L^{Ln}$ ) квантовые выходы, а так же эффективность сенсбилизации люминесценции ( $\eta_{\text{sens}}$ ) комплексов **24** и **26**.

Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	$\tau_{\text{obs}}$ , мс	$Q_{Ln}^{Ln}$ , %	$Q_L^{Ln}$ , %	$\eta_{\text{sens}}$ , %
<b>24Eu</b>	450	1.34	61	46	75
<b>24Tb</b>	-	1.26	-	33	-
<b>26Eu</b>	315	-	81	13	14
<b>26Tb</b>	-	-	-	7	-

При возбуждении УФ излучением соединения **24** ( $\lambda_{\text{возб}} = 450 \text{ нм}$ ) и **26** ( $\lambda_{\text{возб}} = 315 \text{ нм}$ ) демонстрируют характерную для  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  металл-центрированную люминесценцию. На рисунке 3 показана структура уровней энергии комплексов **24** и некоторых электронных переходов. Эффективный перенос энергии от  $\text{fur}^-$  к ионам лантанидов затруднен,



**Рисунок 3** - Диаграмма энергетических уровней ионов лантанидов, d-блока и  $\text{Hfur}$  в комплексах **24Eu** и **24Tb**.

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

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

В случае сочетания *N*-донорных ароматических лигандов мы переходим к системам с наиболее сильными стекинг-взаимодействиями. При взаимодействии **2** и phen (соотношение 1:1) формируется цепочечный полимер  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**27**, рис. 4) имеющий более “плотное” строение по сравнению с известным  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(2,2'\text{-bpy})(\text{pfbnz})_2]_n$  [7]. Использование избытка phen (Cd:phen = 1:2) привело к формированию мооядерного комплекса  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_2] \cdot 2\text{MeCN}$  (**28**). В полимерной цепочке **27** каждый атом Cd связан с соседними атомами Cd двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами. Вероятно, стабилизация полимерной структуры связана со стекинг-взаимодействиями и C-H...F контактами в кристаллической упаковке комплекса **27**, что обуславливает близкое к параллельному расположению всех пентафторфенильных заместителей карбоксилатных анионов и координированных молекул phen полимерной цепи и обеспечивает разблокирование металлоцентра, необходимое для полимеризации (угол между плоскостями и расстояние между центрами взаимодействующих единиц составляет  $9.77^\circ$  и  $3.78 \text{ \AA}$  соответственно; дистанции C-H...F и угол C-H-F лежат в диапазоне  $2.45\text{-}2.60 \text{ \AA}$  и  $174.5\text{-}141.9^\circ$ , соответственно).

Для 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса  $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**29**, рис. 4) уже не наблюдалось формирования полимерных структур. Во фрагменте  $\{\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{tfbz})_4\}$  расположение ароматических лигандов аналогично соединению **27** (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями составляют  $3.62 \text{ \AA}$ ,  $6.2^\circ$ ;  $3.64 \text{ \AA}$ ,  $2.7^\circ$ ;  $3.69 \text{ \AA}$ ,  $6.3^\circ$ ), однако место в координационном окружении кадмия, которое необходимо для формирования 1D структуры в **29** заблокировано координированной молекулой воды. Увеличение количества phen в реакционной смеси **29** приводит к формированию мооядерного комплекса  $[\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{tfbnz})_2] \cdot \text{Htfbnz}$  (**30**).

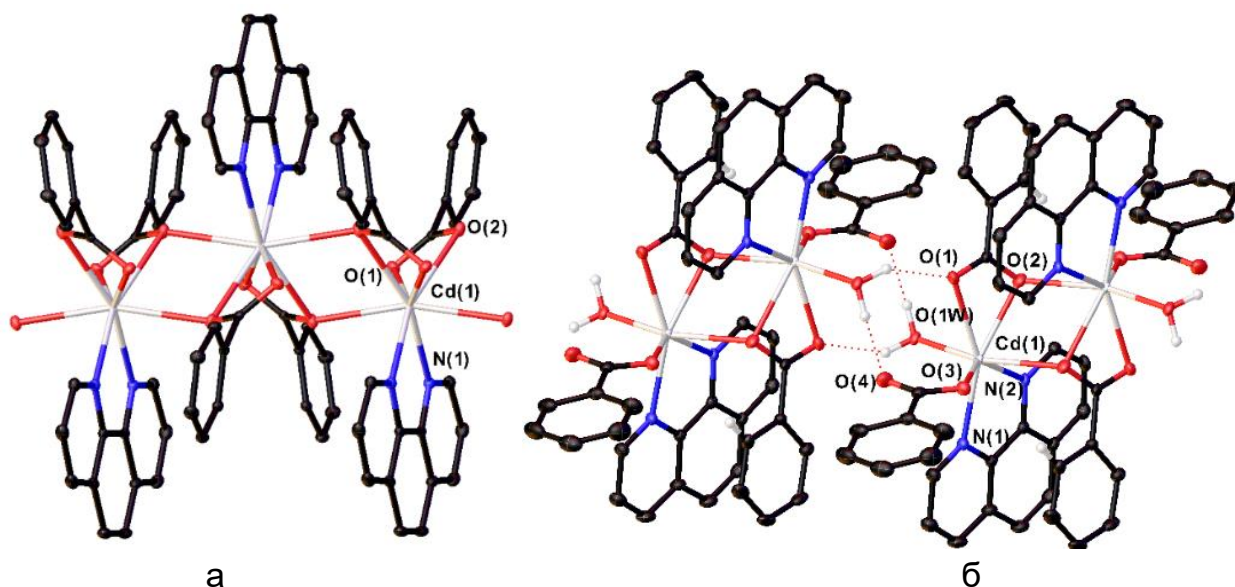


Рисунок 4—Полимерная цепь комплекса **27** (а) и фрагмент кристаллической упаковки **29** (б). Атомы F и H при атомах C не показаны.

В условиях, аналогичных синтезу **27**, для атома цинка(II) не характерно формирование полимерных структур и был выделен моноядерный комплекс  $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]$  (**31**).

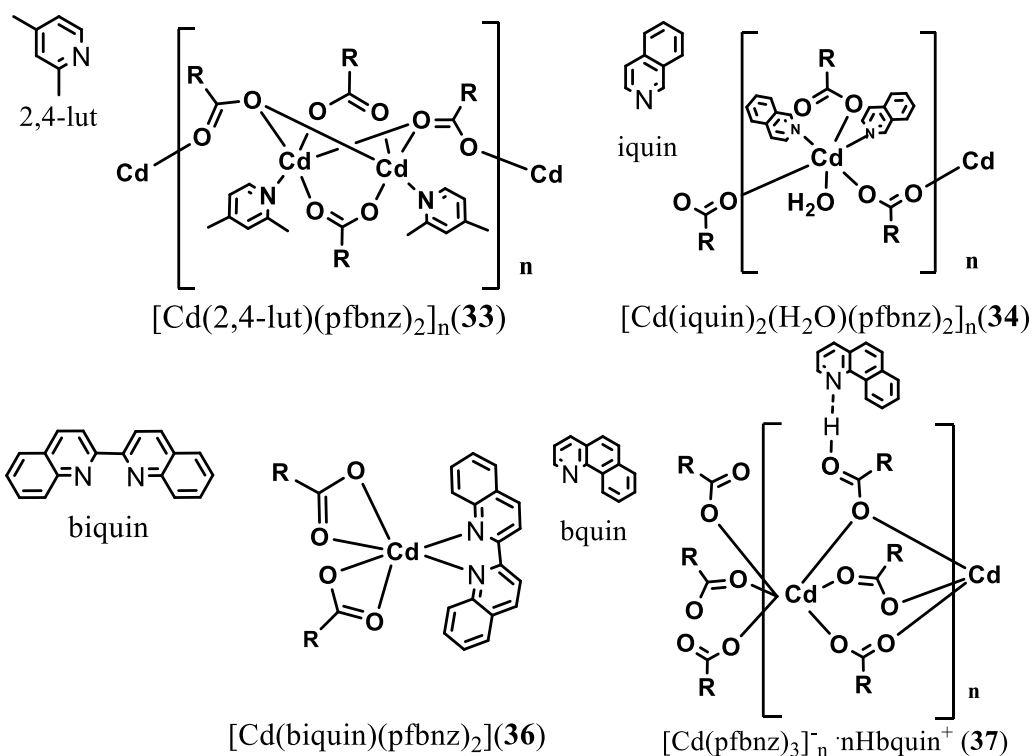
Была исследована возможность получения структурного аналога полимерного комплекса  $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**27**) при замещении половины атомов кадмия на атомы цинка. Кристаллизация из бензола привела к получению молекулярного трехъядерного соединения  $[\text{Zn}_2\text{Cd}(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$  (**32**), в структуре которого каждый концевой атом Zn связан с центральным атомом Cd двумя мостиковыми pfbnz-анионами и одним мостиковым атомом кислорода pfbnz-аниона. Концевые атомы Zn достраивают свое окружение до тригональной бипирамиды координацией молекулы phen.

Реакции  $\{\text{Cd}(\text{pfbnz})_2\}$  с 2,4-lut, изохинолином (iquin), 2,2'-дихинолилом (biquin) и 7,8-бензохинолином (bquin) привели к кристаллизации гомометаллических полимерных и молекулярных комплексов  $[\text{Cd}(2,4\text{-lut})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**33**),  $[\text{Cd}(\text{iquin})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]_n$  (**34**),  $[\text{Cd}(\text{biquin})(\text{pfbnz})_2]$  (**36**) и  $[\text{Cd}(\text{pfbnz})_3]_n \cdot n(\text{Hbquin})^+$  (**37**), соответственно. 2,3,4,5-Тетрафторбензоат кадмия с хинолином образует биядерный молекулярный комплекс  $[\text{Cd}_2(\text{quin})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tfbnz})_4]$  (**35**), строение которого аналогично **29**.

Полимерная цепь соединения **33** построена из биядерных centrosymmetric фрагментов  $\{\text{Cd}_2(\text{lut})_2(\text{pfbnz})_4\}$ , в которых атомы металла связаны парами мостиковых карбоксилат-анионов и двумя мостиковыми атомами O двух  $\mu_3\kappa^1\kappa^1\kappa^1$ -pfbnz анионов. Атомы Cd достраивают свое окружение до октаэдрического за счет координации атома N молекулы 2,4-лутидина. В упаковке комплекса **33** наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов pfbnz анионов и молекул 2,4-lut внутри одной полимерной цепи, что указывает на наличие  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между ними (расстояние между центрами взаимодействующих единиц, между плоскостями и угол между плоскостями равны 3.77 Å, 3.28 Å и 5.2° соответственно).

В структуре **34** атомы Cd связаны мостиковым pfbnz-анионом в полимерную цепь и каждый атом металла достраивает свое окружение до октаэдрического за счет координации атомов O монодентатно связанного pfbnz-аниона, молекулы воды и двух атомов N молекул iquin. Соединение **34** отличается от известного координационного полимера  $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_2]_n$  [7] тем, что окружение атома Cd дополнено двумя монодентатными молекулами iquin вместо хелатирующего 2,2'-bpy, но строение полимерных цепей обоих комплексов схоже.



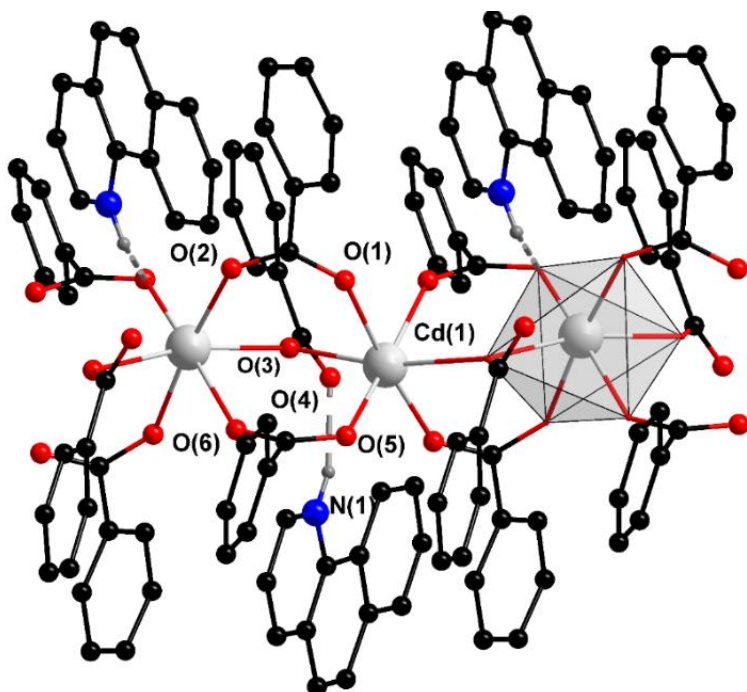


**Схема 3 – Структура комплексов 33-34, 36-37.**

Замена 2,4-lut или iquin на хелатирующий biquin в аналогичных условиях синтеза привела к кристаллизации комплекса **36**. По-видимому, формирование моноядерного комплекса **36** связано с экранированием металлоцентра хелатирующим лигандом. Образование моноядерных комплексов кадмия подобного

состава в основном наблюдается с производными 1,10-фенатролина и 2,2'-дипиридила с заместителями при 2 и 9 или 3 и 3' атомах углерода, соответственно.

В условиях синтеза **37** происходило протонирование 7,8-бензохинолина и образование ионного соединения  $Hbquin \cdot Cd(pfbnz)_3$ . Ионы 7,8-бензохинолина участвуют в образовании межмолекулярных π-π взаимодействий с пентафторбензоатными анионами (расстояние между центрами взаимодействующих единиц и угол между плоскостями равны 3.56 Å и 6.4°, соответственно, рис. 5), что



**Рисунок 5-** Фрагмент полимерной цепи комплекса **37**. Показаны атомы H, участвующие в водородном связывании. Атомы фтора не показаны.

приводит к формированию ионного соединения на основе анионного координационного полимера.

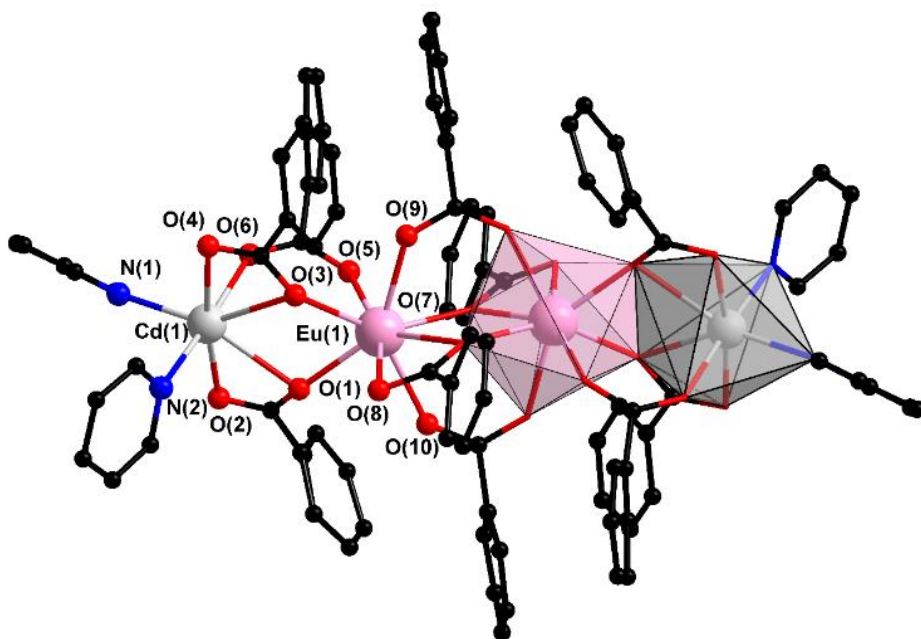
Полимерная цепь в **37** построена из мооядерных  $\{\text{Cd}(\text{pfbnz})_3\}^+$  фрагментов, связанных между собой двумя мостиковыми pfbnz анионами и одним мостиковым атомом O монодентатно связанного pfbnz аниона. В качестве катиона выступает протонированная молекула лиганда, связанная Н-связью с не участвующим в координации атомом кислорода pfbnz-аниона.

#### 4.2. $\{\text{LnCd}\}$ и $\{\text{LnZn}\}$ гетерометаллические комплексы с анионами пентафторбензойной кислоты и монодентатными N-донорными лигандами.

При взаимодействии пентафторбензоатов цинка или кадмия с пентафторбензоатом европия в ацетонитриле формировались тетраядерные  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  и  $\{\text{Ln}_2\text{Zn}_2\}$  комплексы близкого строения с координированными к периферийным атомам d-металла молекулами MeCN:

MeCN:  
 $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{MeCN})_4(\text{pfbnz})_{10}]$   
**(38)** и  
 $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(\text{MeCN})_4(\text{pfbnz})_{10}]$   
**(39)**.

В линейном тетраядерном металлоостове два центральных атома европия связаны четырьмя мостиковыми (38, рис. 6) или двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми (39)



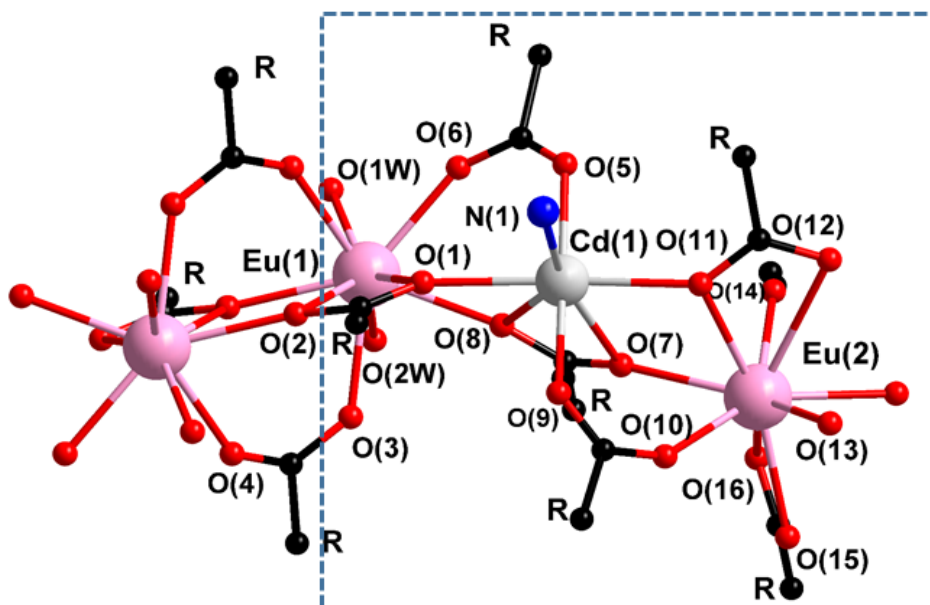
**Рисунок 6-** Структура комплекса **38**. Атомы водорода и фтора не показаны.

Добавление в

реакционную смесь **38** стехиометрического количества пиридина или 2-фенилпиридина (phpy; Cd:L = 1:2) привело к кристаллизации координационных соединений  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{py})_4(\text{pfbnz})_{10}]$  (**40**, рис. 6) и  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2\text{-phpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**42**), в которых сохраняется исходный тетраядерный металло-карбоксилатный остов  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}\}$ , а одна или две координированные молекулы ацетонитрила замещены молекулами py (**40**) или phpy (**42**). Попытки синтеза гетерометаллических  $\{\text{LnCd}\}$  пентафторбензоатных комплексов с 2,4-lut, iquin, biquin и bquin привели к кристаллизации только гомометаллических комплексов (**34-37**).

В отличие от 3,5-ди-*трет*-бутилбензоатных  $\text{LnCd}_2$ -комплексов, где для полного замещения координированных молекул растворителя необходимо вводить в реакцию смесь десятикратный избыток пиридина, в случае пентафторбензоатных соединений достаточно стехиометрического количества лиганда, а избыток пиридина (Cd:L = 1:10) вызывает разрушение гетерометаллического металлоостова и формирование мооядерного комплекса  $[\text{Cd}(\text{py})_3(\text{pfbnz})_2]$  (**41**).

Взаимодействие 3-этинилпиридина (etyпу) привело к перестройке тетраэдерного металлоостова комплекса **38** с формированием  $[\text{Eu}_2\text{Cd}(\text{etyпу})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_8]_n \cdot 3n(\text{MeCN}) \cdot n(\text{etyпу})$  (**43**, рис.7), где трехъядерные  $\{\text{Eu}_2\text{Cd}\}$  фрагменты формируют полимерную цепь за счет мостиковой координации двух  $\mu_3\text{k}^1\text{k}^2\text{k}^1$ - и двух  $\mu$  мостиковых пентафторбензоатных анионов. В упаковке **43** наблюдаются стеклинг-взаимодействия между координированными и сольватными молекулами etyпу (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между



**Рисунок 7** - Фрагмент полимерной цепи комплекса **43**. Атомы фтора, водорода и заместители при карбоксильной группе не показаны. Пунктиром выделен мономерный фрагмент полимерной цепи.

плоскостями равны 3.52 Å, 3.55 Å и 3.2° 5.2° соответственно), а также между pfbnz фрагментами внутри одной полимерной цепи (расстояние между плоскостями и угол между плоскостями равны 3.61 Å и 1.2° соответственно).

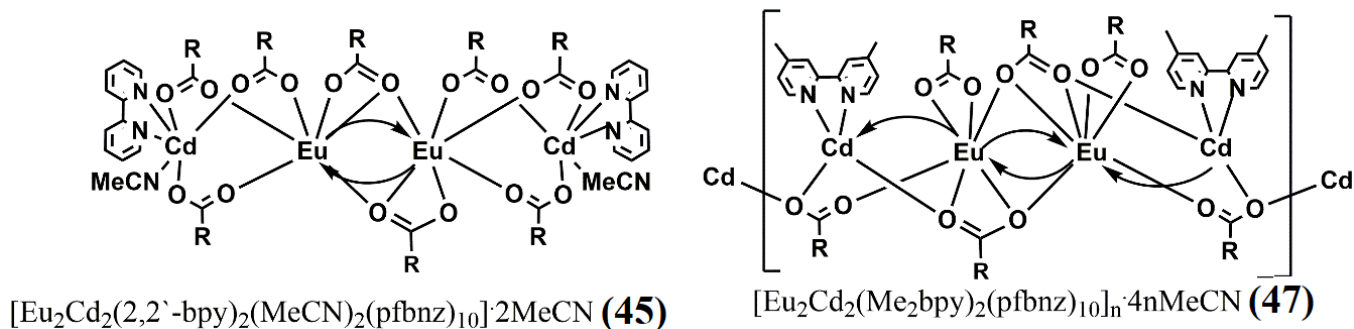
В отличие от линейных молекулярных комплексов **38**, **39**, **41**, **42**, где угол Cd-Eu-Eu лежит в диапазоне 168.3°-172.8°, для полимера **43** наблюдается значительное отклонение геометрии металлоостова от линейной и угол Cd-Eu-Eu составляет 110.8° и 111.4°. По-видимому, наличие данных внутримолекулярных взаимодействий приводит к искажению геометрии металлоостова.

**4.3.  $\{\text{LnCd}\}$  и  $\{\text{LnZn}\}$  гетерометаллические комплексы с анионами пентафторбензойной кислоты с 2,2'-дипиридилем и 4,4'-диметил-2,2'-дипиридилем.**

При взаимодействии  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Kpfbnz}$  и 2,2'-bpy формировался трехъядерный комплекс  $[\text{EuCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{pfbnz})_6(\text{NO}_3)]$  (**44**) строение которого аналогично  $[\text{EuCd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{dtbbnz})_7] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{THF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**15**). При анализе люминесценции этих комплексов показано, что замена 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты в **15** на анион пентафторбензойной кислоты в **44** приводит к двукратному росту квантового выхода до 25% и времени жизни до 2150 мкс. Возможно, причиной такого эффекта является более подходящий по энергии триплетный уровень аниона pfbnz ( $E_T=22000 \text{ см}^{-1}$ ) [8], что делает более эффективным перенос энергии от лиганда на люминесцирующие уровни иона металла ( $^1D_0$ ).



При использовании в качестве исходных солей пентафторбензоатов кадмия, цинка и европия формировались тетраядерные соединения  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{MeCN})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  (**45**, схема 4),  $[\text{Eu}_2\text{Zn}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$  (**46**, схема 4), строение тетраядерных металлоостов которых подобно структуре  $\{\text{Ln}_2\text{M}_2\}$  молекулярных комплексов **38-40**, **42**, а терминальные атомы переходных металлов достраивают окружение координацией двух атомов N молекулы 2,2'-bpy (**46**) или трех атомов N молекул 2,2'-bpy и MeCN (**45**).



**Схема 4 – Строение комплексов 45, 47.**

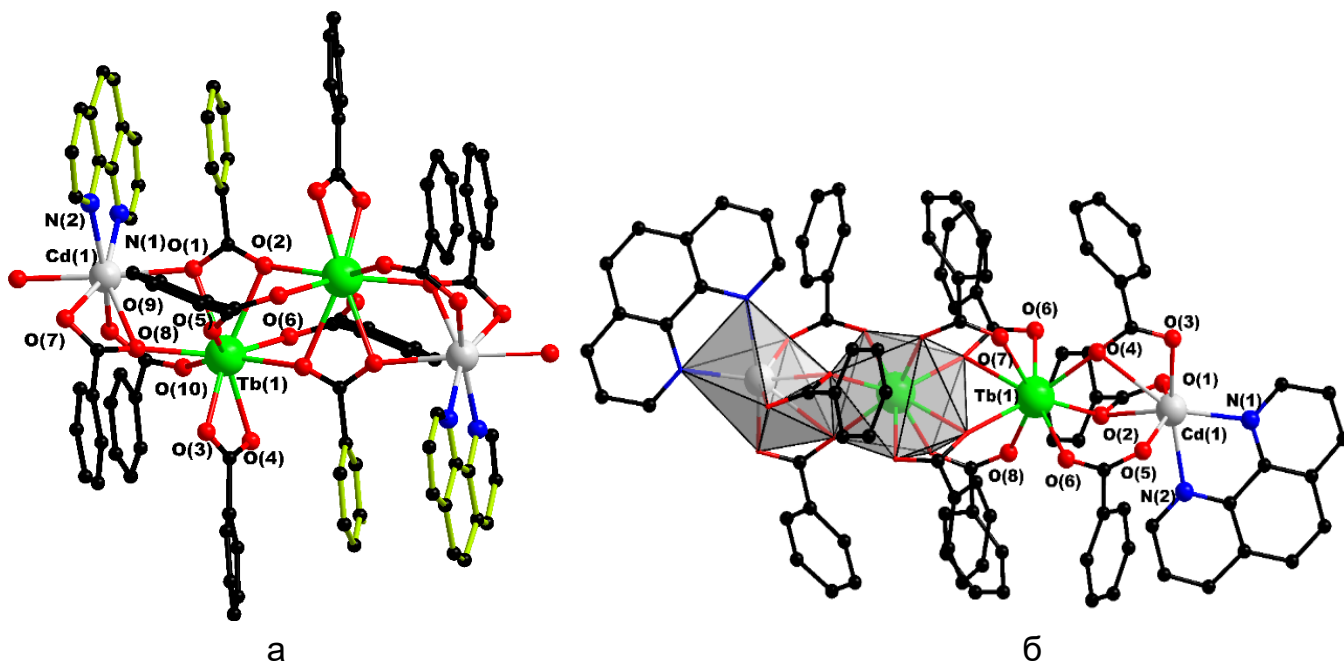
Замена 2,2'-bpy на  $\text{Me}_2\text{bpy}$  в вышеописанных реакциях привела к выделению Eu-Cd полимера  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n \cdot 4n\text{MeCN}$  (**47**, схема 4) и Eu-Zn молекулярного соединения  $[\text{EuZn}_2(\text{Me}_2\text{bpy})_2(\text{pfbnz})_7] \cdot 2\text{MeCN}$  (**48**, схема 4). В соединении **47** фрагменты  $\{\text{Eu}_2\text{Cd}_2\}$  формируют полимерную цепь за счет координации каждым периферийным атомом Cd  $\mu_3\text{k}^1\text{k}^1\text{k}^1\text{-pfbnz}$  аниона соседнего тетраядерного фрагмента. В упаковке **47** наблюдается близкая к параллельной ориентация ароматических фрагментов  $\text{Me}_2\text{bpy}$  и двух ближайших pfbnz анионов (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями ароматических фрагментов равны 3.63 Å и 3.9°, 3.66 Å и 5.3°, 3.77 Å и 0.5°).

Полимерное строение комплекса **47** иллюстрирует, что введение  $\sigma$ -донорных заместителей в молекулу 2,2'-дипиридила влияет на меж- и внутримолекулярные взаимодействия, что приводит к формированию полимерной структуры.

#### 4.4. $\{\text{LnCd}\}$ и $\{\text{LnZn}\}$ гетерометаллические комплексы пентафторбензойной кислоты с 1,10-фенантролином и его замещенными аналогами.

При взаимодействии  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Kpfbnz}$  и phen были получены комплексы полимерного строения  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{pfbnz})_8]_n \cdot 2n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (**49Eu**),  $\text{Tb}$  (**49Tb**)). Замена нитратов металлов на предварительно выделенные пентафторбензоаты привела к выделению серии комплексов  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (**50Eu**),  $\text{Tb}$  (**50Tb**, рис. 8)  $\text{Gd}$  (**50Gd**)). Повышение температур реакции при синтезе **50Tb** и кристаллизации до 80 °C способствовало выделению молекулярного тетраядерного комплекса  $[\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (**51**, рис. 8) схожего с **50** состава. Замена кадмия на цинк в описанной реакции и вариация температуры синтеза и кристаллизации от 25 до 80 °C показали, что в этих условиях выделяется только один продукт – молекулярный тетраядерный комплекс  $[\text{Ln}_2\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 2\text{MeCN}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  (**52Eu**),  $\text{Tb}$  (**52Tb**),  $\text{Gd}$  (**52Gd**)). Взаимодействие пентафторбензоатов цинка, кадмия, европия и 1,10-

фенантролина в ацетонитриле (в соотношении 1:1:2:2 соответственно) неожиданно привело к формированию  $\text{Eu}_2\text{Cd}_2$  гетерометаллического молекулярного комплекса  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_4(\text{pfbnz})_{10}] \cdot 4\text{MeCN}$  (**53**, рис.9) нового типа, в котором каждый атом металла координирует по одной молекуле phen.



**Рисунок 8** - Фрагмент полимерной цепи **50** (а) и строение молекулярного комплекса **51** (б). Атомы водорода и фтора не показаны.

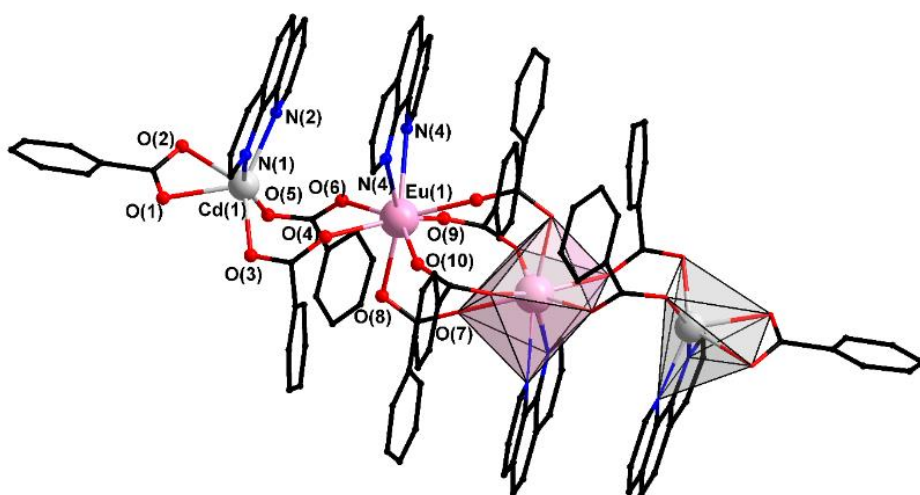
Формирование полимерной структуры, по-видимому, обусловлено реализацией стеклинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами пентафторбензоатных заместителей и молекул phen прилегающих друг к другу тетраядерных фрагментов, в результате чего одна из  $\mu^2$ -хелатно-мостиковых карбоксилатных групп меняет связывающую функцию на  $\mu_3, \kappa^2$ -хелатно-мостиковую (расстояния между центрами взаимодействующих единиц и углы между плоскостями составляют 3.57 Å, 3.60 Å, 3.1°, 2.7° для комплекса **49** и 3.59 Å, 3.64 Å, 5.8°, 5.1° для комплекса **50**. По данным КБСД все остальные известные гетерометаллические комплексы  $\{\text{LnM}\}$  (где M - переходный металл) с анионами монокарбоновых кислот и молекулами phen или его замещенными аналогами (описано 55 соединений) являются молекулярными.

На примере соединений **49** и **50** мы экспериментально зафиксировали и молекулярную и полимерную форму для одного и того же состава. Тетраядерный гетерометаллический фрагмент  $\{\text{Tb}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}\}$  координационного полимера **50** и молекулярного комплекса **51** при идентичном составе имеют существенно разное строение. В **51** атомы металлов расположены практически на одной линии. В тетраядерном фрагменте  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{pfbnz})_{10}\}$  полимера наблюдается мотив сплющенного строения, описанный для полимерных комплексов **43** и **47**. В **49-50** имеет место зигзагообразное расположение атомов металлов (угол Cd-Ln-Ln в тетраядерных фрагментах по сравнению с молекулярными соединениями **38**, **40**, **42** и **45** изменяется с  $\sim 172^\circ$  до  $115^\circ$ ).

При использовании замещенных 1,10-фенантролина: пиразино[2,3-f][1,10]фенантролина (pzphen), 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (batphen), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина (Me<sub>2</sub>batphen), в реакциях аналогичных получению **50** были выделены полимерные ([Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(pzphen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>]<sub>n</sub> (**54**), [Tb<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(batphen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·2nMeCN·nH<sub>2</sub>O (**55**)) и молекулярный ([Eu<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>(Me<sub>2</sub>batphen)<sub>2</sub>(pfbnz)<sub>10</sub>](**56**)) комплексы. Полимерные цепи в **54** и **55** имеют незначительные отличия в строении по сравнению с **49** и **50**, однако во всех случаях наблюдается параллельное расположение ароматических фрагментов и зигзагообразное расположение атомов металлов. Тогда как при использовании метилзамещенного Me<sub>2</sub>batphen образуется молекулярный комплекс **56**, строение которого аналогично **51**.

Комплексы **49Eu**, **49Tb**, **50Eu**, **50Tb**, **51**, **52Eu** и **52Tb** демонстрируют

характерные для ионов лантанида спектральные полосы металл-центрированной люминесценции при возбуждении УФ-излучением.



**Рисунок 9** - Строение комплекса **53**. Атомы водорода и фтора не показаны.

с временами для свободных ионов европия и тербия, что свидетельствует о незначительном вкладе лигандного окружения в процессы деактивации возбужденных состояний ионов лантанидов.

Качественно схемы транспортировки энергии в исследованных соединениях мало различаются из-за схожей системы энергетических уровней d-блока. Так, энергии триплетных уровней d-блока в комплексах **52Gd** и **50Gd** составляют 21500 см<sup>-1</sup>, что отличается от триплетных уровней phen (E<sub>T</sub> 20400 см<sup>-1</sup>[6]) и pfbnz (E<sub>T</sub> 22000 см<sup>-1</sup>[8]). Данные значения энергии триплетных уровней способствуют эффективному переносу энергии на возбужденные состояния ионов европия(III) и тербия(III), однако для обоих комплексов возможен обратный перенос энергии с иона металла на лиганды [5].

Для комплексов **49Eu**, **49Tb**, **50Eu**, **50Tb**, **51Tb**, **52Eu**, **52Tb** были получены достаточно высокие значения квантовых выходов по сравнению с изученными нами ранее {LnCd} гетерометаллическими комплексами составляющие 55%(**49Eu**), 64%(**49Tb**), 39%(**50Eu**), 63.3%(**50Tb**), 32.6%(**51Tb**), 41%(**52Eu**) и 44.6%(**52Tb**) соответственно. В спектрах люминесценции присутствуют широкие полосы в диапазоне 340-450 нм, связанные с излучательными переходами в d-блоке. Наличие этих полос свидетельствует о присутствии нежелательных каналов потери

Для европий- и тербий-содержащих комплексов были получены большие времена затухания люминесценции (1.83-2.09 мсек), сравнимые

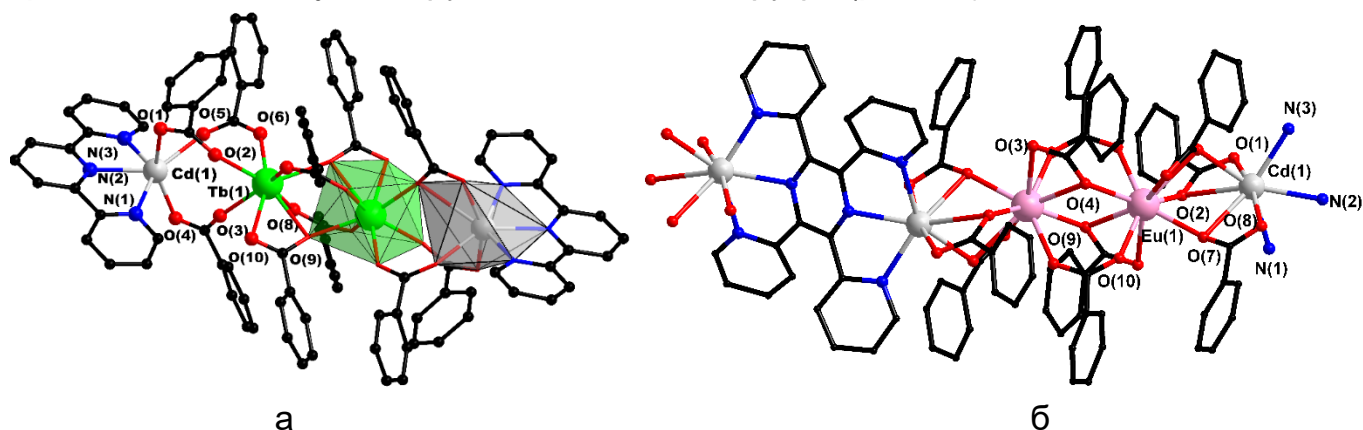
энергии. Также наблюдается увеличение времени жизни возбужденного состояния и эффективности сенсбилизации ( $\eta = 70\%$ ) для **49Eu** по сравнению с ранее синтезированным гомометаллическим комплексом европия(III)  $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfbnz})_6]$  [9]. Более низкое значение эффективности сенсбилизации может быть связано с тушением люминесценции вибрационными колебаниями молекулы воды, координированной атомом Eu. Сравнение квантовых выходов для **49** и полимера  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{pfbnz})_3]_n$  [8] показало более высокие значения  $Q_{Ln}^L$  в случае молекулярных комплексов в  $\sim 3.6$  и  $\sim 1.7$  раза для европий- и тербий-содержащих соединений, соответственно. Причиной, по которым наблюдается увеличение  $Q_{Ln}^L$ , может быть отсутствие молекул воды координационной сфере иона лантанида и/или большее количество лигандов-антенн в пересчете на один атом Ln в **49Eu**.

### 3.5. $\{\text{LnCd}\}$ гетерометаллические комплексы пентафторбензойной кислоты с бидентатными мостиковыми и тридентатными хелатирующими лигандами.

Было выдвинуто предположение, что использование тридентатного лиганда может вызвать заметное изменение геометрии тетраядерного гетерометаллического фрагмента  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$ , без образования полимерной структуры.

Попытка использования гексагидро-1,3,5-триметил-1,3,5-триамина ( $\text{Me}_3\text{triaz}$ ), привела к распаду гетерометаллического комплекса с образованием в качестве одного из продуктов реакции моноядерного соединения  $[\text{Cd}(\text{Me}_3\text{triaz})_2(\text{pfbnz})_2]$  (**57**).

Использование 2,2':6',2"-терпиридина (*terpy*), 2,3,5,6-тетра(пиридин-2-ил)пиразина (*py*<sub>4</sub>*pz*), в аналогичных условиях, позволило выделить молекулярные соединения  $[\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{terpy})_2(\text{pfbnz})_{10}]$  (Ln= Eu(**58Eu**), Tb(**58Tb**), Gd(**58Gd**) и координационный полимер  $[\text{Eu}_2\text{Cd}_2(\text{py}_4\text{pz})(\text{pfbnz})_{10}]_n$  (**59**). Строение линейного тетраядерного металлоостова комплексов **58** и **59** аналогично строению молекулярных комплексов **38**, **40**, **42**, **45**, **51** и **52**. В комплексах **58** и **59** каждый терминальный атом металла тетраядерного линейного фрагмента координирует три атома N молекулы *terpy* или мостикового *py*<sub>4</sub>*pz* (рис. 10).



**Рисунок 10** - Строение **58Tb**(а) и фрагмент полимерной цепи комплекса **59** (б). Атомы водорода, фтора и сольватные молекулы не показаны.

Вероятно, расположение трех донорных атомов азота *terpy* неблагоприятно для формирования «сплющенной» конформации, необходимой для формирования координационного полимера. Из-за стерических затруднений пиридинильные заместители *py*<sub>4</sub>*pz* не могут быть расположены в одной плоскости, наблюдается

относительно слабо выраженный зигзагообразный мотив строения полимерной цепи, но сами тетраядерные фрагменты имеют геометрию близкую комплексу с *terpy*.

$E_T$  d-блока для **58** составляет  $21200 \text{ см}^{-1}$ , что близко к значениям  $E_T$  для **55Gd** и **50Gd**. Комплексы **58Eu** и **58Tb** демонстрируют характерные для данных ионов лантанида спектральные полосы люминесценции при возбуждении УФ излучением. Для **58Eu**  $Q_{Ln}^L = 39\%$ , что сопоставимо со значениями  $Q_{Ln}^L$  для гетерометаллических фенантролин-содержащих комплексов **49Eu**(55%), **50Eu** (39%) и **52Eu** (41%).

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

Была изучена возможность участия анионов пентафторфенилуксусной кислоты (*Hpfac*) во внутримолекулярных взаимодействиях, аналогично *pfbnz* аниону, и способность к формированию полимерных структур. При взаимодействии  $\{Cd(pfac)_2\}$  и *phen* наблюдали кристаллизацию биядерного комплекса  $[Cd_2(phen)_2(pfac)_4]$  (**60**), в котором атомы кадмия связаны четырьмя мостиковыми *pfac* анионами и достраивают свое окружение до октаэдрического, координируя по одной молекулы *phen*.

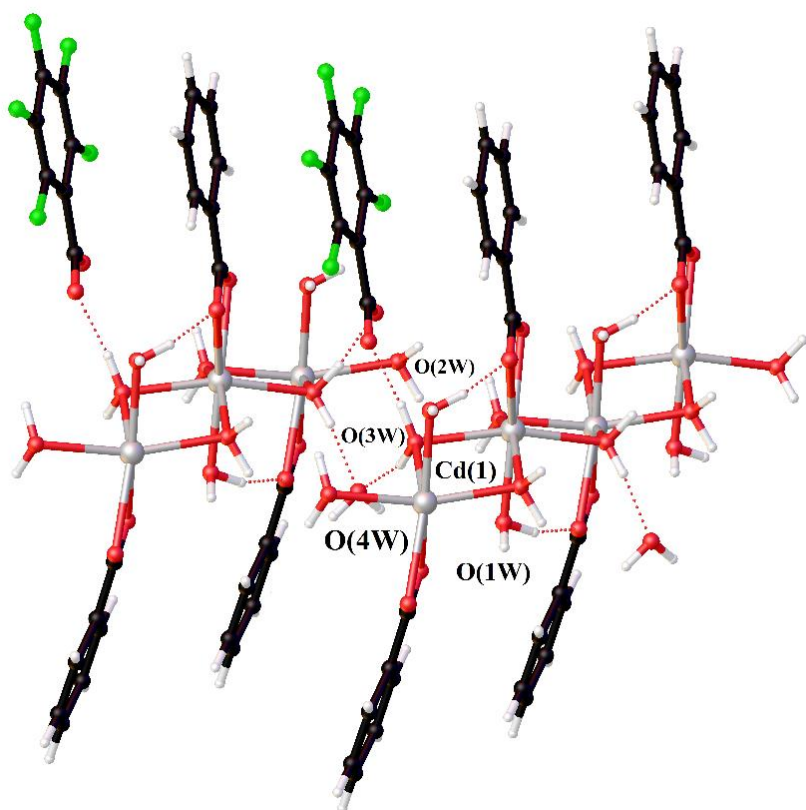
Введение  $\{Ln(pfac)_3\}$  ( $Ln = Eu, Tb$ ) в реакционную смесь **60** привело к формированию молекулярных линейных тетраядерных комплексов  $[Ln_2Cd_2(phen)_2(H_2O)_2(pfac)_{10}]$  ( $Ln=Eu$  (**61Eu**),  $Tb$ (**61Tb**)), строение которых аналогично молекулярным  $LnCd$ -комплексам **51**.

Значения квантовых выходов люминесценции для комплексов  $Eu$  (**61Eu**),  $Tb$ (**61Tb**) составляют 44% и 46%.

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

Стекинг фторзамещенных и незамещенных ароматических фрагментов наблюдался и в случае гетеролептических карбоксилатных комплексов с анионами бензойной, 2-фуранкарбоновой и пентафторбензойной кислот  $\{Cd(H_2O)_3(bnz)\}^+_n \cdot n(pfbnz) \cdot (H_2O)$  (**62**, рис.11),  $[Tb_2(EtOH)_2(H_2O)_2(pfbnz)_4(bnz)_2] \cdot 2Hbnz$  (**63**),  $[Cd(H_2O)_2(pfbnz)(fur)]_n \cdot H_2O$  (**64**). Комплекс **62** имеет строение, аналогичное **2**, где полимерная цепь образуется за счет координации четырех мостиковых молекул воды к каждому атому кадмия, а место сольватного *pfbnz* аниона в упаковке комплекса **2** занимает *bnz* анион, что приводит к значительному сокращению расстояния между центрами взаимодействующих единиц ароматических фрагментов координированных и не координированных анионов монокарбоновой кислоты (4.999 Å для **2** и 3.532 Å для **62**).





**Рисунок 11** - Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **62**.

В структуре **63** атомы Tb связаны двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfbnz анионами. Координированные и сольватные  $\text{bnz}^-$  и Hbnz участвуют в стекинг-взаимодействиях с двумя pfbnz анионами двух соседних молекул комплекса **63** с формированием супрамолекулярных стопок вдоль оси *a* (расстояния и угол между центрами взаимодействующих единиц составляет 3.678 Å, 1.51° и 3.699 Å 5.03°).

В структуре полимерной цепи **64** атомы металла связаны  $\mu_3\kappa^1\kappa^2\kappa^1$ -pfbnz анионами и каждый атом металла достраивает окружение до

пентагональной бипирамиды координацией монодентатно связанного  $\text{fug}$  аниона и двух молекул воды.

### Основные выводы.

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

2) Проанализировано влияние природы аниона кислоты на состав и строение образующихся соединений. Показано, что в комплексах с ди-*трет*-бутилбензоатными анионами образуется жесткий металлокарбоксилатный фрагмент  $\{\text{LnCd}_2(\text{RCOO})_7\}$  или  $\{\text{LnCd}_2(\text{RCOO})_6(\text{NO}_3)\}$ , сохраняющийся при координации к атомам кадмия лигандов различной природы и объема. Анионы 2-фуранкарбоновой, бензойной, пентафторбензойной, пентафторфенилуксусной и 4-трифторметилбензойной кислот формируют тетраядерные  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2\}$  комплексы близкого строения.

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

4) Впервые показано, что гетерометаллические комплексы с хелатирующими лигандами на основе фрагментов  $\{\text{Ln}_2\text{Cd}_2(\text{pfbnz})_{10}\}$  и

$\{Ln_2Cd_2(pfbnz)_8(NO_3)_2\}$  могут быть получены в форме координационных полимеров или молекулярных комплексов в зависимости от температуры кристаллизации.

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

### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

#### **Статьи в рецензируемых журналах**

1. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, Д.А. Макаров, М.А. Кискин, И.А. Якушев, Ф.М. Долгушин, Г.Г. Александров, Е.А. Вараксина, И.В. Тайдаков, Е.В. Александров, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Координац. химия. – 2020. – №1. – С. 1.

2. М.А. Шмелев, Н. В. Гоголева, Ф. М. Долгушин, К. А. Лысенко, М. А. Кискин, Е. А. Вараксина, И. В. Тайдаков, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко // Координац. химия – 2020. – №7. С.437.

3. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, Г.Н. Кузнецова, М.А. Кискин, Ю. К. Воронина, И.А. Якушев, Т.М. Иванова, Ю.В. Нелюбина, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Координац. химия – 2020. – С. 497.

4. Maxim A. Shmelev, Natalia V. Gogoleva, Alexey A. Sidorov, Yulia A. Nelyubina, Fyodor M. Dolgushin, Julia K. Voronina, Mikhail A. Kiskin, Grigory G. Aleksandrov, Evgenia A. Varaksina, Ilya V. Taydakov, Igor L. Eremenko // Chemselect – 2000. -V.5. –I.28. – P. 8475.

5. М. А. Шмелев, Ю. К. Воронина, Н. В. Гоголева, А. А. Сидоров, М. А. Кискин, Ф. М. Долгушин, Ю. В. Нелюбина, Г. Г. Александров, Е. А. Вараксина, И. В. Тайдаков, И. Л. Еременко // Изв. АН. Сер. Хим. – 2020 – № 8 – С. 1544.

#### **Тезисы докладов на международных конференциях**

1. М.А. Shmelev, D.A. Makarov, N.V. Gogoleva, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, F.M. Dolgushin, Yu.V. Nelyubina, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, I.L. Eremenko. Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures), 16-21 September 2019, Nizhny Novgorod, Russia, Book of abstracts, P. 169.

2. М.А. Шмелев, Д.А. Макаров, А.А. Сидоров, М.А. Кискин, Ф.М. Долгушин, Е.А. Вараксина, И.В. Тайдаков, И.Л. Ерёменко. VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 10–13 апреля 2018, г. Москва. Сборник тезисов, С. 94.

3. М. А. Shmelev, N. V. Gogoleva, A. A. Sidorov, M. A. Kiskin, Yu. V. Nelyubina, F. M. Dolgushin, E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, I. L. Eremenko. Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «INORGCHEM 2018», 17-21 сентября 2018 г., г. Астрахань. Сборник тезисов, С. 272.

4. М.А. Шмелев, Д.А. Макаров, Н.В. Гоголева. II Байкальская школа-конференция по химии, 24-28 сентября 2018 г., г. Иркутск. Сборник тезисов, С. 88.

5. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров, М.А. Кискин. X Международная конференция молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017», 4-7 апреля 2017, г. Санкт-Петербург. Сборник тезисов, С. 125.

6. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров, М.А. Кискин. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, 11–14 апреля 2017, г. Москва. Сборник тезисов, С. 235.

7. М.А. Шмелев, Н.В. Гоголева, М.А. Кискин, А.А. Сидоров. IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2017, 21-26 мая 2017, г. Новосибирск. Сборник тезисов, С. 94.

8. M.A. Shmelev, N.V. Gogoleva, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, Yu.V. Nelyubina, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, I.L. Eremanko. «27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry», October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia. Book of abstracts, P. P.161.

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

### Список используемой литературы

1. A. Goldberg, M. Kiskin, S.Nikolaevskii et al. // Chem. Asian J.—2016.—V.11.—P.604;
2. N.V.Gogoleva, M.A.Shmelev, M.A.Kiskin et al. // Russ.Chem.Bull.Int.Ed.— 2016.— V.65.— P. 1198;
3. A.A. Sapiyanik, M.A. Kiskin, D.G. Samsonenko et al. // Polyhedron.—V.145.—P.147;
4. Lixin You, Thieo E.Hogen-Esch et al. // Polymer – 2012.— V.53.— I.19.— P.4112;
5. M. Latva, V. Mukkala et al. // J. Lumin.—1997.—V. 75.—P. 149;
6. A. Beeby, I. M. Clarkson et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans.—1999.—V.2.—P.493;
7. Y.-J. Kong, P. Li, L.-J. Han et al. // Acta Cryst. Sect. C —2017—V.C73.—P.424;
8. A.S.Kalyakina, V.V.Utochnikova et al. // Chem.Eur.J.—2015.—V.21.—P.17921;
9. Li-Juan Han, Ya-Jie Kong, Ning Sheng et al. // J.FluorineChem.—2014.—V.166.—P.122;