

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

На правах рукописи



Евстифеев Игорь Сергеевич

**Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов
Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот**

Специальность
02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Кискин Михаил Александрович

Москва – 2020

Содержание

Список используемых сокращений	4
<i>Введение</i>	5
<i>Глава 1. Литературный обзор</i>	8
1.1. Гетерометаллические цинк- и кадмий-лантанидные комплексы с карбоксилатными анионами.	10
1.1.1. Биядерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения.....	11
1.1.2. Трехъядерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения.....	13
1.1.3. Тетраядерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения	15
1.1.4. Полиядерные и полимерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения	18
1.1.5. Фотолюминесцентные свойства карбоксилатных Zn-Ln и Cd-Ln соединений	20
1.2. Медь-лантанидные комплексы с карбоксилатными анионами	23
1.2.1. Биядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы.....	23
1.2.2. Трехъядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы	26
1.2.3. Тетраядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы.....	28
1.2.4. Пентаядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы	32
1.2.2. Полимерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы.....	33
1.2.5. Полиядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы	35
1.3. Выводы по результатам литературного обзора	42
<i>Глава 2. Экспериментальная часть</i>	43
2.1. Общие положения	43
2.2. Синтез новых соединений	46
<i>Глава 3. Результаты и их обсуждение</i>	63
3.1. Синтез и строение гомометаллических соединений цинка(II) и кадмия(II)	63
3.1.1. Строение соединений $\{M^{II}(RCOO)_2(L)\}_x$ ($M^{II} = Zn, Cd$; $x = 1$ или 2)	64
3.2. Синтез и строение гомо- и гетерометаллических (Ln^{III}, $Zn^{II}-Ln^{III}$ и $Cd^{II}-Ln^{III}$) соединений лантанидов(III).	74
3.2.1. Синтез и строение комплексов $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(L)_2] \cdot xSolv$ ($Ln = Eu, Gd, Tb$; $L = py, 2,3-lut, bpy$)	75
3.2.2. Синтез и строение координационных полимеров $[LnCd_2(piv)_7(H_2O)_2]_n \cdot MeCN$ ($Ln = Gd, Eu, Tb$).	78
3.2.3. Синтез, строение и термическая устойчивость координационных полимеров $[Ln(4-phbz)_3]_n$ ($Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho$)	80
3.3. Гетерометаллические соединения меди(II) с лантанидами(III).	82
3.3.1. Синтез и строение комплексов $[Cu_2Ln_2(OH)_2(piv)_8(H_2O)_4] \cdot 4EtOH$ ($Ln = Gd, Eu, Tb, Dy$)..	83

3.3.2. Синтез и строение комплексов $[\text{Cu}_9\text{Ln}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ (Ln = Eu, Gd, Dy, Tb)	85
3.3.3. Синтез и строение комплекса $[\text{Cu}_{10}\text{Ho}_9(\text{piv})_{23}(\mu_3\text{-OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^- \cdot 3\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$.	87
3.3.4. Синтез и строение $[\text{Cu}_9\text{Ln}_9(\text{piv})_{21}(\text{OH})_{21}(\text{H}_2\text{O})(\text{EtOH})_5\text{Cl}]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ (Ln =Gd, Tb).....	88
3.3.5. Синтез и строение $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(2\text{-naph})_{21}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_{21}\text{Cl}]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^- \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	88
3.3.6. Синтез и строение $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{piv})_8(\text{NO}_3)_4(\text{Pyz})_3]_n$	90
3.3.7. Синтез и строение соединений $[\text{EuCu}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 1.5n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $[\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6(\text{piv})_{10}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+} \cdot (\text{CO}_3^{2-})(\text{piv}^-)(\text{Otf})(\text{Hpiv}) \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$	91
3.3.8. Синтез и строение комплексов $\{\text{Cu}_{36}\text{Gd}_{24}\}$, $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{MeCN})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ и $[\text{Cu}_2(\text{naphac})_4(\text{MeCN})_2] \cdot 2\text{MeCN}$	93
3.4. Фотофизические свойства полученных соединений.....	97
3.4.1. Фотолюминесцентные свойства комплексов Zn и Cd с хелатирующими лигандами	98
3.4.2. Фотолюминесцентные свойства комплексов $[\text{LnCd}_2(\text{Piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{MeCN}$ (Ln = Eu, Tb)	100
3.4.3. Фотофизические свойства комплексов $\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ и $[\text{Zn}_2\text{Ln}(4\text{-phbz})_6(\text{NO}_3)(\text{L})_2] \cdot x\text{Solv}$ (L = py, 2,3-lut, bpy; Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho).....	101
3.5. Магнетохимические свойства полученных соединений	112
3.5.1. Магнитные свойства для $\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho).....	112
3.5.2. Магнитные свойства $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ (Ln = Gd, Dy, Tb).....	115
3.5.3. Магнитные свойства комплексов $\{\text{Cu}_9\text{Ln}_9\}$ (Ln = Gd, Dy)	117
<i>Выводы</i>.....	119
<i>Список литературы</i>.....	120
<i>Приложения</i>	130

Список используемых сокращений

pivH	Пивалиновая (триметилуксусная) кислота	РСА	Рентгеноструктурный анализ
bzoH	3,5-ди- <i>трет</i> -бутилбензойная кислота	ТГА	Термогравиметрический анализ
hbzoH	3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4- гидроксibenзоат	ЭПР	Электронный парамагнитный резонанс
benzH	Бензойная кислота	КЧ	Координационное число
4-phbzH	4-фенилбензойная кислота	ФЛ	Фотолюминесценция
furH	2-Фурановая кислота	bpy	2,2'-бипиридил
py	пиридин	batho	Батофенантролин; 4,7-Дифенил-1,10- фенантролин
phen	1,10-фенантролин	bathocup	Батокупроин; 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10- фенантролин
neocup	Неокупроин; 2,9-диметил-1,10- фенантролин	pyz	пиразин
terpy	2,2':6',2''-Терпиридин	HOAc	Уксусная кислота
lut	2,3-лутидин	naphacH	1-нафтилуксусная кислота
NOTf	Трифторметансульфоновая кислота (ее анион - трифлат)	4,4'-dtb- 2,2'-bpy	4,4'-дитретбутил-2,2'- бипиридил
1-naphH	1-нафтойная кислота	4,4'- diMe- 2,2'-bpy	4,4'-диметил-2,2'-бипиридил
2-naphH	2-нафтойная кислота		

Введение

Актуальность работы. Исследования в области синтеза d-4f гетерометаллических комплексов преимущественно направлены на получение функциональных соединений, в которых реализуются заданные фотофизические и/или магнитные свойства. d-4f Комплексы с парамагнитными ионами могут проявлять магнитные эффекты, связанные с реализацией ферромагнитных обменных взаимодействий, переходом в магнитноупорядоченное состояние, проявлением магнитнокалорийного эффекта. Ионы d-металла в составе таких соединений могут участвовать в настройке геометрии координационного окружения иона лантанида и также могут рассматриваться в качестве диамагнитного «разбавителя», способствующего минимизации межионных взаимодействий парамагнитных центров, что особо важно для моноионных магнитов. d-Металлы в окружении органических ароматических лигандов формируют d-блок, который представляет собой антенну, способную участвовать в переносе поглощенной энергии возбуждения ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов, что может приводить к усилению эмиссии 4f-металла. Молекулярные d-4f комплексы могут быть использованы в качестве исходных для получения новых функциональных соединений каркасного строения, в том числе пористых структур.

Карбоксилатные ионы (RCO_2^- ; R = алифатические или ароматические заместители) являются одними из наиболее широко используемых мостиковых лигандов для сборки моно- и полиядерных комплексов, как гомометаллических с ионами d- или f-металлов, так и гетерометаллических, содержащих одновременно ионы d- и f-металлов. Благодаря донорной способности атомов кислорода, карбоксилатные группы могут связывать до пяти ионов металлов, что способствует формированию полиядерной структуры. Возможность изменения функции карбоксилат-аниона (монодентатная или хелатная координация, образование мостика между ионами металлов), как в присутствии, так и в отсутствие дополнительных донорных молекул, позволило за последние десятилетия выделить достаточно большое количество моно- и полиядерных координационных соединений, в том числе полимерного строения, которые обладают перспективными для практического применения оптическими, магнитными и/или каталитическими свойствами.

Поиск и разработка методов синтеза d-4f гетерометаллических карбоксилатных комплексов, проявляющих практически значимые физико-химические свойства, которыми можно управлять с помощью природы ионов металлов, лигандов и способов синтеза, представляет собой одну из актуальных задач фундаментальной неорганической химии.

Цель работы: Разработка подходов к синтезу полиядерных комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f-металлов с карбоксилатными (анионами пивалиновой, 2-нафтойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной и 4-фенилбензойной кислот) и N-донорными лигандами, в том числе гетерометаллических d-4f соединений, изучение особенностей их строения, химической активности, люминесцентных и магнитных свойств, и выявление корреляций «структура-свойство».

Задачи работы. В соответствии с поставленной целью работы были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез карбоксилатных комплексов Zn(II) и Cd(II) с 2,2-бипиридилем, с 2,2':6',2''-терпиридином, с 1,10-фенантролином и его метил- и фенил-замещенными производными, и анионами пивалиновой и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот. Изучение оптических свойств полученных соединений. Использование полученных соединений в качестве прекурсоров для получения Zn(II)-Ln(III) и Cd(II)-Ln(III) гетерометаллических комплексов (Ln = Eu, Gd, Tb).
2. Синтез гомометаллических Ln(III) и гетерометаллических Zn(II)-Ln(III) комплексов с анионами 4-фенилбензойной кислоты (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). Изучение магнитных и фотолюминесцентных физико-химических свойств полученных комплексов.
3. Синтез высокоспиновых Cu(II)-Ln(III) гетерометаллических комплексов с анионами карбоновых кислот (пивалиновой, бензойной, 2-нафтойной, 2-фуранкарбоновой и 1-нафтилуксусной кислот; Ln = Eu, Gd, Tb, Dy). Исследование их химической активности и магнето-химических свойств.

Методология и методы исследования:

Объектами исследования выступали гомо- и гетерометаллические карбоксилатные комплексы Zn, Cd, Cu и Ln, полученные в кристаллическом виде по оригинальным методикам. В результате проведенных исследований синтезировано 51 новое соединение. Для идентификации, установления строения и фазовой чистоты полученных соединений, исследования их оптических и магнетохимических свойств в кристаллической фазе и в растворе были применены современные физико-химические методы: ИК-НПВО и УФ-видимая спектроскопия, фотолюминесценция, элементный, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, а также измерение магнитной восприимчивости и определение квантовых выходов фотолюминесценции. Молекулярное строение 33 новых соединений установлено методом монокристалльного РСА.

Научная новизна и практическая значимость работы:

Синтезированы новые моно- и биядерные карбоксилатные комплексы Zn и Cd с ароматическими N-донорными лигандами, исследовано влияние структурных особенностей лиганда и электронной конфигурации металла на оптические и фотолюминесцентные свойства полученных комплексов, а также на их строение, химическую активность и возможность использования в качестве прекурсоров для получения гетерометаллических систем с ионами лантанидов.

Разработан метод синтеза Cd(II)-Ln(III) карбоксилатных координационных полимеров (Ln = Eu, Gd, Tb) из пивалатов соответствующих металлов.

Показано, что 1D-полимеры $[Ln(4-phbz)_3]_n$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) демонстрируют термостабильность (до 350 °C), в комплексе гадолиния реализуются слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, комплекс диспрозия относится к семейству магнетиков ($U_{eff} = 5$ K), а комплекс $[Tb(4-phbz)_3]_n$ проявляет металл центрированную эмиссию с квантовым выходом 24%.

Замещение пивалатных групп и N-донорных лигандов в известных комплексах $[Zn_2Ln(NO_3)(\mu-piv)_6(MeCN)_2]$ позволило получить соединения нового состава $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(L)_2] \cdot solv_x$ (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, lut, bpy; solv = MeCN, H₂O). Выявлена зависимость фотофизических свойств от строения d-блока $\{Zn(4-phbz)_3L\}$ (L = py, lut, bpy).

Разработаны подходы к конструированию Cu(II)-Ln(III) карбоксилатных полиядерных координационных соединений молекулярного и полимерного строения (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy). Определено влияние исходных неорганических солей и выбора карбоновой кислоты на строение образующихся соединений.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработка методов синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов Zn(II), Cu(II), Cd(II) и Ln(III) с анионами карбоновых кислот и N-донорными лигандами.
2. Анализ особенностей строения и кристаллической упаковки молекул комплексов.
3. Результаты физико-химических исследований полученных комплексов.

Личный вклад соискателя. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА, исследованием образцов спектроскопическими методами (ИК, УФ и видимая области), а также исследование чистоты образцов методом порошкового рентгеноструктурного анализа, обработка результатов и их анализ.

Апробация работы. Отдельные результаты исследований представлены на XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Казань, 2014 г.); X Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (г. Туапсе, 2014 г.); International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects” (VI Razuvaev Lectures): (г. Нижний Новгород, 2015); Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» (г. Новосибирск, 2015); IV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2016).

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН (тема № 44.1) при финансовой поддержке РФФИ (гранты 13-03-12430, 14-03-01116, 14-03-31292), Совета по грантам при Президенте РФ (гранты МК-5522.2014.3, НШ-2357.2012.3, НШ-4473.2014.3) и программ Президиума РАН.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях (рекомендуемых к опубликованию ВАК) и тезисах 6 докладов на Российских и Международных конференциях.

Глава 1. Литературный обзор

Исследования в области синтеза d-4f гетерометаллических комплексов представляют интерес для получения функциональных соединений, которые могут проявлять уникальные фотофизические и/или магнитные свойства. При одновременном участии ионов d- и 4f-металлов могут образовываться новые типы полиядерных соединений, в которых природа конкретных металлоцентров и их окружение позволяют направленно получать требуемые сочетания физико-химических свойств. Для d-4f гетерометаллических комплексов с парамагнитными ионами d-металлов между гетерометаллами могут реализовываться ферромагнитные обменные взаимодействия, что чрезвычайно актуально для получения высокоспиновых соединений с магнитными эффектами, такими как переход в магнитноупорядоченное состояние, магнитнокалорийный эффект. В случае d-4f комплексов с диамагнитными d-металлами можно наблюдать как магнитные эффекты, связанные с высокой магнитной анизотропией иона 4f-металла (моноионные магниты, single ion magnet (SIM)), так и эмиссию иона лантанида. В первом случае ионы d-металла участвуют в тонкой настройке геометрии координационного окружения иона лантанида и так же могут рассматриваться в качестве диамагнитного «разбавителя», способствующего минимизации межионных взаимодействий парамагнитных ионов лантаноидов, что особо важно для SIM, свойства которых

определяются магнитным поведением одного иона металла. Во втором случае ионы *d*-металлов в составе с органическими ароматическими лигандами формируют так называемый *d*-блок, который представляет собой антенну для переноса поглощенной энергии возбуждения ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов. Использование *d*-блока дает ряд преимуществ. Часть полос поглощения *d*-блоков ($L \rightarrow L^*$ или $L \rightarrow M$) смещаются в диапазон более длинных волн, по сравнению с полосами поглощения $\pi\text{-}\pi^*$ переходов лигандов, что может способствовать более эффективной передаче энергии иону лантаноида [33]. В некоторых случаях, например, в комплексах с хелатирующими или циклическими ароматическими лигандами, которые связаны с ионами лантаноида, дополнительное внедрение иона металла другой природы может способствовать формированию более жесткой структуры, что способствует уменьшению вибрационных колебаний молекулы комплекса $M\text{Ln}L$, по сравнению с $\text{Ln}L$, и положительно влияет на люминесцентные характеристики [23, 105]. Так же синтез новых молекулярных *d*-4*f* комплексов открывает возможности получения новых молекулярных фрагментов, которые могут быть перспективными для синтеза как полиядерных, так и полимерных соединений, люминесцентные свойства которых в основном определяются составом и строением металлсодержащего фрагмента [48, 57, 140, 141].

Как уже было отмечено, карбоксилатные лиганды позволяют получать гомо- и гетерометаллические комплексы металлов различного строения, молекулярные или полимерные. Карбоксилатные анионы способны выполнять структурообразующую роль, проявляя различные типы координации (хелатная, мостиковая). Вариация заместителя при карбоксилатной группе, а также использование донорных молекул дают широкие возможности для синтеза новых координационных соединений. Таким образом, разработка методов синтеза *d*-4*f* гетерометаллических карбоксилатных комплексов, проявляющих широчайший спектр физико-химических свойств, которыми можно управлять с за счет варьирования природы ионов металлов, лигандов и способов синтеза, представляет собой одну из актуальных задач фундаментальной неорганической химии. Так же следует отметить, что интерес к этой задаче отражается в ежегодном приросте научных статей по данной тематике (рис. 1).

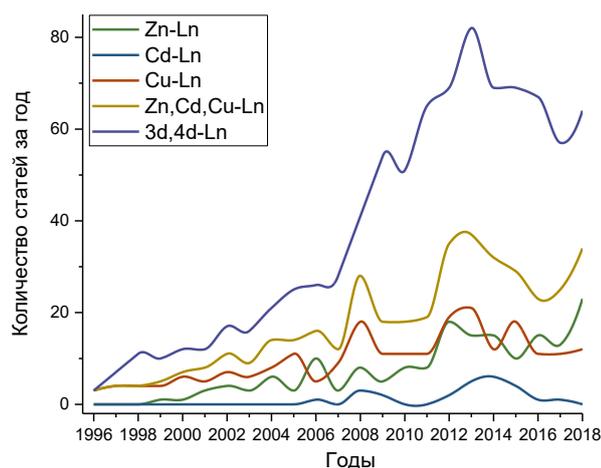


Рисунок 1. График зависимости количества ежегодно публикуемых статей от года публикации, в которых описаны соединения, имеющие одну или более мостиковую карбоксилатную группу между атомами лантанида и 3d- или 4d-металла.

В нижеследующем литературном обзоре приведены результаты в области синтеза, строения и физико-химических свойств M-Ln (M = Zn, Cu, Cd; Ln - лантаноиды) гетерометаллических комплексов с анионами монокарбоновых кислот (мы ограничили обзор монокарбоновыми лигандами, но также известны примеры получения полимерных структур на основе би-, трикарбоксилатных анионов). Обобщенные сведения позволят критически проанализировать известные и полученные в данной работе результаты исследований.

1.1. Гетерометаллические цинк- и кадмий-лантанидные комплексы с карбоксилатными анионами.

Известно относительно небольшое количество карбоксилатных Zn-Ln и Cd-Ln гетерометаллических соединений, которые представлены несколькими структурными типами, подробно описанными ниже. В большинстве своем Cd-Ln соединения имеют структурные аналоги среди Zn-Ln комплексов, в связи с чем Cd-Ln и Zn-Ln комплексы, особенности их строения, сходство и различие, и их физико-химические свойства проанализированы в одном разделе.

Все известные Cd-Ln соединения получены по схожим многостадийным методикам, включающим синтез в сольвотермальных условиях, и исследованы в цикле работ Yu-Xian Chi с соавторами [31–34]. Методы получения цинк-лантанидных соединений более разнообразны [13, 35, 109, 117–119, 121, 123, 125, 131, 132, 135, 38, 136, 137, 39, 40, 48, 57, 68, 69, 78]. Анализ структурных данных Zn-Ln и Cd-Ln гетерометаллических соединений

выявил, что биядерный фрагмент $\{MLn(\mu-O_2CR)_3\}$ ($M = Zn, Cd$) встречается во всех известных комплексах и в зависимости от условий синтеза на его основе формируются би-, трех-, тетра- и др. полиядерные структуры (рис. 2).

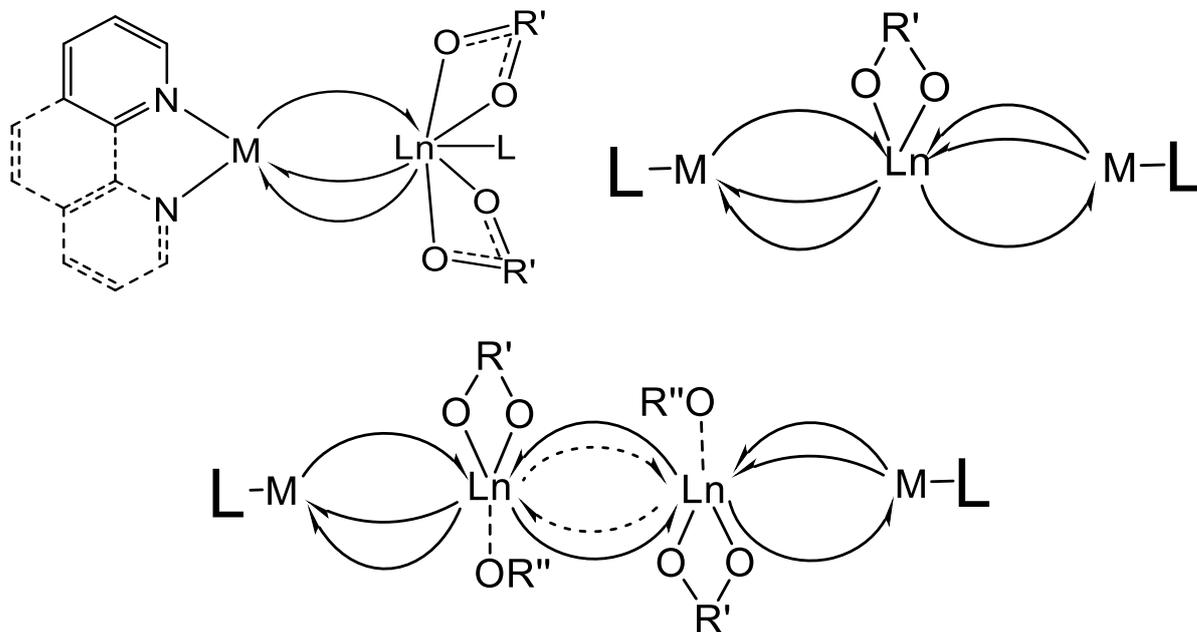


Рисунок 2. Схематичное строение би-, трех- и тетраядерных карбоксилатных цинк- и кадмий-лантанидных соединений ($M = Zn, Cd$).

1.1.1. Биядерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения

В биядерных комплексах карбоксилатные группы, мостиковые и/или хелатно-мостиковые связанные (хелатная координация наблюдается на атоме Ln), и хелатная молекула N-донорного лиганда (например, 1,10-фенантролина (phen)), координированные атомами Zn или Cd, стабилизируют металлофрагмент в виде устойчивых молекул состава $[LnM(O_2CR)_5(phen)(H_2O)]$ ($M = Zn$: $RCO_2H = 4$ -метоксибензойная кислота, $Ln = Eu, Tb$ (**1·Ln**) [117] и $RCO_2H = 4$ -метилбензойная кислота, $Ln = Dy$ (**2**) [78]; $M = Cd$: $RCO_2H = 4$ -метоксибензойная кислота, $Ln = Sm, Eu, Tb, Nd, Ho, Er, Pr$ (**3·Ln**) [32, 33] и $RCO_2H =$ бензойная кислота, $Ln = Er$ (**4**) [34]) и $[EuZn(piv)_5(phen)] \cdot MeCN$ (**5**) [69].

Соединение **2** было получено в реакции нитрата диспрозия(III), сульфата цинка(II), 4-метилбензойной кислоты, 1,10-фенантролина и гидроксида натрия ($Zn : Ln : RCO_2H : phen = 1 : 1 : 0.5 : 1$) в водно-метанольном растворе в условиях сольвотермального синтеза ($180^\circ C$, 3 сут). Соединения **3·Ln** получены из соответствующих нитратов металлов, метоксибензойной кислоты, NaOH, уксусной кислоты и 1,10-фенантролина ($Cd : Ln : RCO_2H : phen = 1 : 1 : 1 : 0.25$) с использованием воды, метанола и этанола в качестве растворителей по сложной методике, включающей несколько стадий, в том числе сольвотермальный синтез при $90^\circ C$ в течение 140 ч. Соединение **4** также получено в

реакция нитратов соответствующих металлов, бензойной кислоты и фенантролина ($\text{Cd} : \text{Ln} : \text{PhCO}_2\text{H} : \text{phen} = 1 : 1 : 4 : 0.4$) в условиях сольвотермального синтеза (140°C , 4 сут). Биядерные Zn-Ln соединения могут образовываться и в более мягких условиях, например, **5** было получено в реакции стехиометрических количеств пивалатов металлов с phen в среде ацетонитрила.

Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний в описанных биядерных соединениях следующие: $\text{Ln-O}(\text{O}_2\text{CR})$ 2.25-2.33 Å (мостиковый) и 2.37-2.47 Å (хелатирующий), $\text{Ln-O}(\text{OH}_2)$ 2.37-2.46 Å, $\text{Zn-O}(\text{O}_2\text{CR})$ 2.02-2.05 Å, Zn-N 2.09-2.19 Å, $\text{Zn}\dots\text{Ln}$ 3.91 Å, $\text{Cd-O}(\text{O}_2\text{CR})$ 2.24-2.37 Å, Cd-N 2.30-2.35 Å, $\text{Cd}\dots\text{Ln}$ 3.66-3.71 Å. КЧ цинка, кадмия и лантанида равны 5, 5-6 и 8, соответственно. Следует отметить, что присутствие молекулы воды в координационной сфере атома Ln сказывается на взаимном расположении молекул комплекса в кристалле. В соединениях **3·Ln** и **4** две соседние молекулы связаны водородными связями между атомами Н координированной молекулы воды и атомом кислорода одной из хелатно связанной карбоксилатной группы, формируя ассоциаты из димеров. Кроме того, в кристаллической структуре соединений **3·Ln** и **4** наблюдаются π -стекинг взаимодействия между сопряженными системами 1,10-фенантролина (~ 3.5 Å), а также между сопряженными бензоатными кольцами карбоксилат-анионов (~ 3.4 Å).

Функцию хелатно связанных анионных лигандов на атомах Ln могут выполнять нитрат-анионы, что наблюдается в ионных соединениях $[\text{quinolineH}] \cdot [\text{ZnLn}(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{NO}_3)_3(\text{quinoline})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{RCO}_2\text{H} =$ пропионовая кислота, Ln = Er (**6**) [40]; $\text{RCO}_2\text{H} =$ кротоновая кислота, Ln = Sm (**7**) [38]), которые были получены путем длительного (16 ч) кипячения этанольного раствора нитратов цинка(II) и эрбия(III), карбоновой кислоты и хинолина (в соотношении 1 : 1 : 3 : 2 соответственно). Стехиометрическое соотношение солей металлов и кислоты при синтезе **6** и **7** определяет конечный состав продукта реакции. КЧ иона лантанида в этих соединениях равно 9, КЧ цинка соответствует 4 за счет использования монодентатно связанного хинолина. Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний в этих соединений следующие: $\text{Zn-O}(\text{O}_2\text{CR})$ 1.93-1.96 Å, $\text{Ln-O}(\text{O}_2\text{CR})$ 2.29-2.33 Å, $\text{Ln-O}(\text{NO}_3)$ 2.42-2.57 Å, Zn-N 2.04-2.05 Å, $\text{Zn}\dots\text{Sm}$ 4.08 Å. [38, 40]

В работе [13] предложен альтернативный способ получения биядерных Zn-Ln комплексов по реакции $\text{Ln}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$, ZnEt_2 и пивалиновой кислоты (Hpriv) в инертной атмосфере и при использовании пиридина (py) в качестве растворителя и N-донорного лиганда [13]. В результате были выделены и охарактеризованы соединения состава $(\text{py})_3\text{ZnLn}(\text{priv})_5$ (Ln = Tb, Dy, Er, Y, Yb (**8·Ln**)), содержащие сразу три молекулы пиридина, две из которых координированы ионом цинка (КЧ = 5), и одна молекула пиридина вместе с

двумя хелатно координированными карбоксилатными группами достраивают координационное окружение иона Ln до КЧ = 8. Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний следующие: Zn-O(O₂CR_{мост}) 2.04-2.06 Å, Ln-O(O₂CR_{мост}) 2.24-2.31 Å, Ln-O(O₂CR_{хелат}) 2.34-2.45 Å, Zn-N 2.08-2.16 Å, Ln-N 2.54-2.59 Å, Zn...Ln 3.88-3.92 Å. [13]

1.1.2. Трехъядерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения

Наращивание металлоостова с би- до трехъядерного представляет собой объединение двух биядерных фрагментов с общим центральным атомом Ln (рис. 2). Такие соединения можно условно разделить на две группы: первая, в которой роль хелатного лиганда, координированного ионом лантанида, выполняет карбоксилат-анион и вторая, где эту роль выполняет нитрат-анион.

К первой группе относятся соединения [PrZn₂(p-toluylate)₅(OAc)₂(phen)₂] (**9**) [35], [LnZn₂(piv)₇(py)₂] (Ln = Pr, Nd, Sm (**10·Ln**)) [13], [EuCd₂(benz)₇(phen)₂] (**11**) [34] и [Zn₂Pr(benz)₇(phen)₂]₃ (**12**) [34]. Во всех соединениях {Zn₂Ln} пары ионов металлов связаны тремя мостиковыми карбоксилат-анионами. В соединении **11** пары ионов металлов связаны двумя мостиковыми карбоксилат-анионами и одним хелатно-мостиковым, который хелатно связан с атомом кадмия(II) [13]. Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний в Zn-Ln трехъядерных комплексах первой группы следующие: Zn-O(O₂CR_{мост}) 1.92-2.12 Å, Ln-O(O₂CR_{мост}) 2.36-2.47 Å, Ln-O(O₂CR_{хел}) 2.43-2.53 Å, Zn-N 2.05-2.07 Å, Zn...Ln 4.00-4.08 Å [13, 34, 35]. Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний в соединении **11** следующие: Cd-O(O₂CR_{мост}) 2.20-2.25 Å, Cd-O(O₂CR_{хел-мост}) 2.37-2.49 Å, Ln-O(O₂CR_{мост}) 2.37-2.40 Å, Ln-O(O₂CR_{хел}) 2.46 Å, Cd-N 2.06-2.19 Å, Cd...Ln 3.86 Å [34].

Соединения, относящейся ко второй группе, были получены следующими способами:

- [Zn₂Eu(NO₃)(piv)₆(L)₂] (L = MeCN (**13·Eu**), lut (**14·Eu**), bpy (**15·Eu**) и phen (**83·Eu**)) [48] выделены в реакции пивалата цинка(II) с нитратом европия(III) в среде ацетонитрила и дальнейшим прибавлением N-донорных лигандов;

- [Zn₂Ln(NO₃)(piv)₆(py)₂] (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er) (**16·Ln**) [13] получены в инертной атмосфере из стехиометрических соотношений нитрата лантанида, ацетата цинка и пивалиновой кислоты с использованием пиридина в качестве растворителя;

- [Zn₂Ln(RCO₂)₆(NO₃)(2,2'-bpy)₂] (RCO₂H = α-метилакриловая к-та, Ln = La [135], Nd [119, 137], Pr [136], Ce [119]) (**17·Ln**), [Zn₂Ln(RCO₂)₆(NO₃)(phen)₂] (RCO₂H = α-метилакриловая к-та, Ln = Nd [123]) (**18**) синтезированы взаимодействием соответствующего карбоксилата лантанида(III) с нитратом цинка в кислой водной среде, с последующим прибавлением 2,2'-бипиридила (Zn : Ln : bpy = 1 : 1 : 1).

• $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{piv})_6(\text{NO}_3)(\text{quinoline})_2]$ (**19**) [40] и $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{crot})_6(\text{NO}_3)(\text{quinoline})_2] \cdot \text{quinoline}$ (**20**) [38] получены путем длительного (16 ч) кипячения этанольного раствора нитратов цинка(II) и диспрозия(III), соответствующей (пивалиновой или пропионовой) кислоты и хинолина (в соотношении 2 : 1 : 6 : 2, соответственно).

Гетерометаллические трехъядерные комплексы второй группы отличаются от первой тем, что центральный атом лантанида хелатно координирует нитрат-анион. Как правило, такие комплексы формируются в результате взаимодействия нитратов лантанидов, солей цинка/кадмия и карбоновой кислоты, или в результате обменной реакции карбоксилата лантанида и нитрата цинка. При этом, например, в сольвототермальных условиях, возможно образование чисто карбоксилатных соединений - **9**, **11** и **12**.

Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний в трехъядерных комплексах второй группы следующие: Zn-O(O₂CR) 1.91-2.08, Ln-O(O₂CR) 2.26-2.51, Ln-O(O₂NO) 2.44-2.64, Zn...Ln 3.92-4.25 [13, 38, 40, 48, 119, 123, 135–137].

В соединении $[\text{Zn}_2\text{Dy}(\text{EtCO}_2)_6(\text{NO}_3)(\text{quinoline})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**21**) [40], в отличие от других трехъядерных комплексов, одна из карбоксилат-групп координирована ионом цинка(II) монодентатно, а ион диспрозия достраивает свое окружение координацией молекулы воды. Соединение **21** получено аналогично соединению **19**. По предположениям авторов, эта неожиданная структурная особенность связана со стерическими затруднениями между анионами пропионовой кислоты и хинолина, а также с тем, что молекула воды, координированная ионом диспрозия, образует две водородные связи: внутримолекулярную с атомом кислорода карбоксилат-аниона, терминально координированного ионом цинка(II); а также межмолекулярную с атомом кислородом нитрат-аниона соседней молекулы, что приводит к формированию супрамолекулярной цепочки из Zn_2Dy фрагментов.

В работе [141] показана возможность использования фрагментов $\{\text{Zn}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{O}_2\text{CR})_6\}$ ($\text{O}_2\text{CR} = 3,5\text{-ди-}i\text{-трет-бутил-4-гидроксibenзоат (hbzoH) и (bzoH)}$ (вторая группа) в качестве линейных строительных «блоков» для получения 1D и 2D координационных полимеров в реакциях с мостиковым полипиридиновым лигандом 4,4'-бипиридиллом (4,4'-bpy). В реакциях 4,4'-бипиридила с комплексами $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-hbzo})_6(\text{NO}_3)(2,3\text{-lut})_2]$ (**22**) и $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-bzo})_6(\text{NO}_3)(2,3\text{-lut})_2]$ (**23**) образовывались координационные полимеры $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-hbzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_n$ (**24**) и $[\text{Zn}_2\text{Ln}(\mu\text{-bzo})_6(\text{NO}_3)(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})]_n$ (**25**), соответственно (Ln = Eu, Tb) [141].

1.1.3. Тетраядерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения

Наибольшее количество известных Zn-Ln и Cd-Ln соединений являются тетраядерными, все они имеют схожее строение, которое схематично представлено на рис. 2. Такой тетраядерный фрагмент можно представить, как результат линейной димеризации двух биядерных фрагментов {M-Ln-Ln-M} (M = Zn, Cd), связанных друг с другом через мостиковые карбоксилатные группы, димерный фрагмент из атомов лантанида занимает центральную позицию в молекуле комплекса. Такой вариант димеризации вполне логичен, поскольку атом цинка или кадмия заблокирован N-донорными молекулами, а атомы лантанида, как известно, в присутствии карбоксилатных лигандов способны образовывать биядерные молекулы с четырьмя мостиковыми и/или хелатно мостиковыми группами [65, 89].

Известные тетраядерные соединения можно условно разделить на три группы. В первой группе роль хелатирующего лиганда на атоме Ln выполняет нитрат-анион, атомы Ln связаны двумя хелатно-мостиковыми карбоксильными группами (и в некоторых соединениях дополнительно еще двумя мостиковыми). Во второй группе роль хелатирующего анионного лиганда на атоме Ln выполняет карбоксилат-анион, атомы лантанидов связаны двумя мостиковыми или хелатно-мостиковыми карбоксильными группами. В третьей группе хелатирующие анионные лиганды отсутствуют, а два карбоксилат-аниона образуют два дополнительных мостика между атомами лантанидов. Все известные тетраядерные соединения кадмия относятся к третьей группе, в этих комплексах, как и в случае трехъядерного соединения кадмия, ионы кадмия имеют КЧ = 6 и связываются с ионом лантанида двумя мостиковыми и одной хелатно-мостиковой карбоксильными группами.

К первой группе тетраядерных комплексов относятся следующие соединения: $[Zn_2Yb_2(O_2CR)_8(quinoline)_2(NO_3)_2]$ (RCO_2H = пропионовая кислота (**26**, рис. 3a) [39] или кротоновая кислота (**27**) [38]); $[L_2Zn_2Eu_2(1-naph)_8(NO_3)_2]$ (L = 2,2-bpy (**28**) или 1,10-phen (**29**)) [57] и $[(L')_2Zn_2Ln_2(NO_3)_2(naphac)_8]$ (L' = 4,4'-dtb-2,2'-bpy: Ln = Eu, Tb (**30**) и L' = py: Ln = Tm (**31**)) [68]. В соединениях $[Zn_2Ln_2(O_2CEt)_8(quinolin)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (Ln = La, Gd, Yb [39, 40]) (**32**, рис. 3б) наблюдается координация дополнительной молекулы воды к иону лантанида, а в соединении $[(4,4'-diMe-2,2'-bpy)_2Zn_2Eu_2(NO_3)_4(naphac)_6]$ (**33**) [68] на каждом ионе лантанида координированы по две NO_3 -группы.

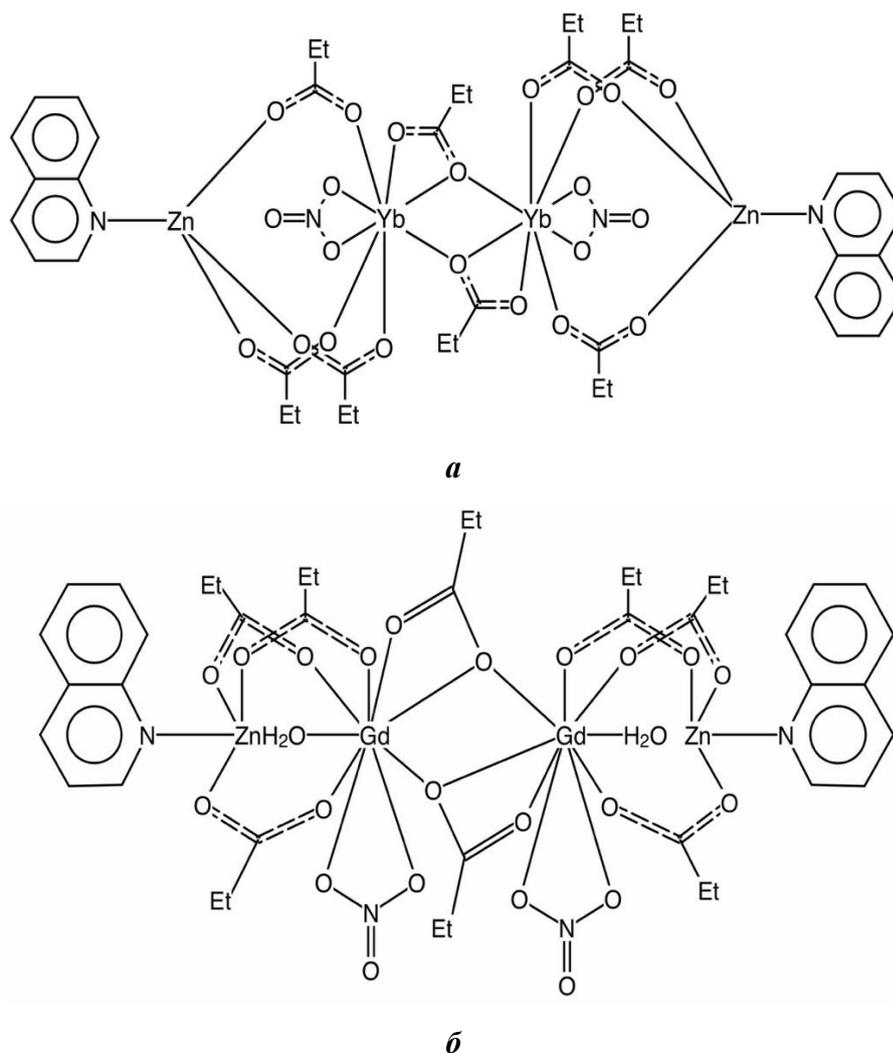


Рисунок 3. Схематическое строение тетраядерных соединений **26·Yb** (а) и **32·Gd** (б) (первая группа).

Соединения **26**, **27** и **32** получены длительным кипячением этанольного раствора смеси нитратов цинка(II) и лантанида(III), хинолина и пропионовой кислоты (1 : 1 : 2 : 8). Также эти комплексы образуются в реакции нитрата цинка(II), пропионата гадолиния(III) и хинолина (2 : 1 : 2) в этаноле. Соединения **28** и **29** получены в реакции нитрата европия(III), хлорида цинка(II), свежеприготовленного α -нафтоата калия и 2,2'-бипиридила в соотношениях 1 : 3 : 6 : 3, соответственно, в горячем (50 °С) ацетонитриле. Соединения **33** и **30** получены двумя методами: 1) взаимодействием соединения **13** с избытком 1-нафтилуксусной кислоты в присутствии N-донорных лигандов (**13** : L' : naphac = 1 : 2 : 10); 2) в реакции нитратов цинка(II) и соответствующего лантанида(III) с N-донорным лигандом и кислотой в щелочной среде (Zn : Ln : L' : naphac : KOH = 1 : 1 : 1 : 5 : 5). Соединение **31** получено аналогично соединениям **33** и **30** из нитратов соответствующих металлов [68].

Соединения, относящиеся ко второй группе, получены либо из реагентов, в которых нитрат-анионы находятся в недостатке или отсутствуют, как в случае соединений

$[Zn_2Tb_2(O_2CR)_{10}(phen)_2]$ (RCO_2H = бензойная кислота (**34**); $o-C_4H_3SCO_2H$ (**35**, рис. 4а) [132], $[(bpy)_2Zn_2Eu_2(1-naph)_{10}]$ (**36**), $[Zn_2Ce_2(RCO_2)_{10}(py)_2(H_2O)_2]$ (RCO_2H = α -метилакриловая к-та) (**37**, рис. 4б) [118], либо комплексы, такие как $[Zn_2Er_2(PhCO_2)_{10}(phen)_2]$ ($Ln = Er, Ho$) (**47·Ln**) [35] и $[Nd_2Zn_2(p-toluylate)_{10}(phen)_2]$ (**40**) [35], получены методом сольвотермального синтеза. При получении соединений $[(py)_2Zn_2Ln_2(naphac)_{10}]$ (**38·Ln**: $Ln = Eu, Nd, Gd, Tb, Dy$) [68] из нитратов соответствующих металлов, *naphac* и пиридина в среде ацетонитрила ($Zn : Ln : naphac : py = 1 : 1 : 5 : 7$) NO_3 -группы выводятся из реакционной среды путем связывания с пиридиный катионом ($pyH \cdot NO_3$).

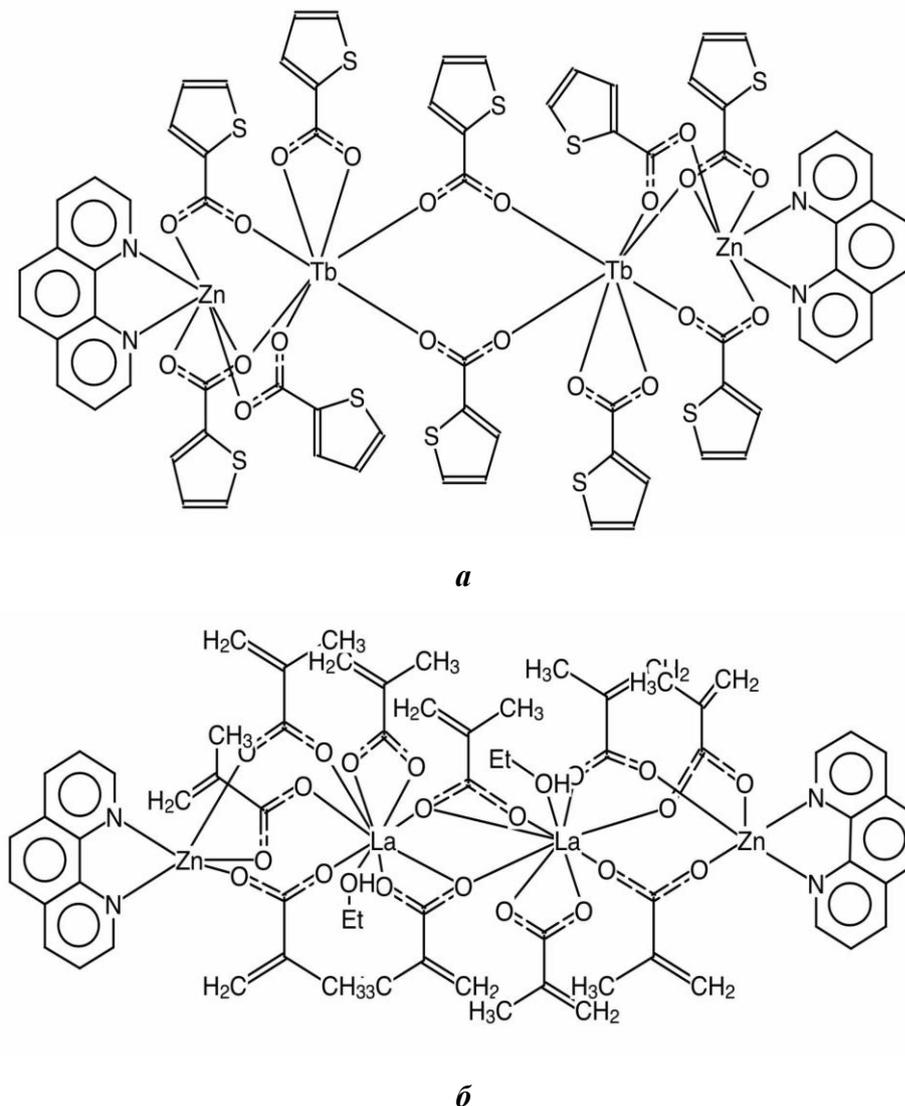


Рисунок 4. Схематическое строение тетраядерных соединений **37·Tb** (а) и **35·La** (б) (вторая группа).

В третью группу входят соединения $[Zn_2Dy_2(O_2CR)_{10}(phen)_2]$ (RCO_2H = 4-трифторметилбензойная кислота) (**39**) [109], $[Zn_2Ln_2(p-toluylate)_{10}(phen)_2] \cdot n(HAc)_{1/2}$ ($n = 0$: $Ln = Nd$ (**40**, рис. 5а); $n = 2$: $Ln = Tb, Ho$) (**41·Ln**) [35], $[Cd_2Ln_2(O_2CR)_{10}(phen)_2]$ (RCO_2H = *n*-гидроксibenзойная к-та, $Ln = Sm, Nd, Pr$) (**42·Ln**, рис. 5б); RCO_2H = *n*-хлорбензойная

кислота, Ln = Ho (**43**) [31]. Все соединения, относящиеся к третьей группе, получены в условиях сольвотермального синтеза при температуре 120-160 °С из нитратов или оксидов лантанидов, ацетата или хлорида цинка, карбоновой кислоты или ее натриевой соли и N-донорного лиганда в водно-спиртовом растворе.

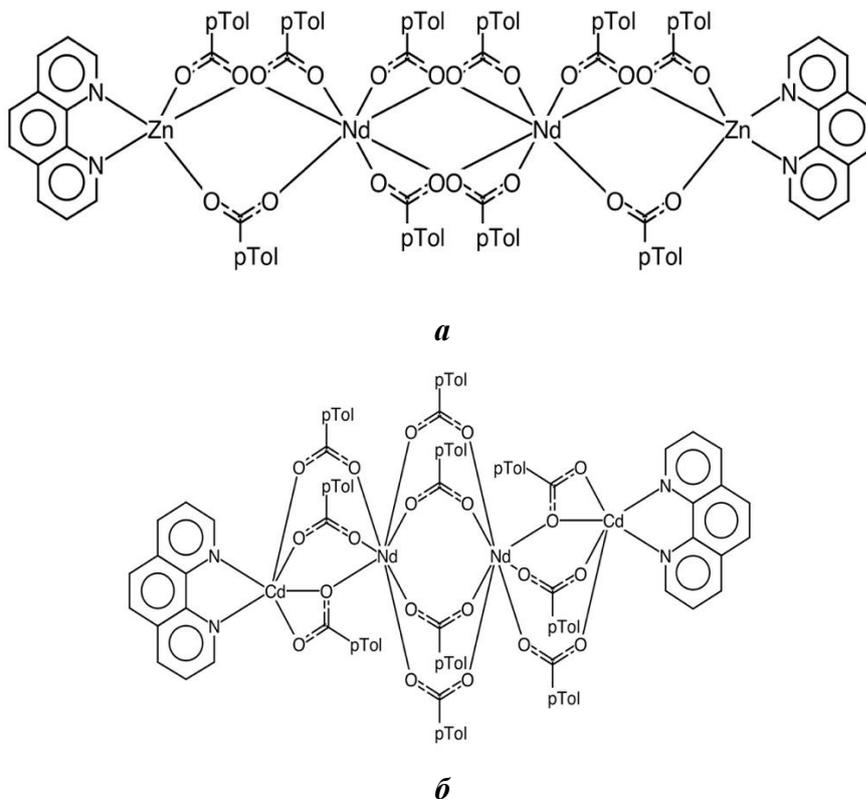


Рисунок 5. Схематическое строение тетраядерных соединений **40·Nd (a)** и **42·Nd (б)** (третья группа).

Интервалы значений длин связей и межатомных расстояний в тетраядерных комплексах следующие:

первая группа Zn_2Ln_2 комплексов - Zn...Ln 3.74-4.03, Ln...Ln 4.08-4.22, Zn-O 1.92-2.12, Ln-O($O_2NO_{хел}$) 2.35-2.57, Ln-O(O_2CR) 2.18-2.52, Zn-N 2.06-2.13 [38–40];

вторая группа Zn_2Ln_2 комплексов - Zn...Ln 3.76-4.01, Ln...Ln 4.14-5.16, Zn-O 1.93-2.34, Ln-O($O_2CR_{хел}$) 2.36-2.61, Ln-O($O_2CR_{мост, хел-мост}$) 2.26-2.64, Zn-N 2.06-2.20 (вторая группа) [35, 118, 132];

третья группа M_2Ln_2 комплексов - Zn...Ln 3.89-4.22, Ln...Ln 3.90-4.43, Zn-O 1.93-2.29, Ln-O(O_2CR) 2.23-2.62, Zn-N 2.04-2.21 [35, 109] и Cd...Ln 3.92-3.95, Ln...Ln 4.13-4.14, Cd-O 2.21-2.35, Ln-O(O_2CR) 2.24-2.481, Cd-N 2.33-2.40 (третья группа) [31].

1.1.4. Полиядерные и полимерные карбоксилатные Zn-Ln и Cd-Ln соединения

Соединения с ядерностью выше 4 представлены всего несколькими примерами: пентаядерным комплексом $[Ho_2Cd_3(benz)_{12}(phen)_2]$ (**44**) [34], октаядерными комплексами

$[Zn_2Ln_2(RCO_2)_{10}(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2]_2$ ($RCO_2H = \alpha$ -метилакриловая к-та; $Ln = Tb$ [121], Yb [125]) (**45·Ln**) и полимерными соединениями $[ZnLn_2(Fur)_8 \cdot 2H_2O]_n$ ($Ln = Eu, Tb$) (**46·Ln**) [131], а также уже упоминавшимися полимерами **24** и **25**.

Соединение **44** было получено в таких же условиях, как **4** {ErCd} и **11** {EuCd₂}, в реакции нитратов соответствующих металлов, бензойной кислоты и 1,10-фенантролина ($Zn : Ln : PhCO_2H : phen = 1 : 1 : 4 : 0.4$) в условиях сольвотермального синтеза (140 °С, 4 сут) с отличием лишь в используемом для реакции ионе лантанида(III). Соединение **44** представляет из себя цепочку из биядерных фрагментов {CdHo(benz)₃(phen)}, в которых атомы Ho связаны с атомами Cd мостиковыми и хелатно-мостиковыми анионами карбоновой кислоты (рис. 6).

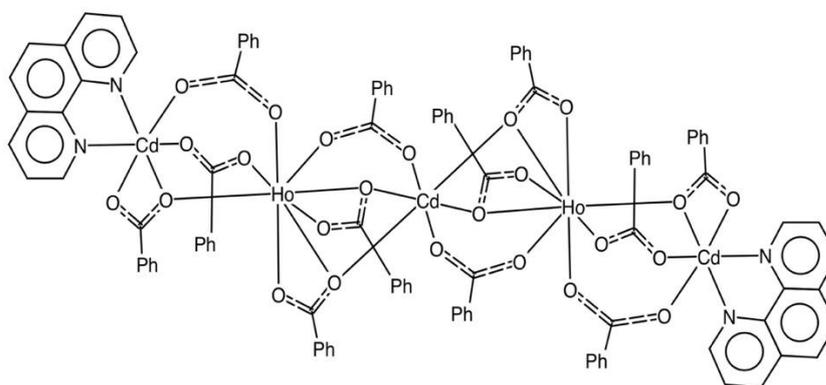


Рисунок 6. Схематичное строение соединения **44·Ho**.

Соединение **45·Ln** было получено в реакции α -метилакрилата лантанида(III) с нитратом цинка(II) в кислой водной среде (α -метилакриловая к-та, pH = 4.1) с последующим добавлением 4,4-бипиридила ($Ln : Zn : 4,4'-bpy = 5 : 2 : 1$). Молекула комплекса **45·Ln** состоит из двух периферийных биядерных $\{ZnLn(\mu-O_2CR)_3(O_2CR)_2(H_2O)\}$ и одного центрального тетраядерного $\{ZnLn(\mu-O_2CR)_8(O_2CR)(H_2O)\}$ фрагментов, соединенных между собой 4,4'-бипиридилными мостиками (рис. 7).

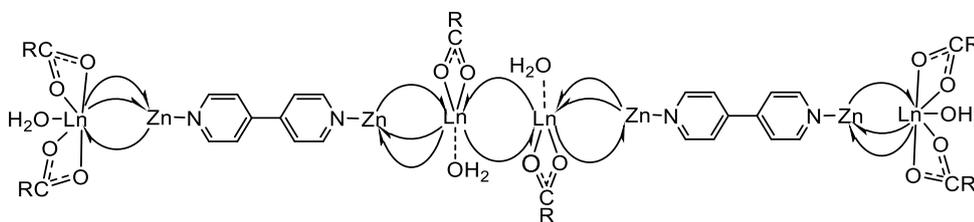


Рисунок 7. Схематичное строение соединения **45·Ln**.

Соединения **46·Ln** были получены сольвотермальным методом (90 °С, 3 сут, среда проведения реакции - вода). Европийсодержащий комплекс получен из соответствующих оксидов металлов и α -фуранкарбоновой кислоты. Полимер, содержащий ионы тербия(III),

был получен из оксида цинка(II), карбоната тербия(III) и α -фуранкарбоновой кислоты. Авторы отмечают, что соединение с ионами европия(III) образуется при различных соотношениях исходных реагентов ($Zn : Eu : HFur = 1 : 1 : 5; 2 : 1 : 7; 3 : 1 : 9$ и $4 : 1 : 11$), что указывает на высокую селективность реакции.

Соединение **46·Ln** представляет собой цепочечный координационный полимер, в котором ионы металлов расположены в порядке ...Zn...Ln...Ln...Zn...Ln...Ln... (Ln = Eu, Tb) и связаны между собой мостиковыми и хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами (рис. 8). Следует отметить, что данные соединения являются редким примером гетерометаллических Zn-Ln комплексов, в котором ионы Zn(II) связаны между собой карбоксилатными мостиками.

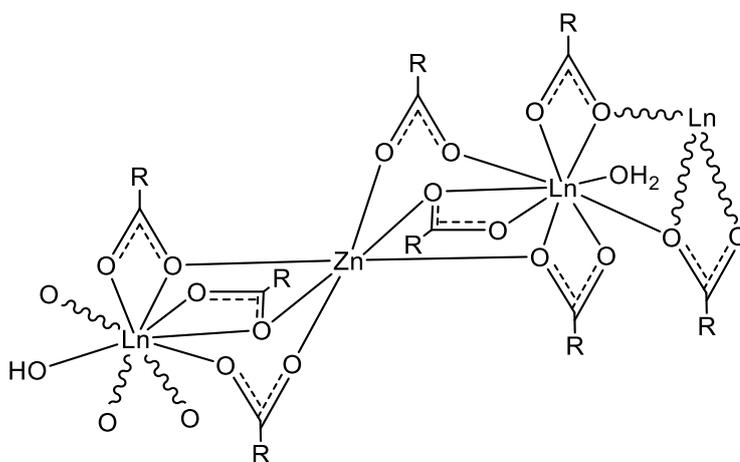


Рисунок 8. Схематическое строение соединения **46·Ln**.

1.1.5. Фотолюминесцентные свойства карбоксилатных Zn-Ln и Cd-Ln соединений

Все выше представленные Zn-Ln и Cd-Ln соединения представляют интерес с точки зрения люминесценции, поскольку они содержат люминесцирующий в определенной области спектра (ближняя ИК, видимая или УФ) ион лантанида(III) и лиганды-антенны (карбоксилатные группы, имеющие в большинстве случаев сопряженные или ароматические заместители и в некоторых соединениях N-донорные ароматические лиганды), способные эффективно передавать поглощенную энергию возбуждения ионам лантаноидов вследствие ряда внутрисистемных безызлучательных переходов. [46, 59]

В работе [132] с целью показать влияние молекул 1,10-фенантролина и ионов цинка на люминесцентные свойства бензоатного комплекса **34** ($\{Zn_2Tb_2\}$) для сравнения авторы получили более простые соединения. Уменьшение интенсивности люминесценции в ряду **34** > $[Tb(Benz)_3(phen)_2]$ > $[Tb(Benz)_3]$ по мнению авторов указывает на то, что введение в систему ионов цинка(II) и 1,10-фенантролина оказывает сильное влияние на ее

люминесцентные свойства. По всей видимости, это обуславливается эффектом антенны молекулы 1,10-фенантролина и синергетическим люминесцентным эффектом ионов Zn(II), который основан на переносе энергии с хелатирующих лигандов, координированных атомами цинка на ион тербия. С другой стороны, следует учитывать факт, что концентрация антенн в отношении на один атом тербия (Benz : Tb) в гетерометаллическом комплексе больше, чем для комплексов тербия (6 для **34**, 3 для [Tb(Benz)₃(phen)₂] и [Tb(Benz)₃]), что также должно играть существенную роль в процессах усиления люминесценции. Удаленность молекулы 1,10-фенантролина от атома Tb довольно значительна, так в работе [48] было показано, что при непосредственной координации молекулы 2,2'-bpy к иону Eu^{III} интенсивность люминесценции больше, чем для комплекса [Zn₂Eu(NO₃)(Piv)₆(2,2'-bpy)₂], в котором лиганд-антенна координирован атомом цинка и находится на расстоянии более 6 Å от атома Eu (см. ниже).

Тетраядерные комплексы **36**, **28** и **29** ({Zn₂Eu₂}) [57] содержат два типа ароматических лигандов (анион 1-нафтойной кислоты и 2,2'-бипиридил или 1,10-фенантролин), которые могут участвовать в переносе энергии возбуждения на ион лантанида. Значения энергии триплетных уровней ароматических фрагментов 1-нафтоат аниона ($E(T_1) = 22780 \text{ см}^{-1}$), 2,2'-бипиридила ($E(T_1) = 22900 \text{ см}^{-1}$) и 1,10-фенантролина ($E(T_1) = 22100 \text{ см}^{-1}$) предполагают наличие переноса энергии на излучающий уровень европия(III) ($E(^5D_0) = 17200 \text{ см}^{-1}$), но поскольку разность энергии $\Delta E = E(T_1) - E(^5D_0)$ ($4900\text{-}5700 \text{ см}^{-1}$) лежит за пределами предпочтительного интервала ($2500\text{-}4500 \text{ см}^{-1}$), [74] в котором наблюдается максимально эффективное усиление эмиссии ионов лантанидов, то, как утверждали авторы, следовало ожидать низких значений квантовых выходов. По результатам фотофизических измерений было показано, что квантовые выходы для этих соединений превышают 20% и зависят от количества анионов 1-нафтойной кислоты в составе комплекса (QY = 20% для комплекса **28** с 8 нафтоатными группами против QY = 30% для комплекса **36** с 10 нафтоатными группами) и природы N-донорного ароматического лиганда (QY = 20% для комплекса **28** с 2,2'-bpy против QY = 25% для комплекса **29** с 1,10-phen). Времена жизни люминесценции основных возбужденных состояний в этих соединениях составляли 1.13-1.27 мс. Возможно, что относительно высокие значения квантовых выходов в этих соединениях связаны с кристаллической упаковкой, поскольку ароматические фрагменты участвуют в образовании высокоразмерных супрамолекулярных ансамблей за счет внутри- и межмолекулярных стекинг взаимодействий. Сравнение спектров эмиссии комплекса **36**, **28** и **29** при 300 и 10 К не выявило значительных изменений интенсивности основных линий, то же можно сказать о временах жизни возбужденных состояний, они сопоставимы. Эти данные

указывают на почти идеальную изоляцию ионов европия в кристаллической решетке от термически активированных процессов обратного переноса энергии.

Следует отметить, что почти во всех известных Zn-Ln и Cd-Ln соединениях наблюдаются внутри- и межмолекулярные стекинг взаимодействия между ароматическими лигандами и/или ароматическими заместителями карбоксилатных групп. Однако наличие этих взаимодействий отмечается только авторами работ [48, 57, 78, 119]. Влияние стекинг взаимодействий на структуру и люминесцентные свойства таких соединений мало отражено в литературе.

В работах [13, 48] по трехъядерным комплексам $Zn_2Eu(NO_3)(piv)_6(L)_2$ и $Zn_2Ln(piv)_7(L)_2$ изучены фотолюминесцентные характеристики и показано, что большое расстояние ($> 6 \text{ \AA}$) между ионом лантанида и ароматическим лигандом (py, 2,2'-bpy) и алифатическая природа заместителя при карбоксилатной группе слабо усиливает люминесценцию лантанида. Например, интенсивность эмиссии комплекса $Zn_2Eu(NO_3)(piv)_6(2,2'\text{-bpy})_2$ слабее, чем для биядерного комплекса $Eu_2(piv)_6(2,2'\text{-bpy})_2$.

Для всех известных Cd-Ln комплексов проведены исследования фотолюминесцентных свойств в областях УФ, видимого и ближнего ИК излучений. В этих соединениях в качестве лигандов-антенн использовался 1,10-фенантролин и различные ароматические кислоты: 4-метоксибензойная ($E(T_1) = 34014 \text{ см}^{-1}$ [33]), *n*-толуолкарбоновая, *n*-хлорбензойная и бензойная ($E(T_1) = 32258 \text{ см}^{-1}$ [34]). Значения энергии триплетных уровней этих кислот лежат выше интервала, предпочтительного для эффективной сенсibilизации ионов лантанидов, однако передача энергии на ион лантанида может происходить с участием d-блока. Энергию триплетного состояния d-блока авторы работ [33] и [34] оценили в 23500 и 24390 см^{-1} , соответственно. К сожалению, нет данных о квантовых выходах в Cd-Ln комплексах, однако сделаны выводы [31, 33, 34] об эффективности переноса энергии с лигандов и d-блока на ион лантанида по отсутствию в спектрах эмиссии полос, отвечающих собственной люминесценции лигандов или d-блока (LLCT и LMCT полосы). Отсутствие полос, отвечающих LLCT и LMCT, наблюдается лишь в биядерных Cd-Ln комплексах **3·Eu**, **3·Tb** и трехъядерном комплексе **11·Eu**, для этих комплексов наблюдаются наиболее интенсивные характеристические полосы люминесценции ионов Ln^{III} в видимой области. Характеристические полосы в видимой области наблюдаются также для комплексов **3·Sm**, **3·Eu**, **3·Tb** (биядерные), **11·Eu** (трехъядерный) и тетраядерных **42·Sm** и **42·Pr**. В то же время для биядерных соединений **3·Ln** ($Ln = Nd, Ho, Er$), **4·Er**, тетраядерных **42·Nd**, **42·Pr**, **43·Ho** и пентаядерного **44·Ho** характерна люминесценция в ближней ИК области спектра. Следует отметить, что в Cd-Ln гетерометаллических комплексах наблюдается эффект влияния кристаллического поля и

введения иона d-металла на люминесцентные свойства иона Ln^{III} , который выражается в смещении, расщеплении и уширении некоторых полос в спектрах эмиссии в ИК диапазоне и в спектрах поглощения относительно тех, которые предсказываются теоретически и характерны для монометаллических комплексов [34].

M-Ln комплексы, содержащие парамагнитные ионы 4f-металлов, в том числе анизотропные, представляют интерес с точки зрения магнитных эффектов. Наличие высокой анизотропии иона металла, как уже было показано на примерах мономолекулярных комплексов диспрозия(III), тербия(III), иттербия(III) и др., позволяет получать молекулы магниты с высокими значениями магнитного барьера перемагничивания и блокирующей температуры [51, 95]. Но к сожалению, исследования магнитных свойств вышеописанных M-Ln карбоксилатных комплексов представлены только магнитными данными для тетраядерных соединений **32**, **20** и **26** [38–40]. Магнитное поведение комплексов **20** и **26** обусловлено спин-орбитальными взаимодействиями, характерными для ионов иттербия(III). Для **32**, содержащего изотропный гадолиния(III), по результатам измерений и расчетов выявлена реализация антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами металлов в димерном фрагменте ($J_{\text{GdGd}} = -0.042 \text{ см}^{-1}$; $g = 2.0$). Величина обменного интеграла J_{GdGd} сопоставима с обменами в молекулярном комплексе $[\text{Gd}(\text{OAc})_2(1,10\text{-phen})]_2$ ($J = -0.045 \text{ см}^{-1}$ и $g = 2.0$).

1.2. Медь-лантанидные комплексы с карбоксилатными анионами

Для карбоксилатных комплексов, в состав которых входят ионы меди(II) и лантанидов(III), можно проследить аналогию с вышеописанными Zn-Ln соединениями. Для Cu-Ln соединений известны схожие и изоморфные би-, трех- и тетраядерные комплексы линейного строения, но все же химия Cu-Ln карбоксилатных соединений более разнообразна, чем для Zn-Ln и Cd-Ln соединений, поскольку возможно связывание ионов гетерометаллов одним, двумя, тремя и четырьмя карбоксилатными мостиками, в которых количество мостиковых карбоксилатных групп определяется природой лиганда, координированного на ионе меди(II). Также связывание ионов меди и лантанида возможно через мостиковую гидроксо-группу или молекулу воды, чего не наблюдалось для Zn-Ln и Cd-Ln соединений, что способствует формированию комплексов высокой ядерности.

1.2.1. Биядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы

Структурные аналоги биядерных Zn-Ln комплексов представлены Cu-Ln карбоксилатными комплексами $[\text{CuLn}(\text{Piv})_5(2,2'\text{-bpy})(\text{HPiv})]$ (**48·Ln**, Ln = Sm, Gd) [88] и

[DyCu(H₂O)(phen)(O₂CR)₅] (**49·Dy**, O₂CR = *m*-метилбензойная кислота) [78], полученными осуществлялся в стехиометрической реакции карбоксилатов меди и лантанидов в присутствии 2,2'-bpy в органической среде (ацетонитрил, 60°C) для **48·Ln** либо сольвотермальным синтезом смеси нитратов металлов, *m*-метилбензойной кислоты и 1,10-фенантролина (Cu : Dy : mbH : Phen = 1 : 1 : 5 : 1) в среде NaOH (pH = 6) в смеси вода-метанол для **49·Dy**. В обоих соединениях атомы металлов связаны тремя мостиковыми/хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами (рис. 9, характерные длины связей и межатомные расстояния представлены в таблице 1). Связыванию дополнительной четвертой мостиковой группой препятствует хелатная координация молекулы 2,2'-bpy или 1,10-phen на ионе меди(II). Координационное окружение иона лантанида (КЧ = 8) достраивается за счет координации монодентатных и хелатных карбоксилатных анионов и молекулы кислоты в соединениях **48·Ln** и за счет двух хелатных карбоксилат анионов и молекулы воды в соединении **49·Dy**.

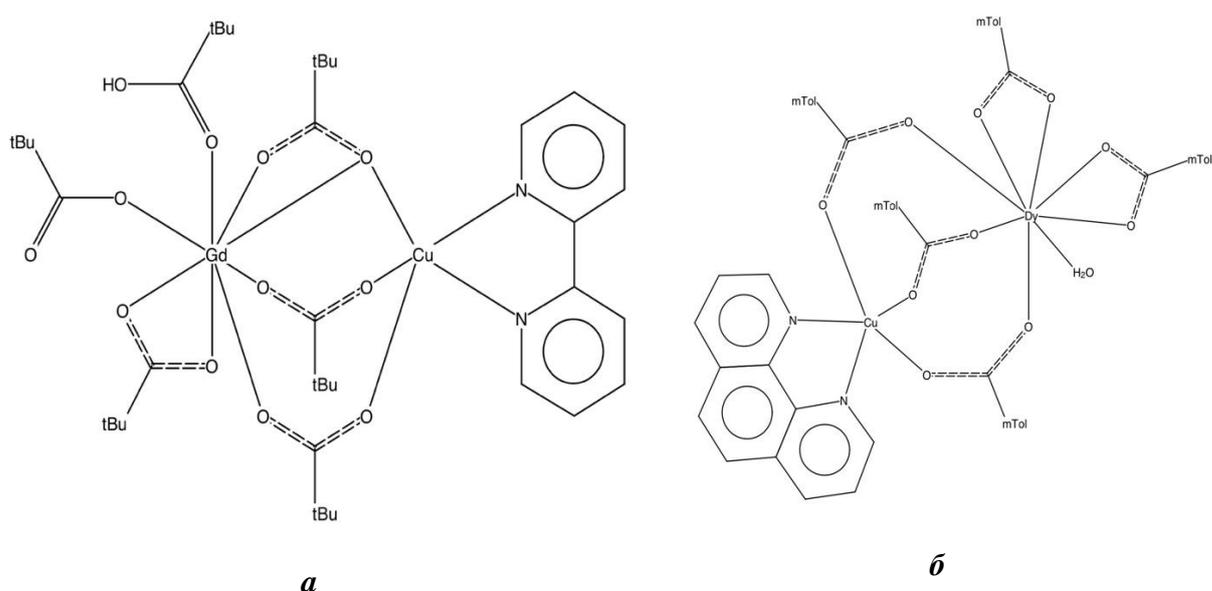


Рисунок 9. Схематическое строение соединений **48·Gd** (a) и **49·Dy** (б).

Таблица 1. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в биядерных соединениях **48·Gd** и **49·Dy**.

	Ln–O _{OCR}	Cu–O _{OCR}	Cu–N	Ln..Cu
49·Dy [78]	2.270 – 2.463	1.929 – 2.033	2.016 - 2.177	3.876
48·Gd [88]	2.304 – 2.480	1.915 – 2.247	1.971 - 2.050	3.819

Известны и тетракарбоксилатносвязанные Cu-Ln комплексы, в которых все четыре карбоксилатные группы мостиковые, а в качестве апикальных лигандов на ионах меди

могут быть молекула воды или хлор-анион: $[\text{CuLn}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{H}_2\text{O})_5][\text{ClO}_4]_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**50·Ln**, O_2CR = пиридиниум-1-ацетат, Ln = La, Nd) [130] и $[\text{CuGd}(\text{O}_2\text{CR}')_4(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]$ (**51·Ln**, $\text{O}_2\text{CR}'$ = тетразол-1-ацетат; Ln = Gd, Nd) [60] (схема 1, характерные длины связей и межатомные расстояния представлены в таблице 2). Окружение иона меди(II) в этих комплексах соответствует квадратной пирамиде, где атомы O карбоксилатных групп находятся в основании пирамиды, а молекула воды (**50·Ln**) или хлор-анион (**51·Ln**) – в вершине пирамиды. Координационное окружение ионов лантанидов достраивается до КЧ = 9 за счет координации 4 молекул воды и карбоксилатного аниона для **50·Ln**, или 5 молекулами воды для **51·Ln**. Присутствие большого количества воды в координационной сфере лантанидов обусловлено условиями синтеза: реакция неорганических солей металлов с соответствующими кислотами в водной среде (схема 1).

Схема 1. Условия получения соединений **50·Ln** и **51·Ln**.

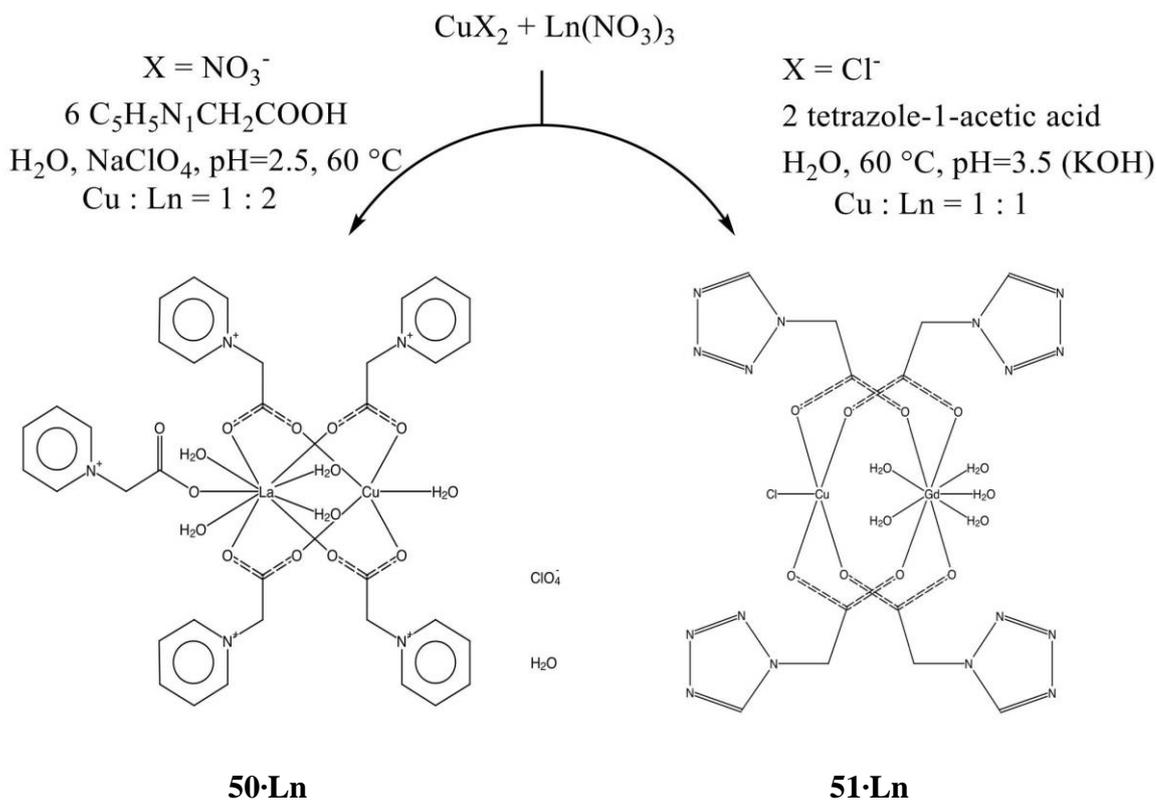


Таблица 2. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в биядерных соединениях **50·Ln** и **51·Ln**.

	Ln–O _{OCR}	Cu–O _{OCR}	Ln..Cu
50·La [130]	2.482 – 2.630	1.931 – 1.997; 2.233 (O _{H2})	3.764
50·Nd [130]	2.416 – 2.543	1.9174 – 1.964; 2.227 (O _{H2})	3.704
51·Gd [60]	2.421 – 2.615	1.966	3.777
51·Nd [60]	2.479 – 2.621	1.969	3.806

Биядерные Cu-Ln комплексы представляют интерес в качестве модельных соединений для исследования магнитных взаимодействий между ионами металлов. Оценить силу обменных взаимодействий проще всего на изотропных ионах, т.е. на комплексах медь-гадолиний. По данным магнетохимических измерений в молекуле **51•Gd** присутствуют слабые внутримолекулярные обменные взаимодействия антиферромагнитного типа ($g_{Gd} = 1.99$, $g_{Cu} = 2.03$, $J_{CuGd} = -0.37 \text{ cm}^{-1}$) [60]. На кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения **51•Nd** наблюдаются пониженные значения магнитного момента относительно теоретического для невзаимодействующих ионов, авторы [60] связывают это с эффектами кристаллического поля иона Nd, относящегося к крамеровскому типу. Для соединения **49•Dy** наблюдается постоянный рост значения χ_{MT} с понижением температуры вплоть до 2.0 К. Сравнивая намагниченности CuDy и ZnDy комплексов, авторы [78] делают вывод о наличии между ионами меди(II) и диспрозия(III) сильных обменных взаимодействий ферромагнитного типа. В отличие от своих Zn-, Ni-, и Fe-Ln изоморфных аналогов (которые также исследованы в работе [78]), в соединении **49•Dy** при постоянном магнитном поле 2 КОе наблюдается частотно-зависимый сигнал при температуре 2.61 К (в диапазоне частот 1-10 kHz), что указывает на проявление им свойств SMM. Однако этот эффект подавляется эффектами квантового туннелирования намагниченности (QTM).

1.2.2. Трехъядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы

Трехъядерные Cu-Ln соединения представлены двумя типами комплексов: $[\text{Cu}_2\text{Gd}(\text{Piv})_6(\text{NO}_3)(2,2'\text{-bpy})_2]$ (**52•Ln**, Ln = Eu, Gd) и $(\text{Bu}_4\text{N})^+[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{Piv})_8]^-$ (**53•Ln**, Ln = Eu, Gd) [16]. Синтез комплексов приведен на схеме 2: соединения **53•Ln** и **52•Ln** получены взаимодействием пивалата меди ($\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2$) и нитрата лантанида в присутствии NBu_4OH или 2,2'-bpy, соответственно.

Схема 2. Условия получения комплексов **52·Ln** (слева) и **53·Ln** (справа).

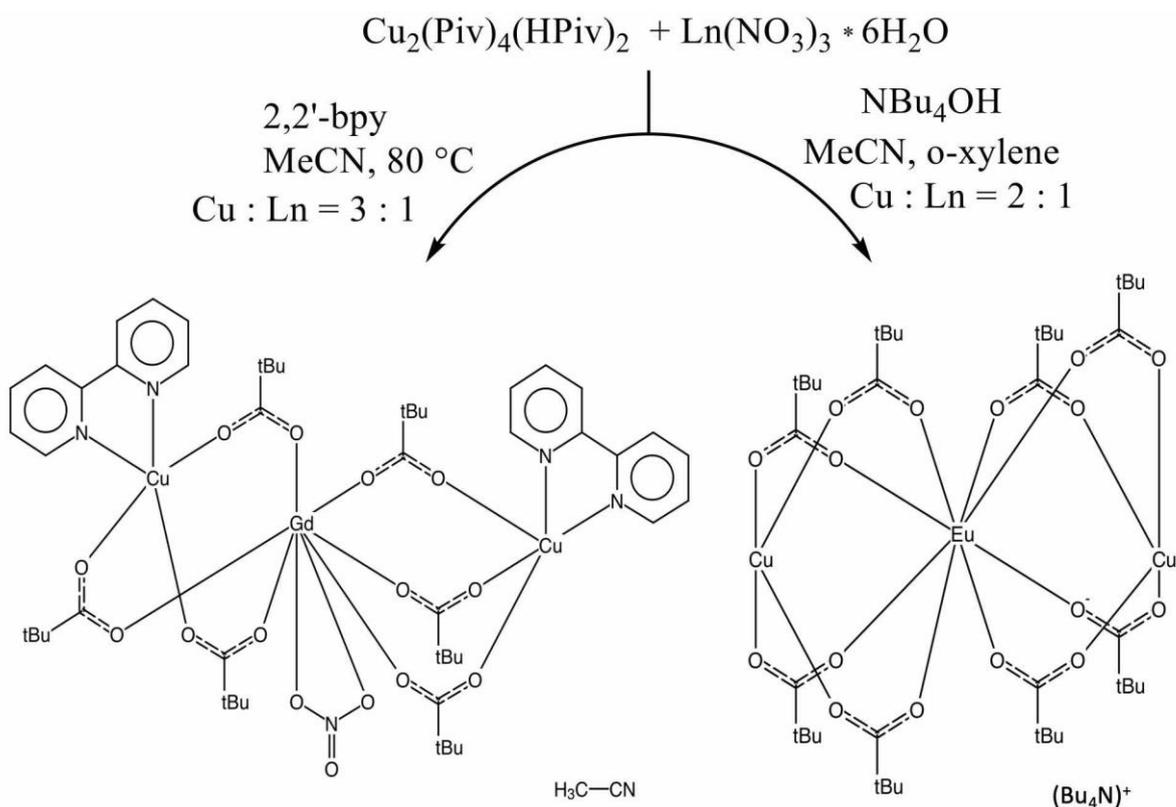


Таблица 3. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в трехъядерных комплексах.

	Ln–O _{OCR}	Cu–O _{OCR}	Cu–N	Ln..Cu
52·Gd [16]	2.306 – 2.356; 2.548 (ONO ₂)	1.921 – 2.014	2.000 – 2.188	3.813
53·Eu [16]	2.332 – 2.422	1.895 – 1.920	-	3.355; 3.360

Комплексы **52·Ln** можно рассматривать как производные вышеописанного биядерного соединения **49·Ln**, поскольку в них биядерный фрагмент {CuLn(Piv)₃(2,2'-bpy)} наращен до трехъядерного симметричным связыванием с атомом лантанида еще одного атома меди(II). Как и в **49·Ln** атомы меди находятся в квадратно-пирамидальном окружении, а КЧ лантанида соответствует 8 и дополняется хелатной координацией NO₃-группы.

Строение соединений **53·Ln** аналогично вышеописанным биядерным комплексам **50·Ln** и **51·Ln**: центральный атом лантанида симметрично связан с каждым атомом меди четырьмя карбоксилатными мостами, при этом окружение атома лантанида близко к антипризме, а окружение меди – плоский квадрат. Анионный фрагмент [Cu₂Ln(Piv)₈]⁻ компенсирован внешнесферным катионом NBu₄⁺.

Для Cu-Gd трехъядерных соединений **52·Gd** и **53·Gd** выполнены магнитные измерения и показано, что в обоих комплексах реализуются ферромагнитные обменные взаимодействия между ионами меди(II) и гадолиния(III): $J(\text{Cu—Gd}) = 0.32 \text{ см}^{-1}$ для **52·Gd**, $J(\text{Cu—Gd}) = 0.23 \text{ см}^{-1}$ для **53·Gd**. Анализ магнитных характеристик и спектров ЭПР комплекса **52·Eu** показал, что парамагнитные ионы меди(II) не взаимодействуют друг с другом, поскольку располагаются на довольно большом расстоянии друг от друга (Cu...Cu 7.443 Å).

1.2.3. Тетраядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы

Тетраядерные соединения представлены двумя типами структур: линейные, в которых атомы металлов поочередно связаны мостиковыми карбоксилатными группами, и ромбические, в которых атомы металлов находятся в вершинах искаженного ромба и связаны по периферии карбоксилатными группами, а треугольные фрагменты центрированы ОН-группами.

В линейных комплексах $[\text{CuLn}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{R}'\text{OH})(\text{phen})]_2$ ($\text{HO}_2\text{CR} = \alpha$ -метилакриловая кислота, phen = 1,10-фенантролин, $\text{R}' = \text{Et}$ для Ln = La (**54·La**, [120]) и Nd (**54·Nd**, [124]), $\text{R}' = \text{H}$ для Ln = Tb (**55·Tb**, [122])) и $[\text{CuDy}(\text{O}_2\text{CR})_5(1,10\text{-phen})]_2$ ($\text{O}_2\text{CR} = \text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, **56·Dy**, [109]) центральные позиции занимают атомы лантанидов, каждый из которых окружен атомами кислорода 6-7 карбоксилатных групп, КЧ равно 8-9 (так же возможна координация нейтральных молекул воды или спирта, например, $[\text{CuLn}(\text{O}_2\text{CR})_5(\text{R}'\text{OH})(\text{phen})]_2$), а терминальные атомы меди связаны с биядерным фрагментом $\{\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}\}$ мостиковыми и хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами. Координационное окружение атомов меди достраивается до квадратной пирамиды за счет хелатной координации присутствующего в растворе phen (схема 3). Из представленной схемы видно, что эти соединения могут быть получены из неорганических солей меди и карбоксилата или оксида лантанида. В первом случае реакция протекает в кислой водной среде с последующим добавлением phen в виде этанольного раствора. Во втором случае взаимодействие реагентов протекает в условиях сольвотермального синтеза (160 °С, 48 ч, H₂O).

Схема 3. Условия получения комплексов **54·Ln**, **55·Tb** (слева) и **56·Ln** (справа).

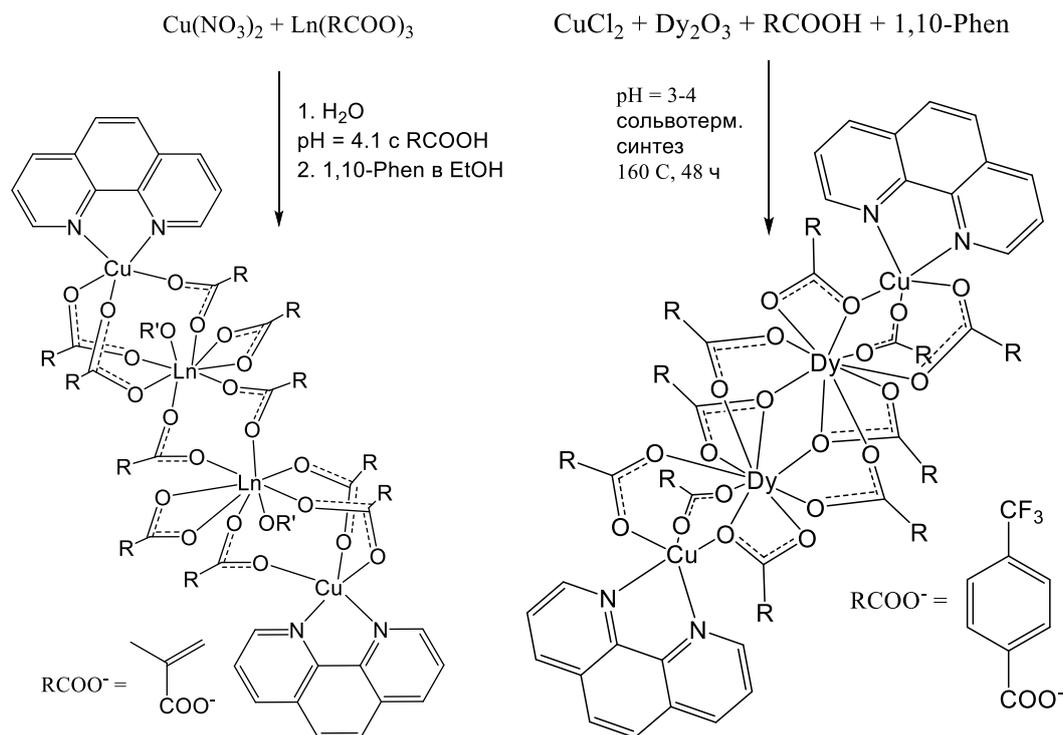


Таблица 4. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в тетрадерных комплексах линейного строения.

	Ln–O	Cu–O _{OCR}	Cu–N	Ln..Cu / Ln..Ln
55·Tb [122]	2.282 – 2.496	1.920 – 2.010	1.998 – 2.224	3.906 / 4.602
54·La [120]	2.430 – 2.617	1.938 – 2.013	2.030 – 2.231	3.999 / 4.469
59·La [27]	2.473 – 2.682	1.936 – 2.245	-	3.802 / 5.683
59·Ce [27]	2.444 – 2.672	1.928 – 2.237	-	3.777 / 5.641
58·Gd [27]	2.315 – 2.416	1.918 – 2.342	-	3.594 / 4.542
58·Sm [27]	2.380 – 2.472	1.943 – 2.384	-	3.656 / 4.603
54·Nd [124]	2.369 – 2.560	1.933 – 2.011	2.032 – 2.228	3.952 / 4.542
60·Dy [108]	2.295 – 2.542	1.923 – 1.928	1.991 – 1.993	4.039 / 4.062
56·Dy [109]	2.296 – 2.592	1.923 – 2.435	2.011 – 2.018	3.893 / 3.914

Так же известны тетрадерные комплексы линейного строения с анионами других кислот – бетаином (bet) и трифенилфосфония пропионатом (tppp). Эти соединения не содержат N-донорных лигандов, а в комплексах $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{tppp})_8(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**57·Ln**, Ln = Eu^{III} , Nd^{III} или Ce^{III} , tppp = $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$) центральные позиции занимают ионы меди, а ионы лантанидов находятся в периферии, образуя металлоостов Ln..Cu..Cu..Ln (рис. 10). Соединения **57·Ln** получали реакцией соответствующих нитратов металлов с tpppH в воде в присутствии NaClO_4 при $\text{pH} = 4$ [127]. Аналогично получали соединения с бетаином. Варьируя соотношение реагентов авторам удалось получить два различных комплекса

$[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{bet})_{10}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**58·Ln**, Ln = La^{III} , Ce^{III} или Gd^{III} ; bet = бетаин и $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{bet})_{12}(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4)_8$ (**59·Ln**, Ln = Gd^{III} или Sm^{III}) [27]. По данным магнетохимических измерений в соединениях **58·La** ($C = 0.946 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и $\theta = -5.29 \text{ K}$), **58·Gd** ($C = 16.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и $\theta = -0.388 \text{ K}$) и **59·Gd** (магнетохимические свойства идентичны **58·Gd**) наблюдаются очень слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа.

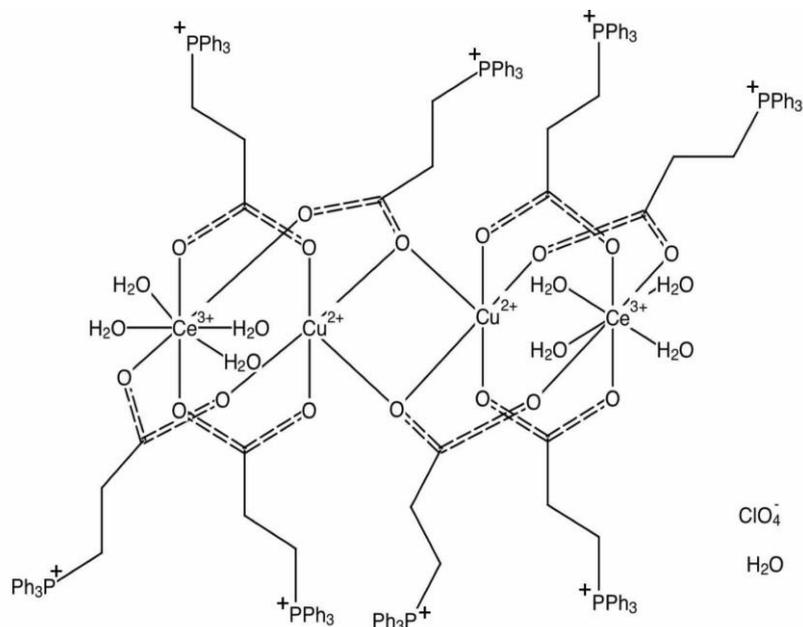


Рисунок 10. Структура соединения **57·Ce**.

Таблица 5. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в тетраядерных комплексах **57·Ln**.

	Ln-O	Cu-O _{OCR}	Ln..Cu / Cu..Cu
57·Eu [127]	2.307 – 2.426	1.929 – 2.260	3.526 / 3.323
57·Nd [127]	2.344 – 2.482	1.929 – 2.262	3.557 / 3.321
57·Ce [127]	2.435 – 2.562	1.966 – 2.325	3.687 / 3.385

Известно еще одно тетраядерное соединение **56·Dy** [109], для которого показано наличие обменных взаимодействий между ионами гетерометаллов ферромагнитного типа. Исследования магнитных свойств в переменном поле (даже в нулевом поле) выявило наличие вне-фазовых сигналов с максимумами около 1.8 К, что свидетельствует о проявлении этим соединением свойств мономолекулярного магнита (SMM). Аналогичное строение имеет соединение $[\text{Cu}_2\text{Dy}_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}(2,2'\text{-bpy})_2]$ (**60·Dy**) [108], в котором в качестве карбоксилат-аниона выступает 3,5-бис(трифторметил)бензоат, а в качестве хелатирующего N-донорного лиганда – 2,2'-бипиридил. Авторы статьи [108] не привели подробного описания получения данного соединения, но имеющееся краткое описание указывает на

использование подхода, аналогичного примененному при синтезе **56•Dy** [109]. В соединении **60•Dy** наблюдается рост магнитного момента при понижении температуры, что указывает на наличие в соединении обменных взаимодействий ферромагнитного типа. Исследования в переменном магнитном поле указывают на медленную магнитную релаксацию соединения, максимумы χ' и χ'' предположительно могут наблюдаться ниже 1.8 К, поэтому расчет энергетического барьера (U_{eff}) и времени релаксации (τ_0) не представлялся возможным.

Известен способ стабилизации линейного тетраядерного фрагмента за счет использования дикарбоновой кислоты. В работе [56] было показано, что введение аниона 1,1-циклогександиуксусной кислоты (Chda^{2-}) в реакционную смесь, состоящую из $[\text{Cu}_2(\text{Piv})_4(\text{HPiv})_2]$, $[\text{Ln}_2(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_7]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$) и 2,2'-bpy, приводит к образованию тетраядерных комплексов состава $[\text{Ln}_2\text{Cu}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{Chda})_2(\text{Piv})_6]$ (**61•Ln**, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). Магнетохимические исследования комплекса **61•Gd** показали, что между гетерометаллами реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия ($J_{\text{CuGd}} = -0.25 \text{ см}^{-1}$).

Тетраядерные структуры с ромбическим строением металлоостова представлены серией соединений $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\mu^3\text{-OH})_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}][^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2$ (**62•Ln**: $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ и Er , рис. 11, табл. 247) [86], которые получены в результате стехиометрической реакции пивалатов соответствующих металлов и $^i\text{Pr}_2\text{NH}$. По результатам магнетохимических исследований комплекса **62•Gd** было показано, что между центральными ионами меди(II) реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия ($J = -178 \text{ см}^{-1}$), а обмены между ионами гетерометаллов имеют ферромагнитный характер ($J = 13 \text{ см}^{-1}$), что на два порядка больше вышеописанных линейных комплексов. Повышение эффективности обменного канала между ионами гетерометаллов, скорее всего обусловлено тем, что обмен совершается в основном через ОН-группу, а не через более «длинную» карбоксилатную.

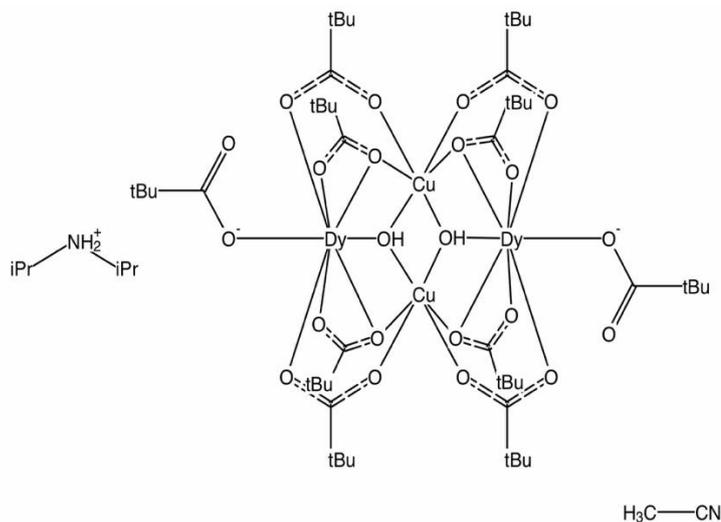


Рисунок 11. Структура соединения **62•Dy**.

Таблица 6. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в тетрадерных комплексах ромбического строения.

	Ln-O	Cu-O _{OCR} / Cu-O _{H2}	Ln..Cu / Cu..Cu
62·Dy [86]	2.244 – 2.477	1.945 – 2.420 / 1.978	3.480; 3.525 / 3.048
62·Gd [86]	2.340 – 2.574	1.929 – 1.932 / 1.975; 1.987	3.526; 3.531 / 3.060

1.2.4. Пентаядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы

Известные пентаядерные комплексы представляют собой комбинацию из двух тетракарбоксилатносвязанных биядерных фрагментов $\{\text{CuLn}(\text{RCO}_2)_4\}$, связанных карбоксилатным мостиком с моноядерным фрагментом $\{\text{Cu}(\text{RCO}_2)_2\}$. Связывание с моноядерным медным фрагментом возможно, как через ион лантанида, как в случае соединений $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ClCH}_2\text{-CO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**65·Gd**, **63·Ln**, Ln = Gd, Dy, Ho, Nd, Yb [28, 29, 41, 111, 115] и Nd, Sm, Pr [115]), так и через ион меди(II), как в случае комплекса $[\text{Cu}_3\text{Nd}_2(\text{pyb})_{10}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_8][\text{ClO}_4]_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**64·Nd**, pyb = пиридиinium-1-ацетат) [130]. Эти соединения были получены по следующей схеме:

Схема 4. Схема получения и строение соединений **63·Ln** (сверху) и **64·Nd** (снизу).

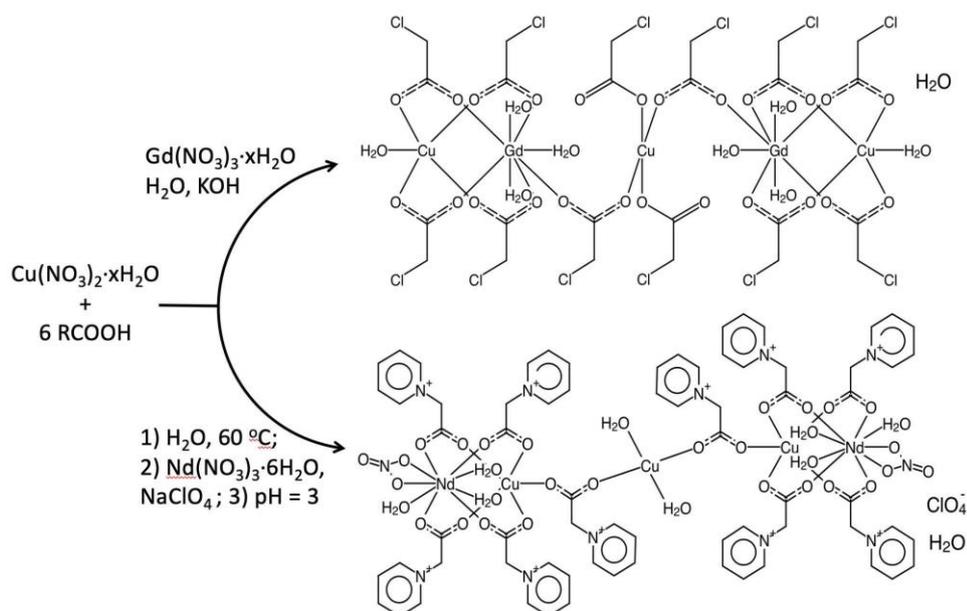


Таблица 7. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в пентаядерных комплексах.

	Ln–O	Cu–O _{OCR} / Cu–O _{H2}	Ln..Cu / Cu..Cu
64·Nd [130]	2.393 – 2.637	1.946 / 2.154	3.649 / 3.837
63·Yb [115]	2.269 – 2.388	1.936 – 1.984 / 2.193	3.505; 4.620; 5.797
65·Gd [28]	2.324 – 2.451	1.956 – 1.978 / 2.201	3.563; 4.661
63·Dy [115]	2.297 – 2.405	1.950 – 1.986 / 2.175	3.534; 4.621
63·Ho [115]	2.315 – 2.416	1.961 – 1.995 / 2.204	3.558; 4.666
63·Nd [115]	2.365 – 2.488	1.954 – 1.990 / 2.185	3.600; 4.654

Следует отметить, что различие в условиях образования соединений **64·Nd** ($\{\text{Nd}_3\text{Cu}_2\}$) и **50·Nd** ($\{\text{NdCu}\}$) состоит лишь в различной кислотности реакционной среды (рН = 3.0 для **64·Nd** и рН = 2.5 для **50·Nd**) [130].

Для соединений $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ClCH}_2\text{-CO}_2)_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**63·Ln**, Ln = Nd, Sm, Pr) проведены исследования магнитных свойств методом ЭПР и на основании анализа полученных данных предположено, что между ионами меди(II) и неодима(III) в димерном фрагменте $\{\text{Cu}(\text{ClCH}_2\text{-CO}_2)_4\text{Nd}\}$ реализуются ферромагнитные обменные взаимодействия, $J = 15(5) \text{ см}^{-1}$.

1.2.2. Полимерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы

Как видно из представленных выше данных структурным элементом всех комплексов является биядерный фрагмент $\{\text{CuLn}(\text{O}_2\text{CR})_3\}$, который, судя по всему, генерируется в реакционной смеси, димеризуется и стабилизируется за счет присутствия хелатирующих лигандов (2,2'-bpy или 1,10-phen). В пользу предположения о применимости такого биядерного фрагмента в качестве строительного блока говорит тот факт, что были получены и структурно охарактеризованы 1D координационные полимеры состава $[\text{LnCu}(\text{RCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{RCO}_2)_n$ (**66·Ln**: Ln = La, Ce, Eu, Gd; HO_2CR = α -метилакриловая кислота) [24] и $[\text{GdCu}(\text{RCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{NO}_3)_n$ (**67·Gd**; HO_2CR = α -метилакриловая кислота, рис. 12а) [126]. Так же известен 1D полимер $[\text{CuLn}_2(\text{O}_2\text{CCl}_3)_8(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**68·Ln**: Ln = Nd, Gd, Sm, рис. 12б), в котором элементарным звеном является трехъядерный фрагмент $\{\text{CuLn}_2\}$ [72, 75]. Стоит отметить еще одну серию 1D полимеров $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CR})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, (**69·Ln**: Ln = Gd, Er [18] и Ho [90], HO_2CR = *транс*-2-бутеновая к-та, рис. 12в), в которых чередуются биядерные фрагменты $\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\}$ и $\{\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_4\}$. Основные длины связей и межатомные расстояния для **66·Ln**, **67·Gd**, **68·Nd** и **69·Ho** приведены в таблице 8.

Соединение **67·Gd** получено из водной реакционной среды, в которой имеется недостаток карбоксилат-анионов и избыток нитратных групп ($\text{Gd}(\text{RCO}_2)_3 + 6 \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), соединения **66·Ln** получены из подкисленной карбоновой кислотой (pH = 4.1) водной среды, в которой присутствуют нитрат-ионы ($\text{Gd}(\text{RCO}_2)_3 + 6 \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). Соединения **69·Ho** и **70·Ln** получены в схожих реакциях $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$ или Ln_2O_3 , соответственно, с ацетатом меди(II) и *транс*-2-бутеновой кислотой в водном растворе (Ln : Cu : $\text{RCO}_2\text{H} = 1 : 1 : 5$; pH = 5).

По данным магнетохимических измерений в соединениях **66·Ln** (Ln = La, Ce, Eu) [24] и **68·Sm** [75] наблюдается монотонное снижение магнитного момента при понижении температуры, что связано с наличием в этих соединениях обменных взаимодействий антиферромагнитного типа, спин-орбитальными взаимодействиями (для Eu(III) и Sm(III)) и/или эффектами кристаллического поля. В то же время соединения **66·Gd**, **70·Gd**, **67·Gd** [126] характеризуется наличием обменных взаимодействий как антиферро, так и ферромагнитного типа, расчеты параметров спин-спиновых обменов для **66·Gd** соответствуют $J_{\text{Cu-Gd}} = 2.62 \text{ см}^{-1}$ [24], для **70·Gd** - $J_{\text{Cu-Cu}} = -338 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Cu-Gd}} = 13.0 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Gd-Gd}} = 0.25 \text{ см}^{-1}$ [18].

Таблица 8. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в комплексных соединениях полимерного строения.

	Ln–O	Cu–O _{OCR} / Cu–O _{H2}	Ln..Cu / Ln..Ln // Cu..Cu
66·Ce [24]	2.415 – 2.572	1.944 – 1.973	3.883 – 3.885
66·Eu [24]	2.336 – 2.500	1.931 – 1.967	3.831 – 3.832
66·La [24]	2.439 – 2.597	1.942 – 1.974	3.906 – 3.907
66·Gd [24]	2.339 – 2.505	1.934 – 1.967	3.830 – 3.831
67·Gd [126]	2.299 – 2.460	1.899 – 1.978	3.764 – 3.792
68·Nd [72]	2.342 – 2.686	1.949 – 1.964 / 2.400	4.154; 4.173 / 4.380
69·Ho [90]	2.316 – 2.788	1.938 – 2.215	4.488; 4.508 / 4.206 // 2.671
70·Gd [18]	2.350 – 2.723	1.928 – 2.230	4.496; 4.517 / 4.203 // 2.644
70·Er [18]	2.300 – 2.827	1.931 – 2.222	4.486; 4.504 / 4.213 // 2.640

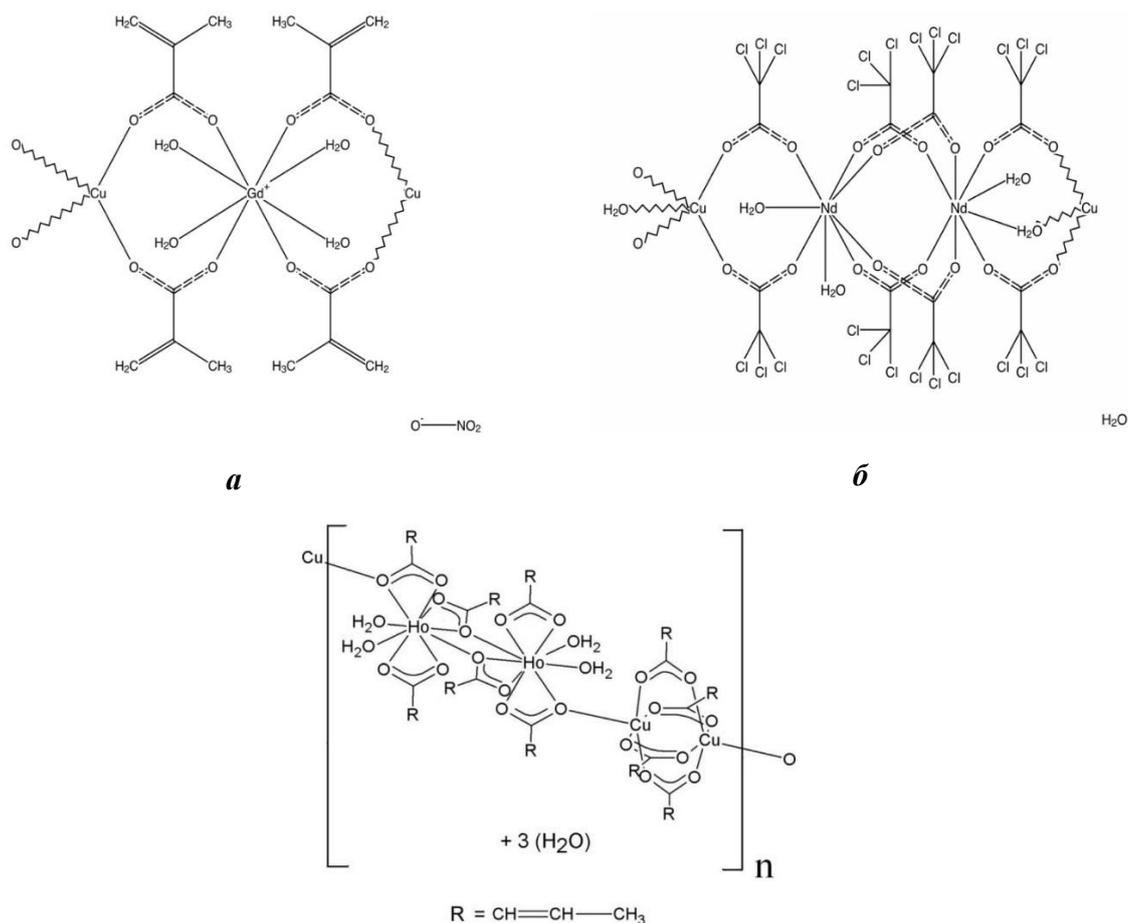


Рисунок 12. Схематическое строение соединений **67·Gd** (а), **68·Nd** (б) и **69·Ho** (в).

1.2.5. Полиядерные карбоксилатные Cu-Ln комплексы

В образовании медь-лантанидных комплексов высокой ядерности (шести и более) со сложным строением немалую связующую роль играют присутствующие в реакционной среде лиганды. Такую роль могут выполнять как сложные органические полидентатные лиганды, карбоксилат-анионы с их богатыми координационными возможностями, так и простые неорганические ионы, такие как OH⁻, NO₃⁻, CO₃⁻, ClO₄⁻ и др. Так, например, ионы CO₃⁻ способны к большому количеству различных типов координации, связывая до 9 атомов металла [25].

Соединения [Cu₄Ln₈(OH)₆(NO₃)₂(O₂CCH₂Bu^t)₁₆(pdm)₄] (**71·Ln**, Ln = Gd, Tb, Dy, La; pdmH₂ = пиридин-2,6-диметанол) [45], [Gd₆Cu₃(OH)(pdm)₃(O₂CtBu)₉(CO₃)₄(MeOH)₃] (**72·Gd**) [63] и [Cu₁₅Gd₇(OH)₆(CO₃)₄(O₂CPh)₁₉(pdm)₉(pdmH₂)₃(H₂O)₂] (**73·Gd**) [44] были получены в схожих условиях (см. схему 5). Карбонат анион генерируется из CO₂, который поступает в систему из атмосферы в процессе медленной кристаллизации (в случае соединений **71·Ln** и **73·Gd**) или при продувке раствора потоком углекислого газа в течение

1 минуты (соединение **72·Gd**). Соединения **71·Ln** не содержат дианион CO_3^{2-} , однако содержат две пентадентатные $\mu_5\text{-NO}_3$ группы, связывающие 4 иона лантанидов и один ион меди. Аналогичную координационную функцию выполняют в соединениях **72·Gd** и **73·Gd** $\mu_5\text{-CO}_3$ -дианионы. Таким образом, сложный металлоостов этих соединений связан карбоксилатными, гидроксо- и карбонат- (или нитратными) группами, а объемные молекулы pdm ограничивают увеличение ядерности комплекса или его полимеризацию.

По данным магнетохимических исследований в соединении **71·La** между ионами меди(II) преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, а в **71·Tb** и **71·Dy** магнитное поведение обусловлено обменными взаимодействиями антиферромагнитного типа и/или эффектами кристаллического поля. [45] Исследования в переменном магнитном поле показали, что соединение **71·Dy** является молекулярным магнетиком при температуре ниже ~ 5 К с низким значением барьера перемагничивания ($\Delta E_{\text{eff}}/k_B = 7.9$ К) и временем релаксации $\tau_0 = 4.9 \cdot 10^{-7}$ с. Авторы полагают, что проявление такого магнитного эффекта обусловлено природой Крамерсова иона Dy(III), обладающего высокой магнитной анизотропией. Для **71·Tb** подобных магнитных эффектов не наблюдалось. [45]

В соединении **72·Gd**, в состав которого входят изотропные ионы металлов, исходя из характера поведения кривой $\chi T(T)$ было предположено, что между ионами металлов реализуются обменные взаимодействия ферромагнитного типа. Авторы, принимая во внимание величину $J_{\text{Cu-Cu}} = 0.87$ см⁻¹ (эта величина взята из расчета параметров магнитного обмена для аналога $\{\text{Cu}_3\text{Y}_6\}$), рассчитали параметры обменных взаимодействий между ионами меди(II) и гадолиния(III), $J_{\text{Cu-Gd}} = 0.4$ см⁻¹. Расчеты магнитного изменения энтропии указывают, что соединение **72·Gd** является одним из лучших магнитных хладогентов, содержащих ионы Gd^{III} и Cu^{II} (максимум $-\Delta S_m = 34.5$ Дж кг⁻¹К⁻¹ при $T = 2.1$ К и приложенном поле $\Delta B = 7$ Т).

Характер поведения магнитной восприимчивости комплекса **73·Gd** указывает на наличие конкурирующих антиферро- и ферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. Авторы полагают, что все обменные взаимодействия Cu-Gd ферромагнитны, а между различными парами ионов меди(II) присутствуют взаимодействия обоих типов. Соединение **73·Gd** проявляет свойства низкотемпературного магнитного хладогента (максимум $-\Delta S_m = 22.2$ Дж Кг⁻¹К⁻¹ при $T = 2.5$ К и приложенном поле $\Delta B = 7$ Т).

Схема 5. Схема получения и кристаллические структуры соединений **71·Gd (a)**, **72·Gd (б)** и **73·Gd (в)**.

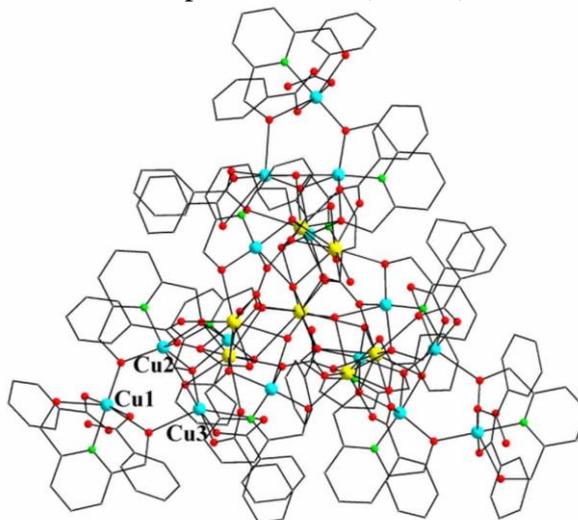
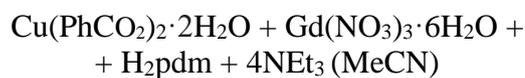
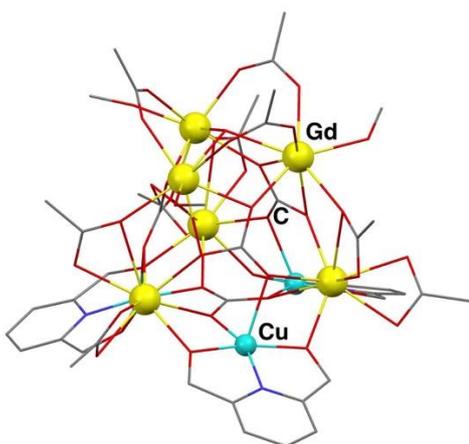
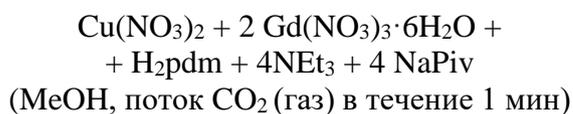
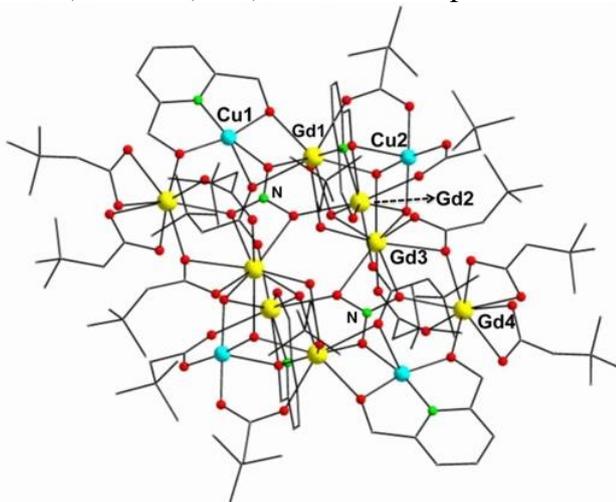
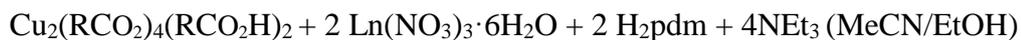


Таблица 9. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в комплексах **71·Gd**, **72·Gd**, **73·Gd**.

	Ln–O	Cu–O _{OCR}	Cu–N / Ln–N	Ln..Cu / Ln..Ln // Ln..Ln
73·Gd [44]	2.282 – 2.613	1.902 – 2.451	1.885 – 2.011	3.263 – 3.681 / 4.048 – 4.223 // 3.211 – 3.994
72·Gd [63]	2.303 – 2.601	1.944 – 2.340	1.901	3.466, 3.515 / 3.946, 4.160 // 4.951
71·Gd [45]	2.268 – 2.534	1.905 – 2.344	1.898 / 2.525	3.285 – 3.872 / 3.780 – 4.586

Результаты работ [26, 37, 60, 128, 129] показывают, что в некоторых случаях образование определенного устойчивого полиядерного металлоостова воспроизводится не только при варьировании объема и природы заместителя в карбоксилат-анионах, но и при замене неорганических анионов на совершенно неожиданные на первый взгляд аналоги. Соединения $[\text{Cu}_{12}\text{Nd}_6(\text{OH})_{24}(\text{bet})_{16}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{NO}_3)[\text{PF}_6]_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**74**) [129], $[\text{Cu}_{12}\text{Nd}_6(\text{OH})_{24}(\text{O}_2\text{CCCl}_3)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{ClO}_4)][(\text{O}_2\text{CCCl}_3)_5] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (**75**) [37] и $[\text{Cu}_{12}\text{La}_6(\text{OH})_{24}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{ClO}_4)][(\text{NO}_3)_4(\text{OH})] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**76**) [37] имеют схожий октадекаядерный металлоостов, представляющий собой квадратную бипирамиду, в вершинах которой расположены ионы лантанидов(III), а в центре каждой грани расположено по иону меди(II). Ионы металлов связаны между собой 12 карбоксилатными и 24 гидроксо-мостиками, а также в центральной полости у данных структур расположен один NO_3^- анион (в соединении **74**) или один ClO_4^- анион (в соединениях **75** и **76**), который атомами кислорода координированы к близлежащим ионам меди(II) (рис. 13). Конкуренцию за центральную позицию можно проследить на примере комплекса **76**. Нитрат анионы присутствуют в реакционной смеси и в виде внешнесферного противоиона, но в полость комплекса входит перхлорат анион, который образует 12 координационных связей с ионами меди(II) (против 10 связей для NO_3). Периферические ионы лантанидов достраивают свое координационное окружение терминальными карбоксилатными лигандами, молекулами воды или хелатно координированными нитратными группами.

В работе [129] отмечается тот факт, что для таких систем с анионами бетаина кислотность/основность реакционной среды оказывает большее влияние на состав и строение образующихся продуктов, чем соотношение металлов в исходных реагентах. Так, например, варьирование соотношением металлов $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{Ln}^{\text{III}}$ в реакции в диапазоне от 1 : 1 до 1 : 4 может приводить к образованию как тетраядерных соединений $\{\text{Cu}_2\text{Ln}_2\}$ (**59·Ln**, состав см. выше) при $\text{pH} \sim 3.5$, так и октадекаядерных $\{\text{Cu}_{12}\text{Nd}_6\}$ (**74·Nd**, состав см. выше) при $\text{pH} \sim 6$ [129], при этом наилучшие выходы наблюдаются при соотношениях металлов 1 : 1 для **59·Ln** (выход 60-80%) и 1 : 3 для **74·Nd** (выход 50%).

Влияние кислотности реакционной системы на строение формирующихся полиядерных Cu-Ln соединений также продемонстрировано в работе [60], в которой описано получение из тетразол-1-уксусной кислоты, нитрата лантанида(III) и хлорида меди(II) (2:1:1, мол) в щелочной (KOH) водной среде биядерных комплексов $\{\text{CuLn}\}$ (**51·Ln**, Ln = Gd, Nd, состав см. выше) при $\text{pH} = 3.5$ и более сложных соединений $[\{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\}_2\{\text{Cu}_{12}\text{Ln}_6(\mu_3\text{-OH})_{24}(\text{Cl})_{0.5}(\text{NO}_3)_{0.5}(\text{tza})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}\}] \cdot (\text{NO}_3)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**77·Ln**, Ln = Gd, Nd; tza= тетразол-1-ацетат) при $\text{pH} = 6.6$. Соединения **77·Ln** представляют собой 2D-

координационные полимеры, в которых 18-ядерные октаэдрические фрагменты $\{Cu_{12}Ln_6\}$ связаны между собой биядерными $\{Cu_2O_2\}$ (рис. 14), формируя слоистую структуру.

Соединения $[Cu_{12}Ln_6(OH)_{24}(H_2O)_x(L)_{12}(ClO_4)](ClO_4)_{17} \cdot nH_2O$ (**78·Ln**: $x=18$, Ln = Nd, Gd, L = пиридинбетаин [26]; **79·Ln**: $x=16$, Ln = Gd и Sm, L = 3-пиридинпропионат [29]), и $[Cu_{12}Ln_6(OH)_{24}(C_5H_5NCH_2CO_2)_{12}(H_2O)_{18}(NO_3)](PF_6)_{10}(NO_3)_7 \cdot 12H_2O$ (**80·Ln**, Ln = Sm, Gd, $C_5H_5NCH_2CO_2$ = пиридинацетат [128]) получены в водной среде из соответствующих нитратов металлов и кислот прибавлением $NaClO_4$ ($pH = 3.5$, NaOH) или KPF_6 ($pH = 5.4$, KOH), соответственно.

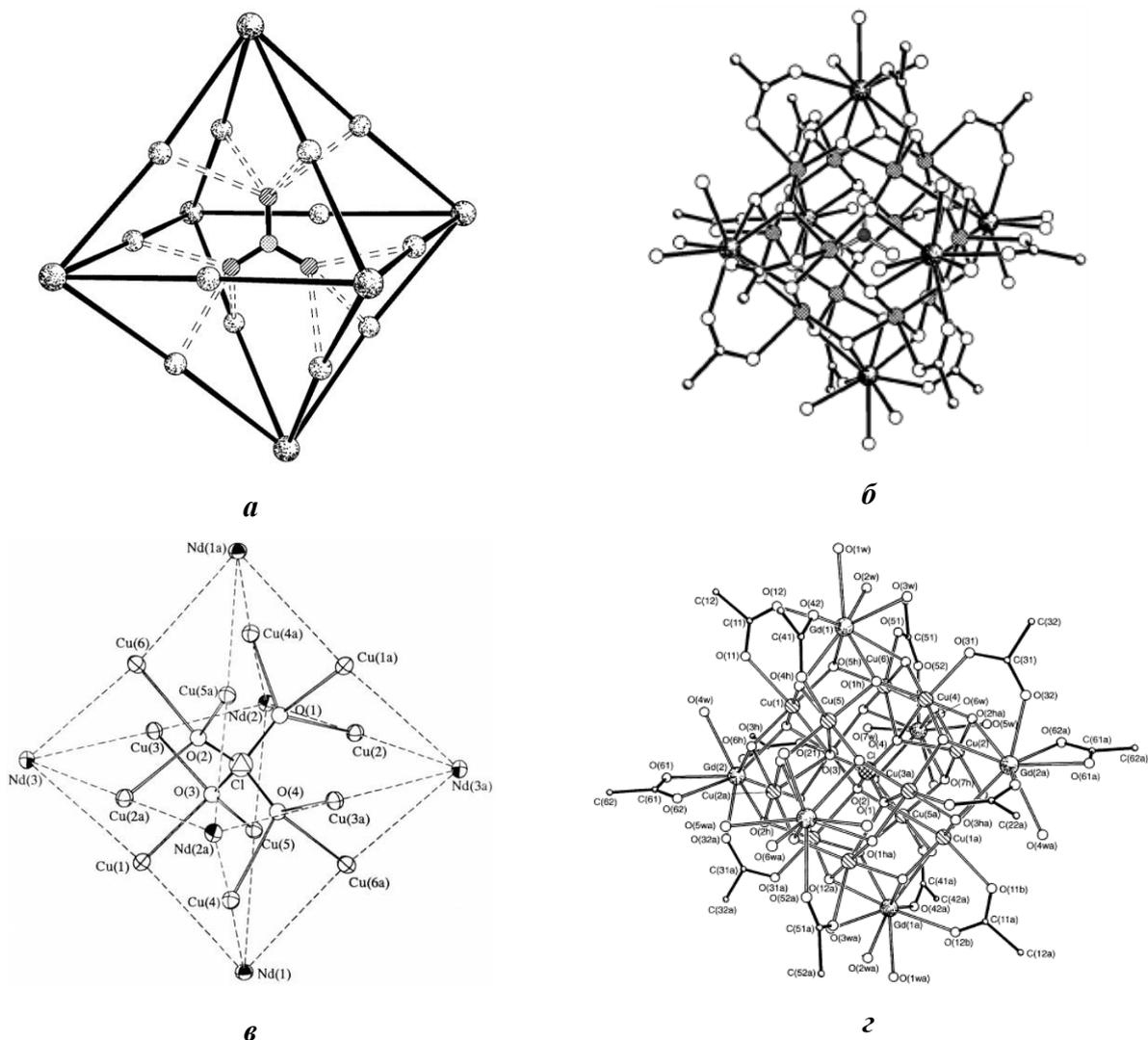


Рисунок 13. Металлоостов $\{Cu_{12}Nd_6\}$ соединений **74·Nd** (а) и **75·Nd** (в). Фрагмент кристаллической структуры соединений **80·Sm** (б) и **79·Gd** (г). Заместители в карбоксилатных группах, сольватные молекулы и атомы водорода не показаны. Приведены изображения из работ [29, 37, 128, 129], с изменениями.

Для 18-ядерных комплексов с октаэдрическим металлоостовом были исследованы магнитные свойства, но сложность строения и большое количество независимых парамагнитных центров усложняют этих интерпретацию данных. Можно отметить, что в

соединениях **76·La**, **75·Nd**, **80·Gd** [26, 37, 128], **77·Gd** и **77·Nd** [60] преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, что основано на анализе поведения температурных зависимостей $\chi T(T)$ и расчетов параметров Вейсса.

Таблица 10. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в комплексах **74·Nd**, **80·Sm**, **77·Gd**, **75·Nd**, **78·Nd**, **79·Gd**.

	Ln–O	Cu–O _{OCR}	Ln..Cu / Ln..Ln // Cu..Cu
74·Nd [129]	2.42 – 2.54 (Nd–OH [–])	1.94 – 2.02 (Cu–OH [–])	3.48 – 3.62 (Ln..Cu)
	2.42 – 2.52 (Nd–O ₂ CR–μ)	2.22 – 2.38 (Cu–O ₂ CR–μ)	7.06 – 7.17 (Ln..Ln)
	2.430, 2.476 (Nd–O ₂ CR _{моноден})	2.45 – 2.98 (Cu–ONO ₂ [–] –μ ₉)	3.38 – 3.46 (Cu..Cu)
	2.511 – 2.524 (Nd–OH ₂)		
	2.516, 2.587 (Nd–ONO ₂ [–] хел)		
80·Sm [128]	2.438 – 2.512 (Sm–OH [–])	1.949 – 2.004 (Cu–OH [–])	3.48 – 3.57 (Ln..Cu)
	2.383 – 2.472 (Sm–O ₂ CR–μ)	2.263 – 2.357 (Cu–O ₂ CR–μ)	7.02 – 7.07 (Ln..Ln)
	2.440 – 2.592 (Sm–OH ₂)	2.45 – 2.70 (Cu–ONO ₂ [–] –μ ₉)	3.36 – 3.48 (Cu..Cu)
77·Gd [60]	2.462 – 2.475 (Gd–OH [–])	1.944 – 1.992 (Cu–OH [–])	3.489 – 3.535 (Ln..Cu)
	2.384 – 2.427 (Gd–O ₂ CR–μ)	2.317 – 2.373 (Cu–O ₂ CR–μ)	7.02 (Ln..Ln) 3.307 – 3.407 (Cu..Cu)
75·Nd [37]	2.475 – 2.551 (Nd–OH [–])	1.946 – 1.995 (Cu–OH [–])	3.522 – 3.620 (Ln..Cu)
	2.447 – 2.519 (Nd–O ₂ CR–μ)	2.272 – 2.433 (Cu–O ₂ CR–μ)	7.072 – 7.149 (Ln..Ln)
	2.488 – 2.545 (Nd–OH ₂)	2.23 – 2.44 (Cu–OCIO ₃ [–] –μ ₁₂)	3.334 – 3.432 (Cu..Cu)
78·Nd [26]	2.445 – 2.552 (Nd–OH [–])	1.939 – 1.983 (Cu–OH [–])	3.500 – 3.597 (Ln..Cu)
	2.412 – 2.444 (Nd–O ₂ CR–μ)	2.324 – 2.355 (Cu–O ₂ CR–μ)	7.079 – 7.108 (Ln..Ln)
	2.503 – 2.555 (Nd–OH ₂)	2.141 – 2.576 (Cu–OCIO ₃ [–] –μ ₁₂)	3.325 – 3.466 (Cu..Cu)
79·Gd [29]	2.407 – 2.518 (Gd–OH [–])	1.942 – 2.007 (Cu–OH [–])	3.461 – 3.572 (Ln..Cu)
	2.380 – 2.435 (Gd–O ₂ CR–μ)	2.246 – 2.337 (Cu–O ₂ CR–μ)	6.983 – 7.033 (Ln..Ln)
	2.488; 2.513 (Gd–O ₂ CR _{хелат})	2.263 – 2.420 (Cu–OCIO ₃ [–] –μ ₁₂)	3.336 – 3.458 (Cu..Cu)
	2.481 – 2.556 (Gd–OH ₂)		

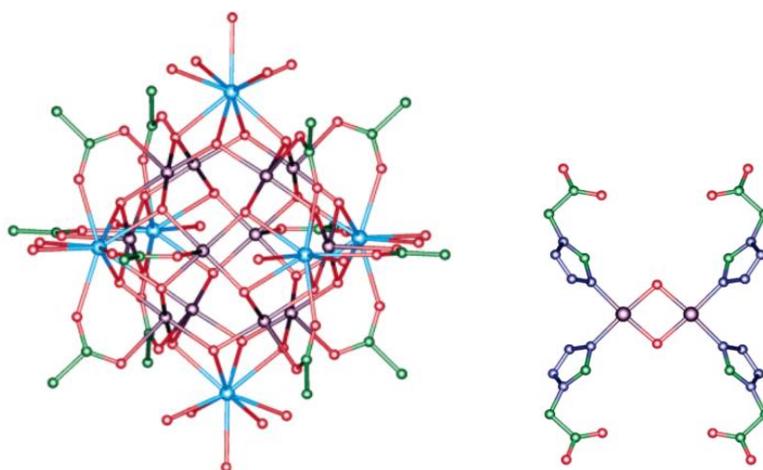


Рисунок 14. Фрагмент кристаллической структуры **77·Gd**. Тетразольные заместители в карбоксилатных группах, сольватные молекулы, атомы водорода и NO₃-группа не показаны. Приведено изображение из работы [60], с изменениями.

Авторам работы [76] удалось синтезировать необычные 60-ядерные комплексы циклического строения $[\text{Ln}_{24}\text{Cu}_{36}(\text{OH})_{72}(\text{NO}_3)_6(\text{O}_2\text{CPh})_{60}(\text{MeOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n](\text{NO}_3)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{MeOH} \cdot z\text{MeCN}$ (**81·Ln**, Ln = Dy, m = 14, n = 0, x = 43, y = 12, z = 12; Ln = Gd, m = 6, n = 12, x = 39, y = 8, z = 18). Соединения **81·Ln** получены в реакции нитратов соответствующих металлов (Cu^{II} , Ln^{III}) с бензойной кислотой и триэтиламино (в молярном соотношении 6 : 4 : 5 : 9) в среде MeCN/MeOH.

Остов циклического комплекса **81·Ln** состоит из двух видов блоков: известных кубаноподобных фрагментов $[\text{Dy}_4(\text{OH})_4]$ и фрагментов $[\text{Cu}_6(\text{OH})_8(\text{NO}_3)]$ в форме ванны, которые можно представить в качестве вершины и стороны шестиугольника, соответственно (рис. 15,16).

Таблица 11. Основные длины связей и межатомные расстояния (Å) в комплексах **81·Ln**.

	Ln–O	Cu–O _{OCR}	Ln..Cu / Ln..Ln // Cu..Cu
81·Dy [76]	2.295 – 2.492 (Dy–OH [−])	1.893 – 1.988 (Cu–OH [−])	3.003 – 3.414 /
	2.271 – 2.386 (Dy–O ₂ CR–μ)	1.897 – 1.982 (Cu–O ₂ CR–μ)	3.710 – 3.861 //
	2.410 – 2.568 (Dy–O ₂ CR _{монод})	2.2607 – 2.498 (Cu–ONO ₂ [−])	2.977 – 3.450

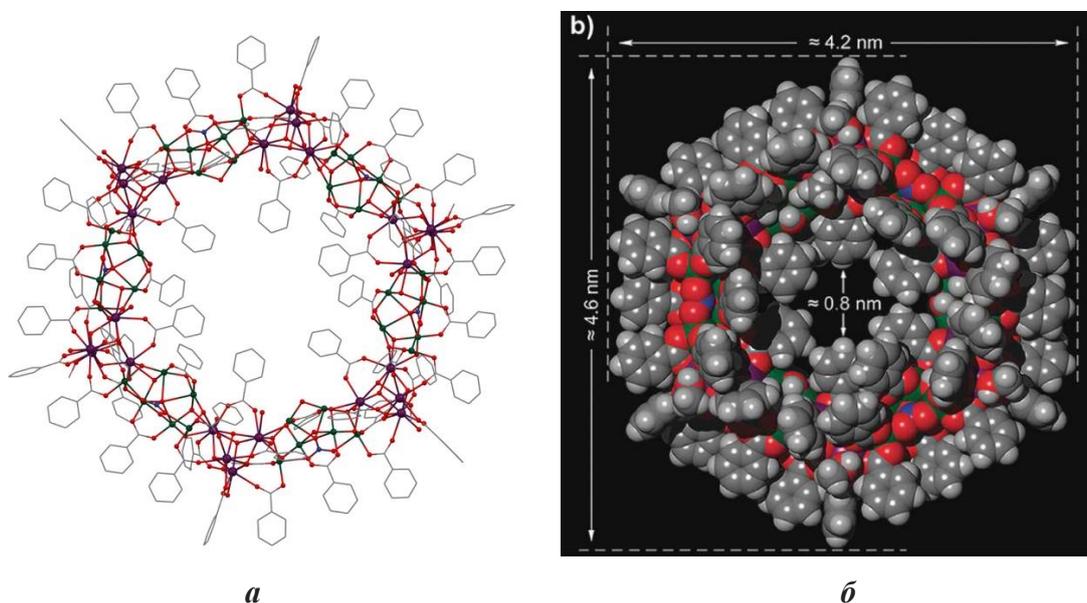


Рисунок 15. Структура соединения **81·Dy**. (а) Полная структура кольца $\{\text{Dy}_{24}\text{Cu}_{36}\}$ (атомы водорода не показаны). (б) Структура, показывающая объем, занимаемый атомами металлоостова, а также размер молекулы и имеющейся в ней полости (вид перпендикулярно плоскости кольца, цвета: Dy фиолетовый, Cu зеленый, O красный, N голубой, C серый, H светло-серый). Приведены изображения из работы [76], с изменениями.

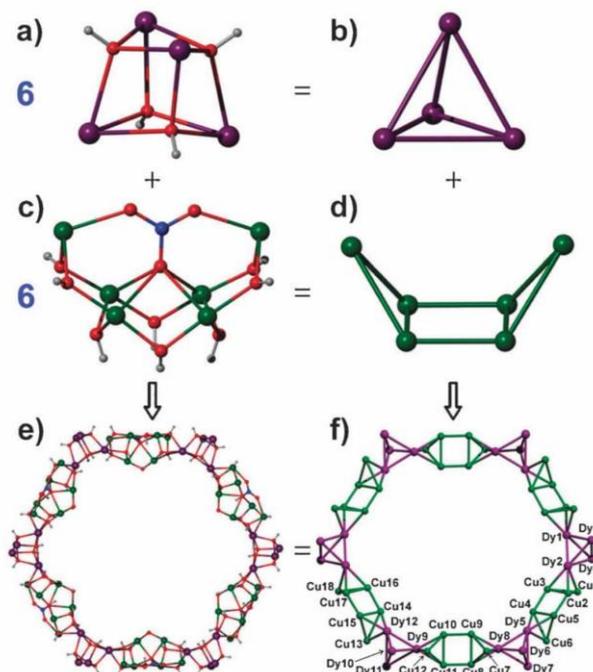


Рисунок 16. Структура соединения **81·Dy**. Строение кубаноподобных $[Dy_4(OH)_4]$ (a, b) и лодкоподобных $[Cu_6(OH)_8(NO_3)]$ (c, d) блоков, из которых сконструирован полный металлоостов $[Dy^{III}_{24}Cu^{II}_{36}(\mu_3-OH)_{60}(\mu-OH)_{12}(\mu_6-NO_3)_6]^{66+}$ (e, f). Приведены изображения из работы [76], с изменениями.

Характер поведения кривой $\chi T(T)$ комплекса **81·Gd** указывает на преобладание обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами металлов. Соединение **81·Gd** проявляет свойства магнитного хладагента (максимум $-\Delta S_m = 21$ Дж Кг $^{-1}$ К $^{-1}$ при $T = 2.1$ К и приложенном поле $\Delta B = 7$ Т) [76]. Измерения в переменном магнитном поле для **81·Dy** выявили частотно-зависимые сигналы χ'' при температуре ниже 4 К, указывающие на возникновение медленной магнитной релаксации [76], что является результатом вклада магнитной анизотропии ионов диспрозия(III).

1.3. Выводы по результатам литературного обзора

На основании представленных литературных данных можно заключить следующее. Большинство опубликованных Zn-Ln и Cd-Ln гетерометаллических карбоксилатных соединений были получены в реакциях неорганических солей соответствующих металлов в присутствии анионов ароматических карбоновых кислот и молекул ароматических N-донорных лигандов (пиридин, хиолин, 2,2'- и 4,4'-бипиридил и 1,10-фенантролин). Текущие достижения в области синтеза d-Ln гетерометаллических карбоксилатных соединений указывают на возможности их получения в условиях более мягких, чем сольвотермальный синтез. В связи с чем, развитие синтетических подходов к синтезу Cd-

Ln комплексов, как и Zn-Ln комплексов, представляет определенную значимость для развития координационной химии. Отметим, что исследования фотофизических свойств большинства описанных M-Ln комплексов ограничиваются измерениями спектров возбуждения и эмиссии, что не вполне достаточно для анализа влияния d-блока на сенсбилизацию люминесценции ионов лантанидов. В этой связи считаем необходимым дополнять фотофизические данные комплексов энергиями триплетных уровней ароматических лигандов и d-блоков, квантовыми выходами и временами жизни люминесценции.

Cu-Ln гетерометаллические карбоксилатные комплексы представлены относительно небольшим количеством соединений различной ядерности (от 2 до 60 атомов металлов) с уникальными магнитными свойствами (SMM, низкотемпературные магнитные хладагенты). Ввиду имеющегося структурного разнообразия таких комплексов, можно предположить возможность получения новых типов соединений, исследовать влияние синтетических условий на их строение.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Общие положения

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, были выполнены на воздухе с использованием продажных или полученных по стандартным методикам очищенных растворителей [139]. Исходные триметилацетатные комплексы Zn(II) [52], Cd(II) [55], Ln(III) [143] и Cu(II) [142] синтезировали по известным методикам. Соединения $[Zn_3(bzo)_6(EtOH)_2]$ [141] и $[Zn_2Eu(NO_3)(\mu-piv)_6(MeCN)_2]$ [48] также получены по известным методикам.

Для синтеза новых соединений использовали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ («ч»), $ZnCl_2$ (99%, «Alfa Aesar»), $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (99%, «Roth»), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.95% (PЗМ), «Ланхит»), $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99% (PЗМ), «Ланхит»), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («х.ч.»), $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.95% (PЗМ), «Ланхит»), $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.95% (PЗМ), «Ланхит»), $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.95% (PЗМ), «Ланхит»), KOH («ч.д.а.»), NaOH («ч.д.а.»), триметилуксусную (пивалиновую) кислоту (Hpriv, 99%, «Acros Organics»), 3,5-ди-*трет*-бутил-бензойную кислоту (Hbzo, 99%, «Alfa Aesar»), 4-фенилбензойная кислота (Hphbz, 99%, «Acros Organics»), 1-нафтойная кислота (99%, «Alfa Aesar»), 2-нафтойная кислота («Aldrich», 98%), пиридин (py, «ч.д.а.»), 2-фуранкарбоновая кислота (Hfur, 98%, «Acros Organics»), 2,2'-бипиридин (bpy, 99%, «Alfa Aesar»), 1,10-фенантролин (phen, 99%, «Alfa Aesar»), 4,7-Дифенил-1,10-фенантролин (Батофенантролин, batho, 98+%, «Alfa Aesar»), 2,9-диметил-1,10-фенантролин (Неокупроин, неосур, 99+%, «Ruka AG»), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин

(Батокупроин, bathocup, 98%, «Acros Organics»), 2,2':6',2''-Терпирин (terpy, 97%, «ABCR»).

ИК-спектры комплексов зарегистрированы автором на FT-IR спектрофотометре «Perkin Elmer Spectrum 65LS» с использованием приставки однократного НПВО Quest (Specac) в интервале частот 4000-400 см⁻¹ в ЦКП ИОНХ РАН.

Элементный анализ выполнен на автоматическом C,H,N,S-анализаторе «Carlo Erba EA1108» в Лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (г. Москва).

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) д.х.н. М.А. Кискиным и к.х.н. Г.Г. Александровым в ЦКП ИОНХ РАН, а также д.х.н. Ю.В. Нелюбиной и д.х.н. Ф.М. Долгушиным в ЦРСИ ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова. Для всех комплексов введена полуэмпирическая поправка на поглощение [144]. Структуры исследованных комплексов расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном приближении с использованием комплекса программ SHELX-97 и SHELX-2014 [103]. Атомы водорода при атомах углерода и кислорода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели «наездника».

Рентгенофазовый анализ выполнен автором на дифрактометре Bruker D8 Advance с детектором LynxEye (CuK α 1 излучение, Ge монохроматор) в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва), а также А.С. Головешкиным в ЦРСИ ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова.

Данные магнитной восприимчивости были зарегистрированы к.х.н. Н.Н. Ефимовым, К.А. Бабешкиным и П.Н. Васильевым с использованием магнетометра Quantum Design PPMS-9 в ЦКП ИОНХ РАН. Этот прибор позволяет проводить измерения магнитных свойств в диапазоне температур от 1.8 К до 350 К во внешних полях до 9 Тл. Измерения динамической магнитной восприимчивости проводили в осциллирующем магнитном поле с величиной амплитуды модуляции равной 5 Э, 3 Э и 1 Э в диапазонах частот 10 – 100 Гц, 100 – 1000 Гц и 1000 – 10000 Гц, соответственно. Измерения проводили на поликристаллических образцах запаянных в полиэтиленовых пакетиках. Образцы предварительно смачивали минеральным маслом с целью предотвращения ориентации отдельных кристалликов под действием внешнего магнитного поля. Данные магнитных измерений скорректированы с учетом вкладов в магнитную восприимчивость от прободержателя, минерального масла и диамагнитного вклада соединения (по схеме Паскаля).

Спектры люминесценции соединений **84-95** зарегистрированы д.х.н. М.А. Кискиным при комнатной температуре в видимом диапазоне спектра с использованием люминесцентного спектрометра «Perkin Elmer LS-55» в ЦКП ИОНХ РАН.

Спектры люминесценции соединений **99**, **101**, **102**, **105**, **106** зарегистрированы Е.В. Вараксиной с использованием люминесцентного спектрометра Fluorolog FL3-22 (Horiba–Jobin–Yvon) в ФИАН РАН. Низкотемпературные эксперименты проводили при 77 К с использованием стандартного кварцевого криостата. Квантовые выходы твердых образцов измеряли с использованием интеграционной сферы. Для изучения эффективности переноса энергии от ароматического лиганда или d-блока к иону лантанида в гомо- и гетерометаллических комплексах с 4-phbz (**99**, **102**, **106**) были исследованы спектры фосфоресценции идентичных комплексам европия(III) и тербия(III) комплексов гадолиния(III) (полученных на основе спектроскопически чистых солей гадолиния(III)). Из спектров фосфоресценции определяли E_T лиганда или d-блока, поскольку нижнее возбужденное состояние иона Gd^{3+} (${}^6P_{7/2}$ при $32\ 000\text{ см}^{-1}$) намного выше энергий триплетных уровней большинства органических лигандов [11]. В соответствии правилом Латва, основанном на экспериментальных данных [74], мы определяли перспективность лиганда или d-блока для эффективной сенсбилизации эмиссии иона металла. Правило Латва подразумевает, что E_T возбужденного состояния лиганда (T_1) должна находиться на $2500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ выше, чем вышележащий люминесцирующий уровень иона европия(III) (17200 см^{-1} (5D_0), 19000 см^{-1} (5D_1), и 21500 см^{-1} (5D_2)) или тербия(III) (20500 см^{-1} (5D_4)) [20].

Электронные спектры поглощения растворов комплексов **84-97** в MeCN ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) зарегистрированы автором с использованием спектрометра Cary 5000 (Agilent) в ЦКП ИОНХ РАН (г. Москва).

Термолиз соединения **106·Eu** исследован д.х.н., проф. Ж.В. Доброхотовой (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА в потоке аргона (содержание Ar > 99.998 %, O₂ < 0.0002 %, N₂ < 0.001 %, водяного пара < 0.0003 %, CH₄ < 0.0001 %) и воздуха (O₂, (20.9±0.5) об %; N₂, (79.1±0.5) об %; CH₄, CO, CO₂, < 0.005 об %) (20 мл/мин) проводили на приборе фирмы NETZSCH TG 209 F1 в алундовых тиглях при скорости нагревания 10 °/мин. Состав газовой фазы изучали на масс-спектрометрической приставке QMS 403C Aeolos в условиях термогравиметрического эксперимента. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, максимальное определяемое массовое число (отношение массы иона к его заряду Z) – 300 а.е.м. Масса навесок для термогравиметрических экспериментов составляла 0.5-1.7 мг. Исследование методом ДСК в потоке аргона и воздуха проводили на калориметре NETZSCH DSC 204 F1 в алюминиевых ячейках при скорости нагревания 10 °/мин. Навески препаратов составляли 2-3 мг. Температурную калибровку термовесов осуществляли по точкам фазовых переходов стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn, чистота 99.99 %). Систематическая погрешность определения массы не превышала 0.1 % (определено по CaC₂O₄·H₂O). Калориметр калибровали по температуре и

чувствительности по параметрам фазовых переходов стандартных веществ (C_6H_{12} , Hg, Ga, бензойная кислота, KNO_3 , In, Sn, Bi, CsCl, чистота 99.99%) согласно ISO 11357-1. Образцы для термического анализа взвешивали на аналитических весах SARTORIUS RESEARCH R 160P с точностью $1 \cdot 10^{-2}$ мг. Данные термического анализа обрабатывали с помощью программы NETZSCH Proteus Thermal Analysis в соответствии со стандартами ISO 11357-1, ISO 11357-2, ISO 11358.

Квантовохимические расчеты для соединений **84**, **85**, **92**, **93** были выполнены к.х.н. Стариковой А.А. (НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону) с применением программного комплекса Gaussian 09 методом теории функционала плотности DFT (B3LYP/def2svp) [145].

Геометрия координационного окружения атомов металлов (MO_xN_y) была рассчитана на основе анализа данных PCA с использованием программы *SHAPE 2.1* [5–7, 21, 22, 36, 96, 97]. В расчете определяется значение $S_Q(P)$, которое измеряет отклонение формы полиэдра от идеальной симметрии. В случае, когда координационный полиэдр соответствует идеальной симметрии, параметр $S_Q(P)$ равен нулю, а при наибольшем теоретически возможном отклонении, параметр $S_Q(P) = 100$ (этот случай не может наблюдаться в реальных структурах).

2.2. Синтез новых соединений

[Zn(piv)₂(bpy)] (**84** и **84***)

К раствору свежеприготовленного пивалата цинка (130 мг, 0.5 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 60$ °C и интенсивном перемешивании прибавили навеску (81 мг, 0.5 ммоль) 2,2'-бипиридила. Образовавшийся прозрачный раствор выдерживали при $t = 60$ °C и интенсивном перемешивании 2 ч. Горячий раствор отфильтровали в сосуд Шленка. Бесцветные кристаллы, образовавшиеся через 48 ч, были пригодны для PCA. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °C) ацетонитрилом.

Выход 164 мг (77%). Вычислено для $C_{20}H_{26}N_2O_4Zn$: C, 56.68%; H 6.18%; N 6.61%. Найдено: C, 56.6 %; H 6.5 %; N 6.5 %. ИК (cm^{-1}): 3076 сл, 2969 ср, 2934 сл, 2867 сл, 1607 ср, 1588 ср, 1578 с, 1562 о. с, 1475 с, 1445 с, 1404 с, 1360 с, 1318 ср, 1289 сл, 1251 сл, 1220 с, 1181 сл, 1164 сл, 1124 сл, 1109 сл, 1056 сл, 1040 сл, 1024 ср, 1011 сл, 977 сл, 939 сл, 894 ср, 809 ср, 792 ср, 773 о. с, 737 с, 652 ср, 632 ср, 615 с, 540 сл, 459 сл, 422 с.

[Cd₂(piv)₄(bpy)₂] (**85**)

К суспензии $\{Cd(piv)_2\}$ (230 мг, 0.73 ммоль) в 25 мл ацетонитрила при $t = 75$ °C и интенсивном перемешивании прибавили навеску (234 мг, 1.5 ммоль) 2,2'-бипиридила. Полученную суспензию выдерживали при $t = 75$ °C и перемешивании в течение 1 часа, затем

отфильтровали и фильтрат оставляли при комнатной температуре на 3 суток. Полученные бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 190 мг (55%). Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_8$: С, 51.02%; Н 5.57%; N 5.95%. Найдено: С, 51.4%; Н 5.9%; N 6.2%. ИК (cm^{-1}): 2955 сл. ш, 1592 сл, 1579 сл, 1537 с, 1492 ср, 1477 ср, 1438 ср, 1405 с, 1368 ср, 1356 с, 1319 сл, 1249 сл, 1219 ср, 1176 сл, 1153 ср, 1062 сл, 1016 ср, 894 ср, 806 сл, 792 сл, 765 с, 736 ср, 649 сл, 625 сл, 603 ср, 528 сл, 412 ср.

$[\text{Zn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (86)

К раствору свежеприготовленного пивалата цинка (535 мг, 2.0 ммоль) в 50 мл ацетонитрила при $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (360 мг, 2.0 ммоль) 1,10-фенантролина. Образовавшийся прозрачный раствор выдерживали при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании 1 ч, затем отфильтровали и фильтрат оставляли при комнатной температуре на 3 суток. Полученные бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 610 мг (71%). Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Zn}_2\text{N}_4\text{O}_8$: С, 56.68%; Н 6.18%; N 6.61%. Найдено: С, 56.4%; Н 6.4%; N 6.7%. ИК (cm^{-1}): 3434 с, 3062 с, 2959 с, 2927 ср, 2868 ср, 1714 с, 1606 с, 1518 с, 1483 с, 1457 ср, 1424 с, 1375 с, 1360 с, 1305 с, 1226 с, 1145 с, 1105 с, 1030 с, 936 с, 898 с, 868 с, 848 ср, 791 ср, 775 с, 729 с, 642 с, 608 ср, 424 ср.

$[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (87)

К суспензии пивалата кадмия (78.7 мг, 0.25 ммоль) в 15 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (45.1 мг, 0.25 ммоль) 1,10-фенантролина. Наблюдали образование прозрачного раствора, из которого через минуту выпал мелкодисперсный осадок. Полученную суспензию выдерживали при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивании в течение 1 часа, затем отфильтровали и фильтрат оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Полученные бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 95 мг (76%). Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cd}_2\text{N}_4\text{O}_8$: С, 53.40%; Н 5.30%; N 5.66%. Найдено: С, 53.1%; Н 5,3%; N 5,4%. ИК (cm^{-1}): 3434 сл. ш, 3056 сл, 2951 ср, 2922 сл, 2864 сл, 1621 сл, 1563 с, 1511 ср, 1494 ср, 1478 ср, 1455 сл, 1424 с, 1412 с, 1371 ср, 1358 ср, 1342 ср, 1223 ср, 1140 сл, 1101 сл, 1046 сл, 1028 сл, 936 сл, 896 ср, 862 ср, 848 ср, 802 сл, 792 сл, 778 сл, 729 ср, 637 сл, 600 сл, 533 сл, 419сл.

$[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{neocup})]$ (88)

К раствору пивалата цинка (139 мг, 0.5 ммоль) в 30 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (108 мг, 0.5 ммоль) семигидрата

неокупроина. Образовавшийся желтоватый прозрачный раствор нагревали (60 °С) и перемешивали в течение 45 мин, затем охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 24 ч. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА, которые отделяли и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом.

Выход 169 мг (71%). Вычислено для $C_{24}H_{30}N_2O_4Zn$: С, 60.57%; Н 6.35%; N 5.89%. Найдено: С, 61.0%; Н 6.0%; N 6.3%. ИК (cm^{-1}): 2959 ср, 2866 сл, 1593 с, 1566 с, 1502 с, 1481 о. с, 1456 ср, 1399 о. с, 1347 о. с, 1298 сл, 1217 о. с, 1151 ср, 1036 сл, 1002 сл, 941 сл, 896 с, 867 о. с, 845 ср, 807 ср, 790 ср, 777 с, 733 с, 680 ср, 658 ср, 615 о. с, 551 с, 462сл.

[Cd(piv)₂(neocup)] (89)

К суспензии пивалата кадмия (78.7 мг, 0.25 ммоль) в 35 мл ацетонитрила при $t = 60$ °С и интенсивном перемешивании прибавили навеску (54 мг, 0.25 ммоль) семигидрата неокупроина. Раствор приобрел слабую желтую окраску. Через 75 мин наблюдали выпадение желтого осадка. К раствору прилили 15 мл ацетонитрила и продолжали перемешивать при нагревании ($t = 60$ °С) в течение 30 мин до полного растворения желтого осадка. После медленного охлаждения раствора до комнатной температуры наблюдали образование желтых кристаллов, пригодных для РСА, которые отделяли декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом.

Выход 112 мг (86%). Вычислено для $C_{24}H_{30}CdN_2O_4$: С, 55.13%; Н 5.78%; N 5.36%. Найдено: С, 55.5%; Н 6.1%; N 5.5%. ИК (cm^{-1}): 2974 ср, 2934 сл, 2866 сл, 1613 сл, 1591 сл, 1531 о. с, 1502 о. с, 1482 о. с, 1456 с, 1411 о. с, 1372 с, 1356 о. с, 1294 сл, 1223 с, 1156 ср, 1149 сл, 1119 сл, 1035 ср, 989 сл, 937 сл, 898 о. с, 867 с, 844 ср, 809 с, 792 ср, 772 ср, 732 с, 680 ср, 654 ср, 608 о. с, 551 ср, 530 ср, 484 сл, 460 сл, 439 ср, 431 ср, 421 ср.

[Zn(piv)₂(bathocup)]·0.5MeCN (90)

К раствору свежеприготовленного пивалата цинка (92 мг, 0.34 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 60$ °С и интенсивном перемешивании прибавили навеску (123 мг, 0.34 ммоль) 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина. Образовавшийся прозрачный раствор выдерживали при $t = 75$ °С и интенсивном перемешивании 40 мин. Горячий раствор отфильтровывали, фильтрат охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 48 ч. Наблюдали образование желтые кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом.

Выход 190 мг (85%). Вычислено для $C_{74}H_{79}N_5O_8Zn_2$: С, 68.52%; Н 6.14%; N 5.40%. Найдено: С, 68.9%; Н 6.5%; N 5.5%. ИК (cm^{-1}): 3047 сл, 2960 сл, 2928 сл, 2866 сл, 1621 сл, 1584 ср, 1569 ср, 1553 ср, 1480 ср, 1439 ср, 1391 ср, 1355 с, 1268 сл, 1218 ср, 1109 сл, 1078 сл, 1031 сл, 998 сл, 928 сл, 893 ср, 857 сл, 828 сл, 806 сл, 790 сл, 778 ср, 761 сл, 733 ср, 713 с, 705 с, 671 сл, 641 сл, 631 ср, 612 ср, 575 сл, 544 сл, 495 сл, 481 сл, 449 сл, 441сл.

[Cd(piv)₂(bathocup)]·0.5MeCN (91)

К раствору пивалата кадмия (78.7 мг, 0.25 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (85.2 мг, 0.25 ммоль) 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина. Образовался лимонно-желтый раствор, который продолжали перемешивать 3ч. При охлаждении раствора до комнатной температуры наблюдали образование кристаллов желтого цвета. Кристаллы отделяли и растворяли в 30 мл бензола. Из полученного раствора при медленном упаривании в течение 48 ч образовались желтые кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) бензолом.

Выход 121 мг (70%). Вычислено для $\text{C}_{74}\text{H}_{79}\text{Cd}_2\text{N}_5\text{O}_8$: С, 63.88%; Н 5.72%; N 5.03%. Найдено: С, 63.7%; Н 6.0%; N 5.1%. ИК (cm^{-1}): 3396 сл. ш, 3048 сл, 2960 ср, 2868 сл, 1621 ср, 1583 сл, 1570 ср, 1530 о. с, 1481 о. с, 1442 с, 1413 о. с, 1386 ср, 1373 с, 1358 о. с, 1264 сл, 1222 с, 1205 ср, 1106 ср, 1080 сл, 1028 ср, 998 ср, 936 сл, 899 с, 885 ср, 854 ср, 828 ср, , 09 ср, 792 ср, 777 с, 759 ср, 733 с, 713 о. с, 706 о. с, 670 ср, 640 ср, 630 с, 609 с, 572 ср, 545 ср, 530 ср, 494 ср, 480 ср, 451 ср, 433 ср.

[Zn(piv)₂(batho)] (92)

К раствору пивалата цинка (267 мг, 1.0 ммоль) в 70 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (332 мг, 1.0 ммоль) 4,7-дифенил-1,10-фенантролина. Через 5 минут образовался лимонно-желтый раствор, который при полном растворении исходных соединений приобрел желто-коричневый цвет. Раствор отфильтровали, фильтрат охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 24 часа. Наблюдали образование из маточного раствора бесцветных монокристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом и холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) гексаном.

Выход 372 мг (62 %). Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}$: С, 68.06%; Н 5.71%; N 4.67%. Найдено: С, 67.9%; Н 6.1%; N 4.4%. ИК (cm^{-1}): 3060 сл, 3034 сл, 2953 сл, 2863 сл, 1987 сл, 1620 сл, 1598 сл, 1562 ср, 1541 ср, 1522 ср, 1483 с, 1455 сл, 1444 ср, 1420 с, 1400 ср, 1374 ср, 1358 ср, 1282 сл, 1225 ср, 1177 сл, 1122 сл, 1079 сл, 1029 сл, 1017 сл, 998 сл, 926 сл, 902 ср, 887 ср, 844 ср, 836 ср, 810 ср, 7925 сл, 762 ср, 741 ср, 697 с, 680 сл, 667 сл, 630 ср, 612 ср, 595 ср, 575 сл, 549 сл, 535 сл, 498 сл, 473 ср.

[Cd₂(piv)₄(batho)₂] (93)

К суспензии пивалата кадмия (78.7 мг, 0.25 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (83.1 мг, 0.25 ммоль) 4,7-дифенил-1,10-фенантролина. Через 5 минут образовался лимонно-желтый раствор, который при полном растворении исходных соединений приобрел желто-коричневый цвет. Через 30 минут нагревания ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) и перемешивания раствор приобрел фиолетовую окраску.

Раствор фильтровали, фильтрат охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 48 часов. Наблюдало образование из маточного раствора бесцветных монокристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 111 мг (68%). Вычислено для $\text{C}_{68}\text{H}_{68}\text{CdN}_4\text{O}_8$: С, 63.11%; Н 5.30%; N 4.33%. Найдено: С, 63.4%; Н 5.3%; N 4.5%. ИК (cm^{-1}): 2954 сл, 2865 сл, 1620 сл, 1517 ср, 1490 ср, 1480 ср, 1441 сл, 1408 ср, 1371 ср, 1354 ср, 1260 сл, 1221 ср, 1090 ср, 1073 ср, 1019 ср, 899 ср, 871 ср, 834 ср, 807 ср, 791 ср, 765 ср, 743 ср, 701 ср, 664 сл, 627 ср, 603 ср, 596 ср, 575 ср, 548 сл, 528 сл, 507 сл, 482 сл, 470сл.

[Zn(piv)₂(terpy)]·MeCN (94)

К раствору пивалата цинка (267 мг, 1.0 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (230 мг, 1.0 ммоль) 2,2':6',2''-терпиридина. Наблюдалось образование желтого осадка, который растворялся через 30 мин нагревания и перемешивания, с образованием ярко-желтого раствора. Раствор продолжали перемешивать 2 ч при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 24 ч. Наблюдало образование желтых монокристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 324 мг (60%). Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$: С, 59.84 %; Н 5.95%; N 10.34%. Найдено: С, 60.2%; Н 6.2%; N 9.9%. ИК (cm^{-1}): 3060 сл, 3025 сл, 2949 ср, 2899 сл, 2863 сл, 1595 о. с, 1573 о. с, 1500 сл, 1478 о. с, 1456 с, 1439 ср, 1396 о. с, 1364 ср, 1347 о. с, 1320 ср, 1304 сл, 1260 ср, 1221 с, 1196 ср, 1162 ср, 1096 сл, 1051 сл, 1025 ср, 1015 ср, 969 сл, 932 сл, 910 сл, 889 с, 838 сл, 799 ср, 790 ср, 775 о. с, 738 с, 663 сл, 650 ср, 638 ср, 611 с, 549 ср, 514 ср.

[Cd(piv)₂(terpy)] (95)

К раствору пивалата кадмия (315 мг, 1.0 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навеску (230 мг, 1.0 ммоль) 2,2':6',2''-терпиридина. Наблюдало образование мелкодисперсного осадка. К полученной желто-зеленой суспензии приливали 10 мл этанола. Полученную смесь перемешивали при нагревании ($t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 2 часов, затем охладили до комнатной температуры и отфильтровали в сосуд Шленка. Желтые монокристаллы, образовавшиеся через 24 ч, были пригодны для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 417 мг (76%). Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{CdN}_3\text{O}_4$: С, 54.80%; Н 5.34%; N 7.67%. Найдено: С, 55.1%; Н 5.7%; N 7.7%. ИК (cm^{-1}): 3104 сл, 3068 сл, 3022 сл, 2957 ср, 2864 сл, 1574 ср, 1537 о. с, 1478 о. с, 1449 с, 1404 о. с, 1371 ср, 1354 с, 1315 ср, 1277 сл, 1252 сл, 1221

с, 1195 сл, 1160 ср, 1104 сл, 1077 сл, 1050 сл, 1009 с, 894 с, 834 сл, 806 ср, 792 ср, 775 о. с, 736 ср, 723 сл, 650 ср, 632 ср, 604 с, 530 ср, 515 ср, 484 сл, 459 сл, 451 сл, 427 ср.

[Zn(bzo)₂(phen)·2H₂O] (96)

Смесь Zn₃(bzo)₆(EtOH)₂ (77 мг, 0.046 ммоль) и 1,10-фенантролина (30 мг, 0.167 ммоль) растворяли в 25 мл этанола, нагревали до 75 °С и перемешивали в течение 1 ч. Горячий раствор отфильтровали в сосуд Шленка, охладили до комнатной температуры и оставили на неделю. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным (t = -18 °С) ацетонитрилом.

Выход 70 мг (68%). Вычислено для C₄₂H₅₄N₂O₆Zn: С, 67.42%; Н 7.27%; N 3.74%. Найдено: С, 67.4%; Н 6.9%; N 3.9%. ИК (см⁻¹): 3535 с, 3460 с, 3055 сл, 2961 с, 2904 ср, 2867 ср, 1655 ср, 1624 ср, 1584 ср, 1546 с, 1520 ср, 1496 сл, 1476 ср, 1460 ср, 1431 с, 1401 с, 1363 ср, 1346 сл, 1289 ср, 1247 ср, 1224 сл, 1200 сл, 1148 сл, 1108 сл, 1013 сл, 891 сл, 857 ср, 825 сл, 796 ср, 756 ср, 732 ср, 708 сл, 646 сл, 582 сл, 427сл.

[Zn(bzo)₂(batho)(H₂O)] (97)

Смесь Zn₃(bzo)₆(EtOH)₂ (75 мг, 0.044 ммоль) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина (48 мг, 0.144 ммоль) растворяли в 25 мл ацетонитрила, нагревали до 75 °С и перемешивали в течение 1 ч. Горячий раствор отфильтровали в сосуд Шленка, охладили до комнатной температуры и оставили на неделю. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным (t = -18 °С) ацетонитрилом.

Выход 70 мг (60%). Вычислено для C₅₄H₆₀N₂O₅Zn: С, 73.50%; Н 6.85%; N 3.18%. Найдено: С, 73.8%; Н 6.6%; N 3.4%. ИК (см⁻¹): 3429 сл, 3061 сл, 2962 с, 2904 ср, 2867 ср, 1619 ср, 1597 ср, 1560 с, 1521 с, 1494 ср, 1477 ср, 1460 ср, 1429 с, 1393 с, 1363 с, 1287 ср, 1247 ср, 1235 сл, 1202 сл, 1094 сл, 1019 сл, 924 сл, 898 сл, 860 сл, 842 сл, 826 сл, 811 сл, 794 ср, 765 ср, 752 сл, 737 ср, 704 с, 667 сл, 631 сл, 595 сл, 575 сл, 547 сл, 489 сл, 419сл.

[Cd(bzo)₂(batho)(H₂O)] (98)

К раствору Cd(NO₃)₂ (236 мг, 1.0 ммоль) в 35 мл этанола приливали раствор КОН (112 мг, 2.0 ммоль) и 3,5-дитретбутилбензойной кислоты (470 мг, 2.0 ммоль) в 20 мл этанола. Полученную смесь нагревали до 70 °С и интенсивно перемешивали 20 мин, затем отфильтровали, упариванием довели объем фильтрата до 30 мл и охладили до +5 °С. Через 48 часов наблюдали образование бесцветного осадка, который отделяли и промывали холодным этанолом (вес сухого осадка 215 мг). К раствору 75 мг полученного осадка в 30 мл ацетонитрила при нагревании до 60 °С и интенсивном перемешивании прибавляли навеску (48 мг, 0.14 ммоль) 4,7-дифенил-1,10-фенантролина. Объем полученного раствора упариванием доводили до 10 мл и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся

бесцветный осадок отделяли, при нагревании до 70 °С растворили в 30 мл этанола, прилили к полученному раствору 15 мл горячего ацетонитрила (70 °С). Полученный раствор охладили до комнатной температуры и через 60 ч наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА, которые отделяли декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) этанолом.

Выход 30 мг (24%). Вычислено для $C_{54}H_{60}CdN_2O_5$: С, 69.78%; Н 6.51%; N 3.01%. Найдено: С, 70.1%; Н 6.3%; N 2.8%. ИК (cm^{-1}): 3392 сл, 3063 сл, 2960 с, 2902 ср, 2866 сл, 2179 сл, 2160 сл, 2126 сл, 2048 сл, 2021 сл, 1971 сл, 1946 сл, 1801 сл, 1665 сл, 1608 сл, 1567 с, 1543 о. с, 1520 ср, 1491 ср, 1477 ср, 1459 ср, 1430 с, 1389 о. с, 1360 с, 1285 с, 1261 ср, 1247 ср, 1235 ср, 1201 сл, 1179 сл, 1159 сл, 1090 ср, 1074 ср, 1018 ср, 926 сл, 898 сл, 890 ср, 871 ср, 863 ср, 849 ср, 834 ср, 823 с, 806 ср, 794 о. с, 772 ср, 762 ср, 745 о. с, 699 о. с, 665 ср, 627 ср, 595 ср, 574 ср, 549 ср, 531 сл, 499 сл, 471 с, 443 сл, 429 сл, 423сл.

$[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2] \cdot xMeCN$ ($x = 0$ для $99 \cdot Eu$ и $x = 2$ для $99^* \cdot Ln$) и $[Zn(4-phbz)_2(H_2O)_2]_n$ (**100**)

Метод А (для $x=0$: $Ln = Eu$).

К суспензии $[Zn_2Eu(NO_3)(py)_6(MeCN)]$ (103 мг, 0.10 ммоль) и пиридина (63 мг, 0.8 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 75$ °С и интенсивном перемешивании прибавили навеску (199 мг, 1.00 ммоль) 4-фенилбензойной кислоты. Образовавшийся прозрачный раствор выдерживали при $t = 75$ °С и интенсивном перемешивании 45 мин. Горячий раствор отфильтровали, фильтрат охладили до комнатной температуры. Бесцветные кристаллы, образовавшиеся через 48 ч, были пригодны для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом.

Выход 57 мг (32 %). Вычислено для $C_{88}H_{64}EuN_3O_{15}Zn_2$: С, 62.68%; Н 3.83%; N 2.49%. Найдено: С, 62.6%; Н 4.0%; N 2.2%. ИК (cm^{-1}): 3028 сл, 1678 сл, 1638 ср, 1608 ср, 1590 с, 1575 с, 1543 с, 1488 ср, 1473 ср, 1449 ср, 1404 о. с, 1299 с, 1218 сл, 1186 ср, 1158 сл, 1105 сл, 1073 ср, 1047 ср, 1032 сл, 1018 сл, 1008 ср, 919 сл, 864 ср, 817 сл, 793 ср, 746 о. с, 696 о. с, 653 ср, 642 ср, 578 сл, 542 сл, 475 с, 422сл.

Маточный раствор отфильтровали и через 36-48 ч наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые собрали и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом. Полученную из маточного раствора смесь кристаллов удалось разделить механически и установить, что среди продуктов реакции помимо $99^* \cdot Ln$ присутствовало соединение $[Zn(4-phbz)_2(H_2O)_2]_n$ (**100**) (строение которого установлено методом РСА).

Вещество **100** получено в малых количествах. ИК (cm^{-1}): 3064сл. ш, 1642сл, 1595с, 1576с, 1541с, 1491ср, 1470ср, 1450ср, 1399о. с, 1293с, 1221ср, 1180ср, 1169сл, 1105сл,

1073сл, 1046сл, 1008ср, 916сл, 862ср, 817сл, 792ср, 747о. с, 695о. с, 653ср, 641сл, 582сл, 543сл, 483с, 449сл, 430сл, 418ср.

Метод Б (для $x=0$: $Ln = Eu$; для $x = 2$: $Ln = Eu, Gd, Tb$).

К горячему ($t = 75\text{ }^\circ\text{C}$) раствору пиридина (356 мг, 4.5 ммоль) в 50 мл ацетонитрила при активном перемешивании поочередно прибавляли навески $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (298 мг, 1.0 ммоль), $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.5 ммоль) и 4-фенилбензойной кислоты (595 мг, 3.0 ммоль), полученный раствор продолжали перемешивать 45 минут, затем отфильтровали, раствор охладили и через 2-3 ч наблюдали образование бесцветных кристаллов. Кристаллы отделяли и промывали холодным ($t = -18\text{ }^\circ\text{C}$) ацетонитрилом, маточный раствор отфильтровали и через 36-48 ч наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые собрали и промывали холодным ($t = -18\text{ }^\circ\text{C}$) ацетонитрилом.

Выходы по Ln: 494 мг (Eu, 56%), 351 мг (Gd, 40%), 539 мг (Tb, 61%). Вычислено для $C_{92}H_{70}EuN_5O_{15}Zn_2$: C, 62.49%; H 3.99%; N 3.96%. Найдено: C, 62.6%; H 3.9%; N 3.5%. Вычислено для $C_{92}H_{70}GdN_5O_{15}Zn_2$: C, 62.30%; H 3.98%; N 3.95%. Найдено: C, 62.2%; H 3.8%; N 3.5%. Вычислено для $C_{92}H_{70}TbN_5O_{15}Zn_2$: C, 62.24%; H 3.98%; N 3.95%. Найдено: C, 62.3%; H 3.9%; N 3.6%.

$[Zn_2Ln(4\text{-phbz})_6(NO_3)(2,3\text{-Lut})_2] \cdot 2.75MeCN \cdot H_2O$ (101·Eu).

К горячему ($t = 75\text{ }^\circ\text{C}$) раствору 2,3-лутидина (215 мг, 2 ммоль) в 50 мл ацетонитрила при активном перемешивании поочередно прибавляли навески $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (149 мг, 0.50 ммоль), $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (113, 0.25 ммоль) и 4-фенилбензойной кислоты (298 мг, 1.5 ммоль), полученный раствор продолжали перемешивать 45 минут, затем отфильтровали, раствор охладили и через 2-3 ч наблюдали образование бесцветных кристаллов. Кристаллы отделяли и промывали холодным ($t = -18\text{ }^\circ\text{C}$) ацетонитрилом. Маточный раствор отфильтровали, фильтрат охладили до комнатной температуры оставили на 36-48 ч. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, которые отделяли и промывали холодным ($t = -18\text{ }^\circ\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход: 191 г (41 %). Вычислено для $C_{97.50}H_{82.25}EuN_{5.75}O_{16}Zn_2$: C, 62.52%; H 4.43%; N 4.30%. Найдено: C, 62.7%; H 4.3%; N 4.8%. ИК (cm^{-1}): 3058 сл, 1641 сл, 1598 с, 1576 с, 1539 с, 1462 ср, 1448 ср, 1396 о. с, 1301 ср, 1242 сл, 1194 сл, 1181 сл, 1139 сл, 1104 сл, 1075 сл, 1031 сл, 1008 ср, 914 сл, 862 ср, 817 сл, 791 с, 745 о. с, 722 ср, 694 о. с, 652 ср, 638 сл, 605 сл, 583 сл, 542 сл, 477 с, 446 ср, 438 ср, 420 ср.

$[Zn_2Ln(4\text{-phbz})_6(NO_3)(bpy)_2]$ (102·Ln, Ln = Eu, Gd, Tb) и $[Zn(4\text{-phbz})_2(bpy)]$ (103)

К суспензии $[Zn_2Ln(NO_3)(piv)_6(MeCN)]$ (Ln = Eu: 155 мг; Ln = Gd: 156 мг; Ln = Tb: 156 мг, 0.15 ммоль) и 2,2-бипиридила (60 мг, 0.375 ммоль) в 40 мл ацетонитрила при $t = 75$

°С и интенсивном перемешивании прибавили навеску (299 мг, 1.5 ммоль) 4-фенилбензофной кислоты. Кипящий раствор интенсивно перемешивали, в течение первых 3-5 мин наблюдали полное растворение всех реагентов, затем по мере испарения растворителя до объёма в 25 мл наблюдали образование мелкокристаллического бесцветного осадка. Осадок отделяли от горячей реакционной смеси фильтрованием и промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом. Фильтрат охлаждали до комнатной температуры и оставляли на 24 часа. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы промывали холодным ($t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$) ацетонитрилом.

Выход 178 - 195 мг (65 - 71%). Вычислено для $\text{C}_{98}\text{H}_{70}\text{EuN}_5\text{O}_{15}\text{Zn}_2$: С, 63.96%; Н 3.83%; N 3.81%. Найдено: С, 64.2%; Н 3.5%; N 3.7%. Вычислено для $\text{C}_{98}\text{H}_{70}\text{TbN}_5\text{O}_{15}\text{Zn}_2$: С, 63.72%; Н 3.81%; N 3.79%. Найдено: С, 64.0%; Н 3.6%; N 3.9%. ИК (cm^{-1}): 3028 сл, 1597 с, 1576 с, 1549 с, 1492 сл, 1476 сл, 1443 ср, 1396 о. с, 1332 с, 1317 с, 1249 сл, 1179 сл, 1157 сл, 1104 сл, 1076 сл, 1060 сл, 1041 сл, 1025 сл, 1008 ср, 974 сл, 914 сл, 865 ср, 820 сл, 794 ср, 750 о. с, 736 с, 694 с, 651 ср, 633 сл, 576 сл, 544 сл, 471 с, 435 сл, 412 ср.

Маточный раствор **102·Тб** отфильтровали и через 36-48 ч наблюдали образование бесцветного осадка, который отделяли от раствора и прилили к нему 10 мл ацетонитрила. Полученную суспензию поместили в тефлоновый герметичный сосуд и выдерживали при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 48 ч, медленно охладили до комнатной температуры и оставляли на 24 ч. Наблюдали образование бесцветных кристаллов $[\text{Zn}(4\text{-phbz})_2(\text{bpy})]$ (**103**), пригодных для РСА.

Выход 5 мг (6%). Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{4.75}\text{Zn}$: С, 68.85%; Н 4.17%; N 4.46%. Найдено: С, 69.0 %; Н 4.5 %; N 4.4 %. ИК (cm^{-1}): 3110сл, 3056сл, 3034сл, 1607с, 1589с, 1576с, 1533с, 1489ср, 1475ср, 1440с, 1401о. с, 1317с, 1251ср, 1223сл, 1203сл, 1180ср, 1151ср, 1098сл, 1073сл, 1058сл, 1041сл, 1026ср, 1007ср, 986сл, 913сл, 861с, 816сл, 794ср, 775с, 745о. с, 736о. с, 707ср, 692о. с, 650с, 634ср, 556сл, 542сл, 528сл, 479с, 459с, 448ср, 437сл, 419с.

$[\text{Gd}(\text{piv})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{Hpiv}$ (104)

К суспензии пивалата кадмия (46 мг, 0.20 ммоль) в 20 мл этанола при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и интенсивном перемешивании прибавили навески 1,10-фенантролина (18 мг, 0.10 ммоль), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90 мг, 0.2 ммоль) и пивалиновой кислоты (40 мг, 0.40 ммоль). Через 20 мин интенсивного перемешивания наблюдали образование прозрачного раствора, который отфильтровали, фильтрат охладили до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и оставили на 60 часов. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) этанолом.

Выход 46 мг (32%). Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{53}\text{GdO}_{13}$: С, 41.77%; Н 7.43%. Найдено: С, 41.9%; Н 7.2%. ИК (cm^{-1}): 3389 с, 2964 с, 2932 ср, 2874 ср, 2559 сл, 2427 сл, 1686 с, 1602 с, 1574 ср, 1543 о. с, 1485 о. с, 1462 с, 1419 о. с, 1384 о. с, 1365 о. с, 1305 ср, 1228 с, 1201 с,

1032 сл, 938 сл, 905 ср, 869 сл, 814 сл, 792 сл, 764 сл, 669 сл, 611 сл, 589 сл, 563 сл, 538 сл, 404сл.

[LnCd₂(piv)₇(H₂O)₂]_n·MeCN (105·Ln, Ln = Eu, Gd, Tb)

Навески {Cd(piv)₂} (450 мг, 1.43 ммоль) и [Ln₂(piv)₆(H₂O)₇] (0.33 ммоль, Ln = Eu, Gd, Tb) растворяли в 25 мл ацетонитрила, реакционную смесь нагревали (75 °С) и перемешивали в течение 40 мин, затем отфильтровали, фильтрат оставили при комнатной температуре на 48 часов. Наблюдали образование монокристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным (t = -18 °С) ацетонитрилом.

Выход 545-660 мг (71-86% по Ln). Вычислено для C₃₅H₆₇Cd₂EuO₁₆: С, 37.51%; Н 6.03%. Найдено: С, 37.9%; Н 6.0%. Вычислено для C₃₅H₆₇Cd₂GdO₁₆: С, 37.34%; Н 6.00%. Найдено: С, 37.8%; Н 6.1%. Вычислено для C₃₅H₆₇Cd₂TbO₁₆: С, 37.28%; Н 5.99%. Найдено: С, 37.5%; Н 5.9%.

ИК (см⁻¹): 3352 сл, 2961 сл, 1594 ср, 1534 с, 1511 с, 1480 с, 1460 ср, 1416 с, 1362 с, 1224 ср, 1031 сл, 900 сл, 805 сл, 789 сл, 602 ср, 562 сл, 540 ср, 414сл.

[Ln(4-phbz)₃]_n (106·Ln)

Метод А (для Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho).

Суспензию Ln(NO₃)₃·xH₂O (y мг, 0.4 ммоль), 4-фенилбензойной кислоты (238 мг, 1.2 ммоль) и сухого КОН (67 мг, 1.2 ммоль) в MeCN (40 мл) нагревали до кипения и перемешивали в течение 4 ч. Реакционную массу отфильтровали, к белому осадку прилили EtOH (50 мл), нагревали до кипения и перемешивали в течение 3 ч. Белый осадок отфильтровали, снова прилили к осадку 60 мл EtOH, нагревали до 75 °С и перемешивали в течение 2 ч. Белый осадок отфильтровали и высушили при 100 °С.

Для [Sm(4-phbz)₃]_n Ln = Sm, x = 6, y = 178 мг. Выход: 142 мг (48%). Вычислено для C₃₉H₂₇O₆Sm (%): С, 63.13%; Н, 3.67%. Найдено: С, 62.7; Н, 3.9. ИК (см⁻¹): 3028 сл, 1606 ср, 1584 ср, 1570 ср, 1541 ср, 1524 с, 1510 с, 1485 ср, 1448 ср, 1404 с, 1366 о. с, 1304 с, 1292 ср, 1193 ср, 1175 ср, 1159 ср, 1143 ср, 1106 ср, 1075 сл, 1018 сл, 1007 ср, 966 сл, 915 сл, 857 с, 790 с, 745 о. с, 708 ср, 695 о. с, 652 с, 615 сл, 552 с, 543 ср, 528 ср, 473 о. с, 411m.

Для [Eu(4-phbz)₃]_n Ln = Eu, x = 6, y = 178 мг. Выход: 151 мг (51%). Вычислено для C₃₉H₂₇EuO₆ (%) С, 62.99; Н, 3.66. Найдено (%): С, 62.1; Н, 3.3. ИК (см⁻¹): 3028 сл, 1606 ср, 1585 ср, 1570 ср, 1542 ср, 1525 с, 1510 с, 1485 ср, 1448 ср, 1404 с, 1366 о. с, 1305 с, 1293 ср, 1192 ср, 1176 ср, 1159 ср, 1143 ср, 1106 ср, 1075 сл, 1018 сл, 1007 ср, 966 сл, 915 сл, 857 с, 790 с, 745 о. с, 708 ср, 695 о. с, 652 с, 552 с, 543 ср, 528 ср, 472 о. с, 428m.

Для $[\text{Gd}(4\text{-phbz})_3]_n \text{Ln} = \text{Gd}$, $x = 6$, $y = 181$ мг. Выход: 190 мг (63%). Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{GdO}_6$ (%): С, 62.54; Н, 3.63. Найдено (%): С, 62.8; Н 3.4. ИК (cm^{-1}): 3028 сл, 1606 ср, 1585 ср, 1570 ср, 1545 ср, 1525 с, 1518 с, 1513 с, 1485 ср, 1448 ср, 1404 с, 1369 о. с, 1304 с, 1292 ср, 1192 ср, 1176 ср, 1143 ср, 1105 ср, 1075 сл, 1038 сл, 1018 сл, 1006 ср, 966 сл, 915 сл, 861 с, 790 с, 745 о. с, 708 ср, 693 о. с, 652 с, 544 ср, 527 ср, 472 о. с, 423 ср, 412м.

Для $[\text{Tb}(4\text{-phbz})_3]_n \text{Ln} = \text{Tb}$, $x = 6$, $y = 181$ мг. Выход: 168 мг (56%). Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{Tb}$ (%): С, 62.41; Н, 3.63. Найдено (%): С, 62.0; Н, 3.4. ИК (cm^{-1}): 3028 сл, 1606 ср, 1586 ср, 1571 ср, 1511 с, 1448 ср, 1404 с, 1379 о. с, 1176 ср, 1144 ср, 1106 ср, 1075 сл, 1007 ср, 915 сл, 861 с, 790 с, 745 о. с, 694 о. с, 653 с, 543 о. с, 473 о. с, 429м.

Для $[\text{Dy}(4\text{-phbz})_3]_n \text{Ln} = \text{Dy}$, $x = 5$, $y = 183$ мг. Выход: 156 мг (52%). Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{DyO}_6$ (%): С, 62.11; Н, 3.61. Найдено (%): С, 61.8; Н, 3.5. ИК (cm^{-1}): 3027 сл, 1606 ср, 1585 ср, 1570 ср, 1544 ср, 1527 с, 1512 с, 1485, 1448 ср, 1405 с, 1376 о. с, 1304 с, 1192 ср, 1175 ср, 1143 ср, 1105 ср, 1075 сл, 1018 сл, 1006 ср, 966 сл, 915 сл, 863 сл, 790 с, 745 о. с, 708 ср, 694 о. с, 653 с, 546 ср, 528 ср, 472 о. с, 424 ср, 414м.

Для $[\text{Ho}(4\text{-phbz})_3]_n \text{Ln} = \text{Ho}$, $x = 5$, $y = 176$ мг. Выход: 195 мг (64%). Вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{HoO}_6$ (%): С, 61.91; Н, 3.60. Найдено (%): С, 61.6; Н, 3.3. ИК (cm^{-1}): 3027 сл, 1606 ср, 1584 ср, 1569 ср, 1545 ср, 1528 с, 1518 с, 1513 с, 1485 ср, 1449 ср, 1406 с, 1381 о. с, 1304 с, 1292 ср, 1192 ср, 1144 ср, 1108 ср, 1075 сл, 1007 ср, 916 сл, 864 с, 791 с, 747 о. с, 708 ср, 695 о. с, 654 с, 547 ср, 527 ср, 473 о. с, 427 ср, 416м.

Метод Б (для Ln = Eu).

Суспензию $\{[\text{EuCd}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2] \text{MeCN}\}_n$ (11.0 мг, 0.0095 ммоль) и 4-фенилбензойной кислоты (10.0 мг, 0.0505 ммоль) в 5 мл MeCN поместили в тефлоновый реактор и нагревали при 120 °С в течение 14 ч, затем оставили медленно остывать в реакторе в течение суток. Образовавшийся бесцветный раствор оставляли при комнатной температуре на месяц. Наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией.

Выход: 1.7 мг (24%). ИК (cm^{-1}): 3028 сл, 1605 ср, 1585 ср, 1570 ср, 1545 ср, 1525 с, 1510 с, 1485 ср, 1448 ср, 1404 с, 1364 о. с, 1304 с, 1292 ср, 1192 ср, 1175 ср, 1160 ср, 1143 ср, 1038 сл, 1019 сл, 1105 ср, 1075 сл, 1006 ср, 966 сл, 915 сл, 857 с, 790 с, 745 о. с, 707 ср, 693 о. с, 652 с, 639 сл, 616 сл, 568 сл, 543 ср, 527 ср, 471 о. с, 420 ср, 409м.

$[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ (107·Ln, Ln = Gd, Eu, Tb, Dy)

Метод А (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy).

Смесь $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{H}\text{piv})_7]$ (x мг, 0.1 ммоль) и $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{H}\text{piv})_2]$ (147 мг, 0.2 ммоль) растирали в агатовой ступке до образования однородной смеси и нагревали в течение 5-7

минут при 165 °С, при этом наблюдалось дымовыделение. К реакционной смеси приливали *o*-ксилол (2 мл), а затем нагревали до 165 °С и перемешивали до полного испарения *o*-ксилола. Образовавшийся бирюзовый осадок растворяли в кипящем этаноле (40 мл), бирюзовый раствор фильтровали, концентрировали до 20-25 мл и оставляли при комнатной температуре на 60 ч. Наблюдала образование голубых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали в холодном MeCN (5-8 мл, 2 °С).

Для {Cu₂Eu₂} x = 178 мг. Выход: 76 мг (50%). Вычислено для C₄₈H₁₀₆Cu₂Eu₂O₂₆ (%): С, 37.67; Н, 6.98. Найдено(%): С, 37.3; Н, 7.1.

Для {Cu₂Gd₂} x = 162 мг. Выход: 83 мг (54%). Вычислено для C₄₈H₁₀₆Cu₂Gd₂O₂₆ (%): С, 37.41; Н, 6.93. Найдено(%): С, 37.1; Н, 7.0.

Для {Cu₂Tb₂} x = 178 мг. Выход: 80 мг (52%). Вычислено для C₄₈H₁₀₆Cu₂Tb₂O₂₆ (%): С, 37.33; Н, 6.92. Найдено(%): С, 37.0; Н, 6.9.

Для {Cu₂Dy₂} x = 178 мг. Выход: 75 мг (48%). Вычислено для C₄₈H₁₀₆Cu₂Dy₂O₂₆ (%): С, 37.16; Н, 6.89. Найдено(%): С, 37.3; Н, 6.8.

ИК (см⁻¹): 2961 ср, 2929 сл, 2868 сл, 1528 о. с, 1482 о. с, 1458 ср, 1419 о. с, 1376 с, 1359 с, 1225 с, 1089 сл, 1046 ср, 938 сл, 897 ср, 806 ср, 788 ср, 702 ср, 602 с, 575 ср, 537 ср, 442 с, 430 ср, 419 ср.

Метод Б (Ln = Gd).

К раствору Gd(NO₃)₃·6H₂O (180 мг, 0.4 ммоль), Cu(NO₃)₂·3H₂O (193 мг, 0.8 ммоль) и пивалиновой кислоты (286 мг, 2.8 ммоль) в горячем MeCN (75 °С) приливали раствор NaOH (112 мг, 2.8 ммоль) в горячем EtOH (15 мл, 75 °С). Полученный раствор кипятили и перемешивали в течение 15 минут, затем охлаждали до комнатной температуры. Образовался голубой осадок, который отделяли, растворяли в горячем EtOH (30 мл, 75 °С), полученный этанольный раствор отфильтровали, фильтрат оставили при комнатной температуре на 60 ч. Наблюдала образование голубых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли и промывали холодным MeCN (5-8 мл, 2 °С).

Выход: 82 мг (26%). Вычислено для C₄₈H₁₀₆Cu₂Gd₂O₂₆ (%): С, 37.41; Н, 6.93. Найдено(%): С, 37.1; Н, 7.0. ИК (см⁻¹): 2961 ср, 2929 сл, 2868 сл, 1528 о. с, 1482 о. с, 1458 ср, 1419 о. с, 1376 с, 1359 с, 1225 с, 1089 сл, 1046 ср, 938 сл, 897 ср, 806 ср, 788 ср, 702 ср, 602 с, 575 ср, 537 ср, 442 с, 430 ср, 419 ср.

[Cu₉Ln₉(piv)₂₁(μ₃-OH)₂₁(OH)(EtOH)₅]²⁺·2(NO₃⁻) (108·Ln, Ln = Eu, Gd, Dy, Tb)

Метод А (Ln = Eu, Gd, Dy, Tb).

Кипящий этанольный раствор NaOH (120 мг, 3.0 ммоль) приливали к раствору [Cu₂(piv)₄(Hpiv)₂] (396 мг, 0.54 ммоль) и Ln(NO₃)₃·xH₂O (x = 5: Ln = Dy; x = 6: Ln = Eu, Gd, Tb; 1.08 ммоль) в горячем ацетонитриле (50 мл, ~78 °С). Образовавшуюся смесь нагревали

до кипения и перемешивали в течение 2 ч, охлаждали до 40-50 °С, образовавшийся бесцветный осадок отфильтровали. Из голубого прозрачного раствора через 1-2 сут наблюдали образование голубых кристаллов, которые отделяли и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом. Выход: 320-370 мг (около 50-60%).

Вычислено для $C_{123}H_{259}Cu_9Eu_9N_4O_{77}$: С, 29.75; Н, 5.26; N, 1.13 Найдено: С, 29.9; Н, 5.4; N, 1.2. Вычислено для $C_{123}H_{259}Cu_9Gd_9N_4O_{77}$: С, 29.47; Н, 5.21; N, 1.12 Найдено: С, 29.4; Н, 5.0; N, 1.3. Вычислено для $C_{123}H_{259}Cu_9Dy_9N_4O_{77}$: С, 29.19; Н, 5.16; N, 1.11 Найдено: С, 29.0; Н, 5.3; N, 1.0. Вычислено для $C_{123}H_{259}Cu_9Tb_9N_4O_{77}$: С, 29.38; Н, 5.19; N, 1.11 Найдено: С, 29.1; Н, 5.1; N, 1.0. ИК (cm^{-1}): 3612 сл, 3468сл. ш, 3371сл. ш, 2962 ср, 2930 сл, 2871 сл, 1688 сл, 1597 с, 1548 о. с, 1484 о. с, 1460 ср, 1423 о. с, 1360 о. с, 1227 с, 1071 сл, 1050 сл, 1031 сл, 896 ср, 823 сл, 785 сл, 738 сл, 707 ср, 612 ср, 595 ср, 566 ср, 492 сл, 476 сл, 435сл.

Метод Б (Ln = Gd).

К раствору $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (226 мг, 0.50 ммоль), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (122 мг, 0.50 ммоль) и пивалиновой кислоты (119 мг, 1.17 ммоль) в горячем MeCN (75 °С) приливали раствор NaOH (96 мг, 2.39 ммоль) в горячем EtOH (15 мл, 75 °С). Полученный голубой раствор кипятили и перемешивали в течение 45 минут, затем охлаждали до комнатной температуры и отфильтровали образовавшийся бесцветный осадок. Из раствора через 24 ч наблюдали образование голубых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли и промывали холодным MeCN (5-8 мл, 2 °С).

Выход: 95 мг (34%). Вычислено для $C_{123}H_{259}Cu_9Gd_9N_4O_{77}$: С, 29.47; Н, 5.21; N, 1.12 Найдено: С, 29.2; Н, 5.6; N, 1.0. ИК (cm^{-1}): 3612 сл, 3468сл. ш, 3371сл. ш, 2962 ср, 2930 сл, 2871 сл, 1688 сл, 1597 с, 1548 о. с, 1484 о. с, 1460 ср, 1423 о. с, 1360 о. с, 1227 с, 1071 сл, 1050 сл, 1031 сл, 896 ср, 823 сл, 785 сл, 738 сл, 707 ср, 612 ср, 595 ср, 566 ср, 492 сл, 476 сл, 435сл.

$[Cu_{10}Ho_9(piv)_{23}(m_3-OH)_{22}(H_2O)_4]^{2+} \cdot 2(NO_3^-) \cdot 3Me_2CO \cdot EtOH$ (109)

Навески $[Cu_2(piv)_4(Hpiv)_2]$ (132 мг, 0.18 ммоль) и $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (159 мг, 0.36 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN при нагревании (75 °С) и перемешивании. К полученному раствору приливали раствор NaOH (40 мг, 1 ммоль) в горячем (75 °С) EtOH. Реакционную смесь упарили до 5 мл. Из полученного голубого раствора через 24 ч наблюдали выпадение голубого осадка. Осадок отделяли и растворили в 25 мл ацетона. Полученный голубой раствор фильтровали, упаривали до 10 мл и через 60 ч наблюдали образование голубых кристаллов, которые отделяли декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом.

Выход: 6 мг (3 %). Вычислено для $C_{126}H_{261}Cu_{10}Ho_9N_2O_{83}$ (%): С, 28,81; Н, 5,01; N, 0,53. Найдено(%): С, 28,9; Н, 4,8; N 0,9. ИК (cm^{-1}): 3365 ср. ш, 2962 ср, 2930 ср, 2871 ср, 1600

с, 1553 о. с, 1484 о. с, 1460 с, 1423 о. с, 1361 о. с, 1228 о. с, 1031 ср, 937 ср, 897 ср, 836 сл, 790 ср, 744 ср, 709 ср, 597 с, 569 ср, 501 ср.



Метод А (Ln = Gd, Tb).

К раствору $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)$ (100.0 мг, 0.02 ммоль) в смеси MeCN (15 мл) и EtOH (10 мл) при нагревании (50 °С) и перемешивании прибавляли раствор ZnCl_2 (8.2 мг, 0.06 ммоль) в смеси MeCN (5 мл) и EtOH (5 мл). Образующуюся суспензию перемешивали еще 15 мин, а затем оставили при комнатной температуре на 1 ч. Наблюдали образование голубого осадка, который отделяли и растворили в 25 мл этанола. К полученному раствору прибавили 10 мл бензола, отфильтровали раствор, упарили полученный раствор до 20 мл и оставили при комнатной температуре на 48ч. Наблюдали образование голубых кристаллов, которые отделяли декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) ацетонитрилом.

Выход: 40 мг (41%). Вычислено для $\text{C}_{115}\text{H}_{235}\text{ClCu}_9\text{Gd}_9\text{N}_2\text{O}_{75}$ (%): С, 28.37; Н, 4.87; N, 0.58. Найдено(%): С, 28.0; Н, 4.9; N 0.3. ИК (cm^{-1}): 3620 сл, 3451сл. ш, 2961 ср, 2930 сл, 2904 с, 2870 сл, 1696 сл, 1599 с, 1552 о. с, 1484 о. с, 1459 ср, 1423 о. с, 1360 о. с, 1227 с, 1052 сл, 1031 сл, 936 сл, 895 ср, 784 сл, 759 сл, 710 сл, 611 сл, 592 ср, 566 ср, 508 сл, 463 сл, 450 сл, 437 сл, 423сл.

Для Ln = Tb применялась методика, аналогичная вышеописанной. Использовались навески 200 мг (0.04 ммоль) $[\text{Cu}_9\text{Tb}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)$ и 16 мг (0.12 ммоль) ZnCl_2 и двукратный объем растворителей.

Выход: 52 мг (54%). Вычислено для $\text{C}_{115}\text{H}_{235}\text{ClCu}_9\text{Tb}_9\text{N}_2\text{O}_{75}$ (%): С, 28.28; Н, 4.85; N, 0.57. Найдено(%): С, 28.2; Н, 5.1; N 0.4.

Метод В (Ln = Gd).

К раствору $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-)$ (100.0 мг, 0.02 ммоль) в смеси MeCN (15 мл) и EtOH (10 мл) при нагревании (50 °С) и перемешивании прибавляли раствор $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14.3 мг, 0.06 ммоль) в смеси MeCN (5 мл) и EtOH (5 мл). Образующуюся суспензию перемешивали еще 15 мин, а затем оставили при комнатной температуре на 1 ч. Наблюдали образование голубого осадка, который отделяли и растворили в 25 мл этанола. К полученному раствору прибавили 10 мл бензола и 5 мл CH_2Cl_2 , затем раствор фильтровали, упарили до 20 мл и оставили при комнатной температуре на 48 ч. Наблюдали образование голубых кристаллов, которые отделяли декантацией и промывали холодным ($t = -18$ °С) этанолом.

Выход: 5 мг (5%). Вычислено для $\text{C}_{115}\text{H}_{235}\text{ClCu}_9\text{Gd}_9\text{N}_2\text{O}_{75}$ (%): С, 28.37; Н, 4.87; N, 0.58. Найдено(%): С, 28.1; Н, 4.4; N 0.3.

[Cu₉Gd₉(2-naph)₂₁(H₂O)₆(OH)₂₁Cl]²⁺·2(NO₃⁻)·18H₂O (111)

Навески CuCl₂·2H₂O (51 мг, 0.3 ммоль) и Gd(NO₃)₃·6H₂O (136 мг, 0.3 ммоль) растворяли в 30 мл MeCN при нагревании (75 °С) и перемешивании с образованием темно-желтого раствора. Навески 2-нафтойной кислоты (103 мг, 0.6 ммоль) и NaOH (60 мг, 1.5 ммоль) растворяли в 30 мл EtOH при нагревании (75 °С) и перемешивании. Два полученных раствора смешивали при нагревании и активном перемешивании, при этом наблюдали образование бледно-голубого мелкокристаллического осадка. Полученную смесь кипятили и перемешивали в течение 30 мин, затем охлаждали до 40 °С и фильтровали. Из голубого маточного раствора через 48 ч наблюдали образование голубых кристаллов, которые отделяли и промывали холодным (t = -18 °С) ацетонитрилом.

Выход: 18 мг (8%). Вычислено для C₂₃₁H₂₁₆ClCu₉Gd₉N₂O₉₃ (%): С, 42.48; Н, 3.33; N, 0.43. Найдено(%): С, 42.1; Н, 3.6; N 0.6. ИК (см⁻¹): 3428сл. ш, 3055 сл, 1632 сл, 1600 ср, 1585 ср, 1546 с, 1503 ср, 1467 с, 1398 о. с, 1355 о. с, 1269 ср, 1240 ср, 1205 ср, 1137 ср, 1105 сл, 1043 сл, 1017 сл, 955 сл, 915 сл, 895 сл, 866 ср, 834 сл, 785 о. с, 762 с, 736 ср, 709 ср, 637 сл, 595 ср, 562 ср, 516 сл, 506 сл, 487 ср, 471 ср, 443сл.

[Cu₃Gd₂(piv)₈(NO₃)₄(Pyz)₃]_n (112)

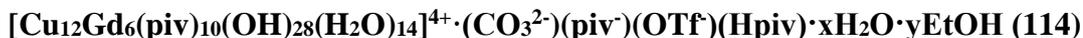
К раствору [Cu₂(piv)₂(Hpiv)₄] (100 мг, 0.135 ммоль) в 25 мл ацетонитрила прибавляли навеску (60 мг, 0.75 ммоль) пиразина. Наблюдали образование осадка зеленого цвета. К полученной смеси прибавили навеску (122 мг, 0.27 ммоль) Gd(NO₃)₃·6H₂O. Раствор интенсивно перемешивали и наблюдали изменение окраски раствора от зелено-синей и голубой до темно-синей, при этом наблюдали образование фиолетового осадка. Осадок отфильтровали, из раствора через 24 ч наблюдали образование кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли декантацией и промывали холодным (t = -18 °С) ацетонитрилом.

Выход: 25 мг (16% по Cu). Вычислено для C₅₂H₈₄Cu₃Gd₂N₁₀O₂₈ (%): С, 34,65; Н, 4,70; N, 7,77. Найдено(%): С, 34,2; Н, 5,0; N 7,80. ИК (см⁻¹): 2959 ср, 2926 сл, 1603 о. с, 1481 о. с, 1456 ср, 1416 о. с, 1376 с, 1360 с, 1291 сл, 1224 о. с, 1160 сл, 1135 сл, 1071 сл, 1046 с, 937 сл, 895 ср, 798 ср, 789 с, 746 сл, 618 с, 443ос.

[EuCu₂(piv)₇(H₂O)₂]_n·1.5nC₂H₅OH (113)

Навески [Cu₂(piv)₄(Hpiv)₂] (132 мг, 0.18 ммоль) и Gd(OTf)₃ (216 мг, 0.36 ммоль) растворяли в 40 мл MeCN при нагревании (75 °С) и перемешивании. К полученной суспензии приливали раствор NaOH (40 мг, 1.0 ммоль) в горячем (75 °С) EtOH. Реакционную смесь нагревали (75 °С) и перемешивали в течение 1 ч. Раствор отфильтровали и упаривали до 20 мл. Из раствора через 24 ч наблюдали выпадение голубого осадка, который отделяли и растворили в 35 мл этанола. Раствор отфильтровали, упарили до 20 мл. Через 12 ч наблюдали образование голубых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли декантацией и промывали холодным (t = -18 °С) этанолом.

Выход: 35 мг (31 %). Вычислено для $C_{38}H_{76}Cu_2EuO_{17.5}$ (%): С, 41.79; Н, 7.01. Найдено(%): С, 41.4; Н, 7.3. ИК (cm^{-1}): 3334сл. ш, 2960 ср, 2930 сл, 2871 сл, 1562 о. с, 1544 о. с, 1482 о. с, 1460 ср, 1414 о. с, 1377 с, 1359 с, 1260 ср, 1226 о. с, 1195 ср, 1173 ср, 1092 сл, 1037 ср, 937 сл, 899 ср, 806 сл, 788 ср, 766 сл, 616 ср, 567 ср, 552 сл, 535 сл, 517 сл, 480 сл, 470 сл, 438 ср.



(количество молекул воды и этанола из данных РСА уточнить не удалось вследствие их разупорядоченности)

К раствору $Gd(OTf)_3$ (216 мг, 0.36 ммоль) и $[Cu_2(piv)_4(Hpriv)_2]$ (132 мг, 0.18 ммоль) в горячем EtOH (75°C) приливали раствор NaOH (40 мг, 1.0 ммоль) в горячем EtOH (15 мл, 75 °C). Полученный раствор кипятили и перемешивали в течение 15 минут, затем охлаждали до комнатной температуры и отфильтровали. Из полученного раствора через 60 ч наблюдали образование голубых кристаллов, пригодных для РСА. Кристаллы отделяли декантацией и промывали холодным MeCN (5-8 мл, 2 °C).

Выход: 8 мг (3 %). Найдено(%): С, 22.5; Н, 4.7. ИК (cm^{-1}): 3582 сл, 3390сл. ш, 2963 ср, 2928 сл, 2873 сл, 1570 с, 1538 о. с, 1482 о. с, 1458 ср, 1416 о. с, 1377 с, 1360 о. с, 1262 сл, 1225 с, 1175 сл, 1088 сл, 1047 ср, 938 сл, 897 ср, 806 ср, 789 сл, 696 ср, 616 ср, 602 с, 574 ср, 535 ср, 447 ср.



Навески $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (121 мг, 0.5 ммоль) и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (226 мг, 0.5 ммоль) растворяли в смеси MeCN (10 мл)/EtOH (20мл) при нагревании (75 °C) и перемешивании. К полученному голубому раствору приливали малыми порциями горячий (75 °C) раствор NaOH (86 мг, 2.15 ммоль) в 20 мл EtOH. Образовавшийся коричневый осадок отфильтровали, к нему прилили 40 мл ацетонитрила и к полученной смеси прибавили навеску (131 мг, 1.17 ммоль) 2-фуранкарбоновой кислоты. Полученный раствор кипятили при интенсивном перемешивании в течение 3 ч, охладили до 40-50 °C. Образовавшийся бесцветный осадок отфильтровали, из бирюзового фильтрата через 16 ч наблюдали образование пригодных для РСА голубых кристаллов, которые отделяли и промывали холодным ($t = -18$ °C) ацетонитрилом.

Выход 11 мг (11%). Вычислено для $C_{28}H_{24}Cu_2N_4O_{12}$ (%): С, 45.72; Н, 3.29; N, 7.62. Найдено(%): С, 45.4; Н, 3.6; N 7.2.



Навески $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (121 мг, 0.5 ммоль) и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (226 мг, 0.5 ммоль) растворяли в смеси MeCN (10 мл)/EtOH (20мл) при нагревании (75 °C) и перемешивании. К полученному голубому раствору приливали малыми порциями горячий (75 °C) раствор NaOH (86 мг, 2.15 ммоль) в 20 мл EtOH. Образовавшийся коричневый осадок

отфильтровали, к нему прилили 40 мл ацетонитрила и к полученной смеси прибавили навеску (219 мг, 1.17 ммоль) 1-нафтилуксусной кислоты. Полученный раствор кипятили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч, охладили до 30 °С. Образовавшиеся бесцветный и бирюзовый мелкодисперсные осадки отфильтровали, зеленый фильтрат оставили при комнатной температуре на 24 ч и наблюдали образование пригодных для РСА зеленых кристаллов, которые отделяли и промывали холодным ($t = -18\text{ °C}$) ацетонитрилом.

Выход: 62 мг (24%). Вычислено для $C_{56}H_{48}Cu_2N_4O_8$ (%): С, 65.17; Н, 4.69; N, 5.43. Найдено(%): С, 65.3; Н, 4.4; N 5.2. ИК (cm^{-1}): 3054 сл, 3009 сл, 2937 сл, 2302 сл, 2275 сл, 2251 сл, 1617 о. с, 1598 с, 1511 ср, 1394 о. с, 1296 ср, 1260 ср, 1238 ср, 1186 сл, 1168 сл, 1142 сл, 1077 сл, 1020 сл, 931 сл, 882 сл, 862 сл, 835 сл, 805 ср, 793 с, 782 о. с, 715 с, 639 с, 590 ср, 578 ср, 544 с, 473 сл, 463 сл, 438 ср, 431 ср, 419сл.

$[Cu_{36}Gd_{24}(OH)_{72}(PhCO_2)_{60}(NO_3)_6(MeCN)_2(H_2O)_{10}] \cdot 6(NO_3^-) \cdot 7MeCN$ (117)

Навески $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (121 мг, 0.5 ммоль) и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (226 мг, 0.5 ммоль) растворяли в смеси MeCN (10 мл)/EtOH (20мл) при нагревании (75 °С) и перемешивании. К полученному голубому раствору приливали малыми порциями горячий (75 °С) раствор NaOH (86 мг, 2.15 ммоль) в 20 мл EtOH. Образовавшийся коричневый осадок отфильтровали, к нему прилили 40 мл ацетонитрила и к полученной смеси прибавили навеску (143 мг, 1.17 ммоль) бензойной кислоты. Полученный раствор кипятили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч, затем оставили при комнатной температуре на 2 ч. Наблюдали образование бесцветного осадка. Осадок отфильтровали, фильтрат оставили при комнатной температуре на 5 сут. Образовавшиеся из маточного раствора крупные голубые кристаллы были пригодны для РСА. Кристаллы отделяли декантацией и промывали холодным ($t = -18\text{ °C}$) ацетонитрилом.

Выход: 37 мг (18% по Cu). Найдено(%): С, 33.2; Н, 2.1; N 1.1. ИК (cm^{-1}): 3478сл. ш, 1594 с, 1544 о. с, 1493 ср, 1402 о. с, 1302 с, 1177 сл, 1070 сл, 1025 ср, 846 сл, 818 сл, 716 о. с, 685 ср, 670 ср, 562 сл, 512 сл, 466сл.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

Для синтеза карбоксилатных гетерометаллических соединений нами были использованы следующие синтетические подходы: 1) обменные реакции неорганических солей металлов с солями щелочных металлов карбоновых кислот; 2) взаимодействие неорганических солей металлов с карбоксилатными комплексами; 3) замещение пивалат-анионов в гетерометаллических комплексах на анионы другой карбоновой кислоты.

Результаты, представляемые в данной диссертационной работе, мы разделили на пять частей: 3.1. Первая часть посвящена синтезу карбоксилатных соединений Zn и Cd с ароматическими N-донорными лигандами. 3.2. Во второй части обсуждаются получение и химическая активность карбоксилатных комплексов Ln(III) и гетерометаллических соединений Zn^{II}-Ln^{III} и Cd^{II}-Ln^{III}. 3.3. В третьей части приводятся данные о полученных нами гетерометаллических соединениях Cu-Ln. 3.4. В четвертой части обсуждаются результаты оптических и фотолюминесцентных исследований гомо- и гетерометаллических комплексов Zn(II), Cd(II) и Ln(III), синтез которых описан в первой и второй частях. 3.5. В пятой части приводятся результаты исследования магнитных свойств гомо- и гетерометаллических соединений, получение которых приведено в частях два и три.

3.1. Синтез и строение гомометаллических соединений цинка(II) и кадмия(II).

Прямым взаимодействием пивалатов Zn(II) и Cd(II) общего состава {M(piv)₂} [52, 55] или 3,5-дитретбутилбензоата Zn(II) состава [Zn₃(bzo)₆(EtOH)₂] [141] со стехиометрическим количеством бидентатных хелатирующих N-донорных лигандов – 2,2'-бипиридином (bpy), 1,10-фенантролином (phen), 2,9-диметил-1,10-фенантролином (neocup), 4,7-дифенил-1,10-фенантролином (batho), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролином (bathocup) и 2,2';6',2"-терпиридином (terpy) получена систематическая серия координационных соединений: [Zn(piv)₂(bpy)] (**84** и **84***), [Cd₂(piv)₄(bpy)₂] (**85**), [Zn₂(piv)₄(phen)₂] (**86**), [Cd₂(piv)₄(phen)₂] (**87**), [M(piv)₂(neocup)] (M = Zn (**88**), Cd (**89**)), [M(piv)₂(bathocup)]·0.5MeCN (M = Zn (**90**), Cd (**91**)), [Zn(piv)₂(batho)] (**92**), [Cd₂(piv)₄(batho)₂] (**93**), [Zn(piv)₂(terpy)]·MeCN (**94**), [Cd(piv)₂(terpy)] (**95**), [Zn(bzo)₂(phen)·2H₂O] (**96**), [Zn(bzo)₂(batho)(H₂O)] (**97**).

Соединение [Cd(bzo)₂(batho)(H₂O)] (**98**) получали в две стадии из нитрата кадмия(II). Продукт взаимодействия нитрата кадмия(II) и 3,5-дитретбутилбензоата калия (был получен по аналогии с [Zn₃(bzo)₆(EtOH)₂]) в этаноле выделили, при нагревании растворили в ацетонитриле и прибавили 4,7-дифенил-1,10-фенантролин.

Кристаллы полученных соединений были выделены при кристаллизации маточных растворов или перекристаллизацией твёрдых осадков из органических растворителей (EtOH, MeCN).

Основные длины связей полученных соединений приведены в таблице 12.

3.1.1. Строение соединений $\{M^{II}(RCOO)_2(L)\}_x$ ($M^{II} = Zn, Cd$; $x = 1$ или 2)

Молекулярная и кристаллическая структура $[Zn(piv)_2(bpy)]$ (**84** и **84***) и $[Cd_2(piv)_4(bpy)_2]$ (**85**). Моноядерный комплекс **84** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$, ось второго порядка C_2 проходит через атом Zn1 и центр связи C6–C6A в молекуле bpy (рис. 17). Геометрия координационного полиэдра ZnN_2O_2 , образованного двумя атомами N хелатной молекулы bpy и двумя атомами O монодентатно связанных карбоксилатных групп, соответствует искажённому тетраэдру. Некоординированные атомы O пивалат-аниона и атом металла образуют короткие контакты (расстояние Zn1-O2 составляет 2.496(1) Å). В кристалле между пиридилными фрагментами bpy соседних молекул комплекса наблюдаются π -стэкинг взаимодействия (кратчайшее расстояние между атомами C фрагментов – 3.404 Å), что приводит к образованию супрамолекулярной цепочки (рис. 17б).

Так же была выделена вторая модификация комплекса **84***, которая в редких случаях образуется в качестве сопродукта при получении **84**. Геометрия кристаллов **84*** соответствует моноклинной пространственной группе $P2_1/n$. В данной структуре атом цинка находится в искаженном октаэдрическом окружении (ZnN_2O_4), которое сформировано двумя атомами азота хелатной молекулы bpy и четырьмя атомами O двух хелатно координированных piv (таблица 12). В кристалле молекулы комплекса **84*** изолированы друг от друга.

Биядерный комплекс **85** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ ($Cd \dots Cd$ 3.762 Å), центр симметрии расположен между атомами металлов (рис. 17в). Два атома Cd, связанные между собой двумя хелатно-мостиковыми анионами триметилуксусной кислоты, достраивают свое координационное окружение до искаженного одношапочного октаэдра связыванием двух атомов O хелатирующего аниона piv и двух атомов N молекулы bpy, соответственно (таблица 12). Геометрия полиэдра CdN_2O_5 соответствует искаженному одношапочному октаэдру. В кристалле между пиридилными фрагментами соседних молекул комплекса сформированы π -стэкинг взаимодействия (кратчайшее расстояние между атомами C фрагментов – 3.448 Å), что приводит к образованию супрамолекулярной цепочки (рис. 17г).

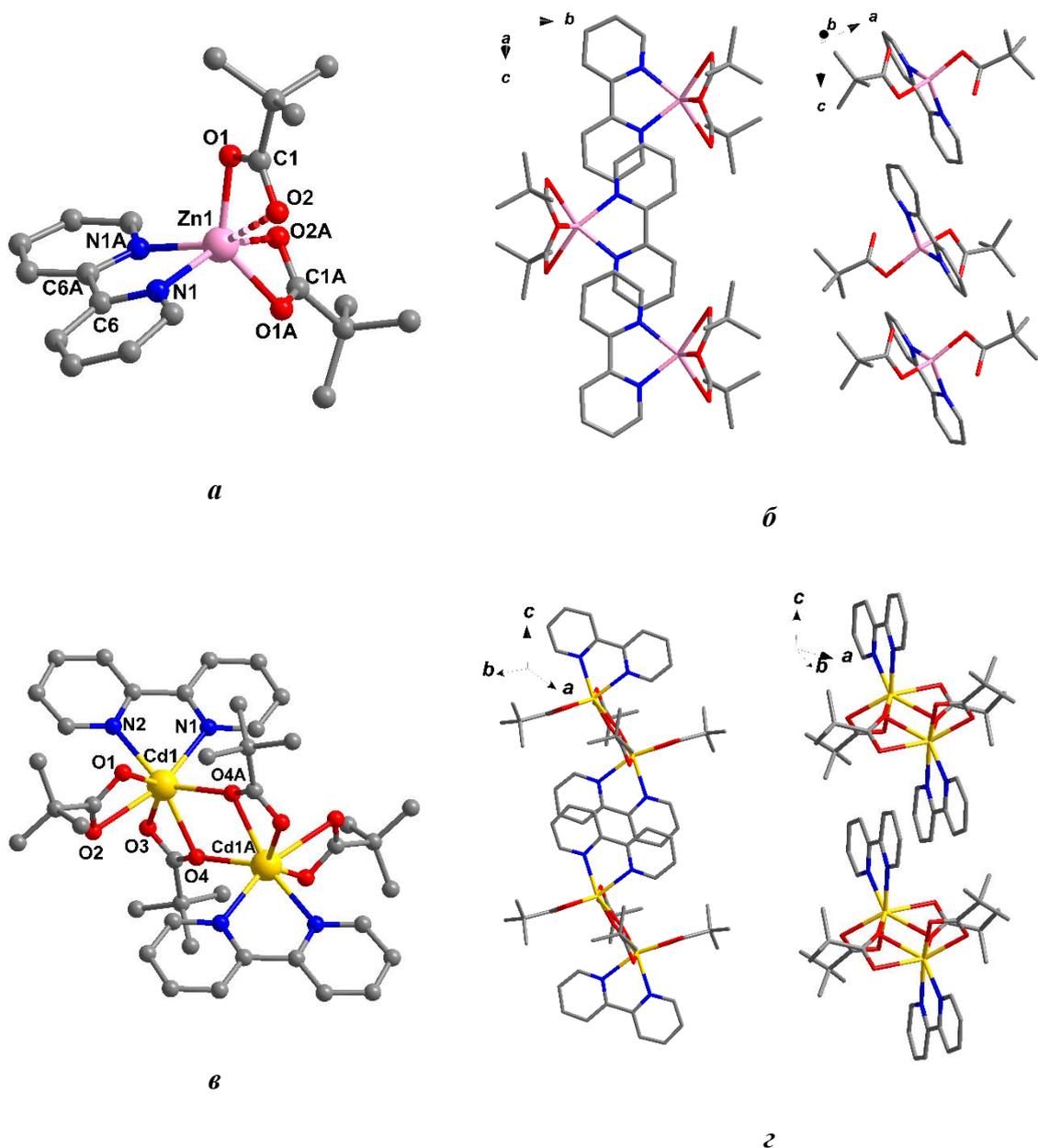


Рисунок 17. Молекулярная структура (а) и кристаллическая упаковка (б), показанная с двух ракурсов, для комплекса $[Zn(piv)_2(bpy)]$ (**84**). Молекулярная структура (в) и кристаллическая упаковка (г), показанная с двух ракурсов для комплекса $[Cd_2(piv)_4(bpy)_2]$ (**85**). Атомы водорода не показаны.

Молекулярная и кристаллическая структура $[Zn_2(piv)_4(phen)_2]$ (**86**) и $[Cd_2(piv)_4(phen)_2]$ (**87**). Комплекс **86** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pccn$ и представляет собой биядерную молекулу, в которой два атома Zn1 и Zn1A (между атомами цинка проходит ось симметрии C_2) связаны двумя мостиковыми карбоксильными группами piv (Zn1-O 2.000(2), 2.085(2) Å) (рис. 18а). Каждый атом металла достраивает свое окружение до искаженной тригональной бипирамиды ($\tau = 0.39$ [1] за счет координации монодентатно связанной пивалатной группы (Zn1-O 1.929(2) Å) и хелатно

связанной молекулы 1,10-phen (Zn1-N 2.112(3), 2.200(3) Å). Между пиридинскими фрагментами 1,10-phen в молекуле комплекса имеют место π - π стекинг-взаимодействия, расстояние между центроидами колец N2C16-C20 и N2AC16A-C20A составляет 3.67 Å. Анализ упаковки в кристалле так же выявил наличие межмолекулярных перекрытий между ароматическими фрагментами 1,10-phen соседних молекул: два пиридинских фрагмента одного 1,10-phen взаимодействуют с тремя пиридинскими фрагментами трех соседних молекул комплекса (расстояние между центроидами колец составляет 3.59, 3.99, 3.99 Å) формируя слой параллельный плоскости *ab* в кристалле (рис. 18б). В сформированном слое молекулы 1,10-phen направлены внутрь, а *tert*-бутильные группы наружу (рис. 18б).

Биядерный комплекс **87** кристаллизуется в пространственной группе *C2/c*. Ось симметрии *C2* проходит между атомами кадмия Cd1 и Cd1A, которые связаны между собой двумя хелатно-мостиковыми карбоксилатными лигандами (Cd-O 2.273(4)—2.563(7) Å) (рис. 18в). Каждый атом кадмия достраивает свое координационное окружение до одношапочной тригональной призмы (*C2v*, параметр $S_Q(P) = 5.793$ (здесь и далее геометрия полиэдров Cd определена с помощью программы Shape v2.1 [5–7, 21, 22, 36, 97], более подробную информацию см. в экспериментальной части)) за счет двух атомов O хелатно-связанной пивалатной группы (Cd-O 2.268(3)—2.474(3) Å) и атомов N молекулы 1,10-фенантролина (Cd-N 2.342(3)—2.409(3) Å). Ароматические кольца 1,10-фенантролина в молекуле **87** образуют внутримолекулярные π - π стекинг-взаимодействия (кратчайшее расстояние между атомами соседних молекул 1,10-фенантролина составляет 3.356(5) Å (C...N); угол между их плоскостями - 8.79(5)°). В кристалле между пиридинскими фрагментами соседних молекул комплекса также наблюдаются π -стекинг взаимодействия (кратчайшее расстояние между атомами C фрагментов - 3.391(6) Å; угол между их плоскостями - 0.01(6)°), что приводит к образованию супрамолекулярной цепочки (рис. 18г).

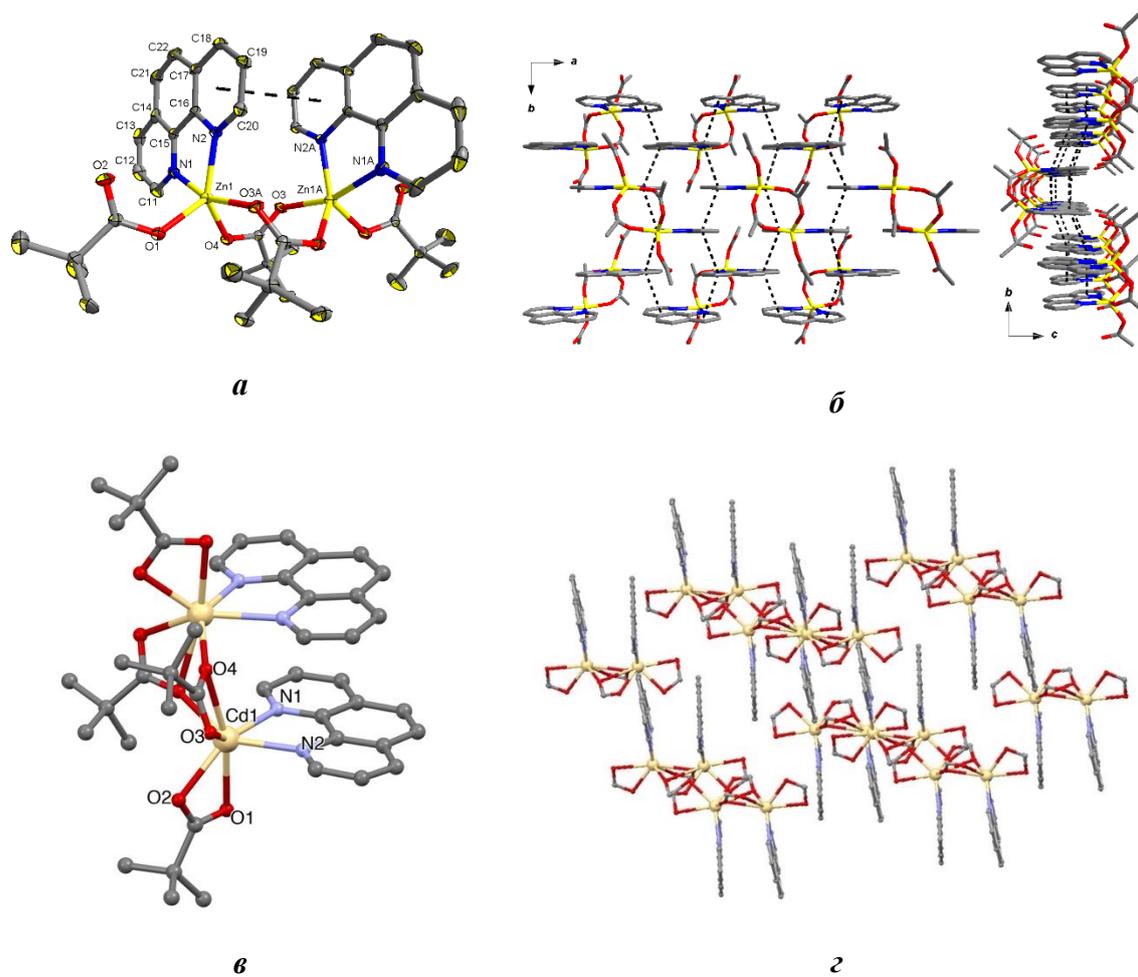


Рисунок 18. Молекулярная структура и кристаллическая упаковка для комплексов $[\text{Zn}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (**86**) (*a* и *б*) и $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (**87**) (*в* и *з*). Атомы водорода не показаны.

Молекулярная и кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{neocup})]$ (**88**) и $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{neocup})]$ (**89**). Моноядерные координационные соединения **88** и **89** кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P-1$ (рис. 19, таблица 12). Геометрия координационного полиэдра ZnN_2O_3 в комплексе **88** соответствует искажённой квадратной пирамиде ($\tau = 0.01$) [1] и сформирован двумя атомами N молекулы неосипр и тремя атомами O от монодентатной (несвязанный атом O монодентатной группы расположен на несвязывающем расстоянии от металла (2.611(3) Å)) и хелатной карбоксилатных групп (таблица 12).

Увеличение атомного и Ван дер Ваальсового радиусов при переходе от цинка(II) к кадмию(II) сопровождается увеличением координационного числа атома Cd1 в **89** до шести. Форма координационного полиэдра CdN_2O_4 наиболее близка к тригональной призме.

Упаковки молекул **88** и **89** в кристаллах схожи. Между ароматическими системами молекул неосипр пар молекул комплекса, формируются π -стэкинг взаимодействия

(кратчайшие расстояния между атомами С фрагментов – 3.352 Å в **88** и 3.374 Å в **89**) (рис. 19б,з).

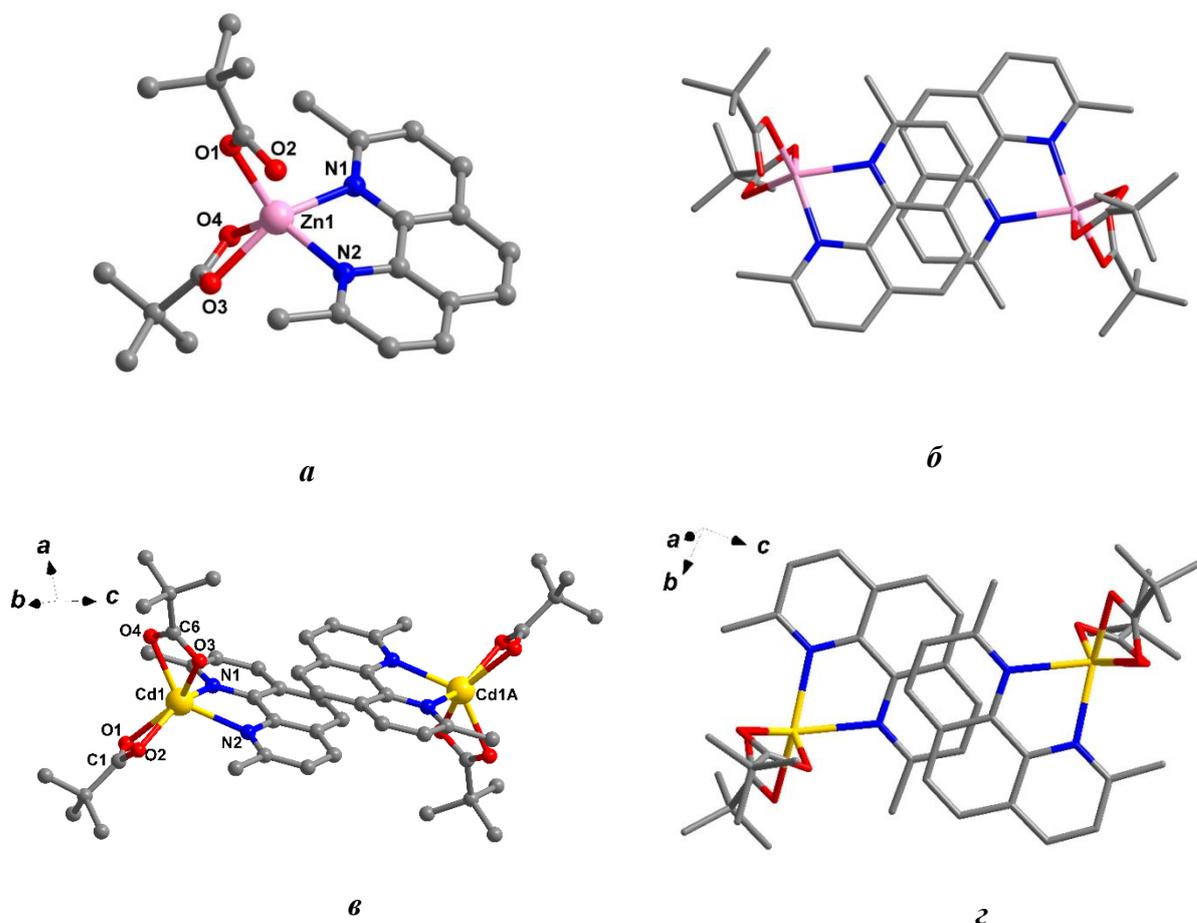


Рисунок 19. Молекулярная структура (*а, в*) и кристаллическая упаковка (*б, з*) для комплексов $[Zn(piv)_2(neocup)]$ (**88**: *а, б*) и $[Cd(piv)_2(neocup)]$ (**89**: *в, з*). Атомы водорода не показаны.

Молекулярная и кристаллическая структура $[Zn(piv)_2(bathocup)] \cdot 0.5MeCN$ (**90**) и $[Cd(piv)_2(bathocup)] \cdot 0.5MeCN$ (**91**). Моноядерные комплексы **90** и **91** кристаллизуются в пространственной группе $Pna2_1$ в виде сольвата с одной молекулой MeCN на две молекулы комплекса. В элементарных ячейках обоих комплексов ($Z = 4$) присутствуют по две независимые молекулы с близкими строением и значениями длин связей (таблица 12).

Способы координации атомов Zn1 и Cd1, наблюдаемые в молекулах **90** и **91** (рис. 20, таблица 12), аналогичны описанным выше для комплексов **88** и **89**. В комплексе **90** несвязанный атом О монодентатной группы расположен на несвязывающем расстоянии от металла 2.629(6) Å, полиэдр ZnN_2O_3 соответствуют искажённой квадратной пирамиде ($\tau = 0.31$ и 0.41) [1], полиэдр CdN_2O_4 в **91** - тригональной призме.

Анализ кристаллических упаковок молекул соединений **90** и **91** в кристалле (рис. 20) показал, что молекулы обоих соединений связываются в димеры посредством межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий между фенантролиновыми и фенильными фрагментами двух независимых молекул.

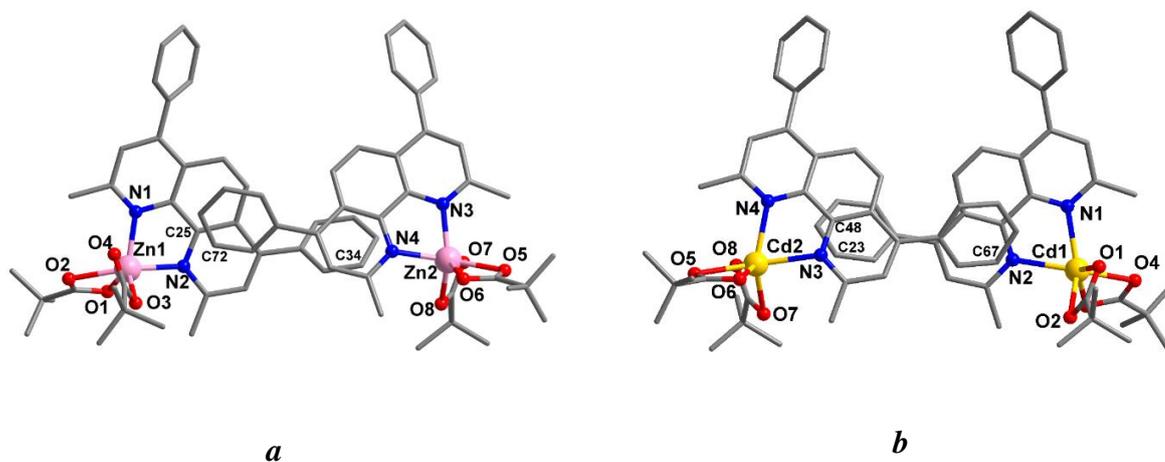


Рисунок 20. Молекулярное строение комплексов $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{bathocup})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**90**) (a) и $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{bathocup})] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (**91**) (b). Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

Молекулярная структура $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{batho})]$ (**92**) и $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{batho})_2]$ (**93**). Моноядерный комплекс **92** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2/n$, ось второго порядка проходит через атом Zn1 и центр связи C15–C15A в молекуле batho. Координационный полиэдр ZnN_2O_4 , образованный двумя атомами N хелатной молекулы batho и четырьмя атомами O хелатных карбоксилатных групп (рис. 21, таблица 12), соответствует искажённому октаэдру. Одни из атомов кислорода взаимодействует с ионом цинка на несвязывающем расстоянии Zn1–O2 равном 2.496(1) Å.

Биядерное соединение **93** кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P-1$, центр симметрии расположен между атомами металлов (Cd...Cd 4.040 Å) (рис. №№). Строение биядерной молекулы аналогично вышеописанному для комплекса **85**: атом Cd1 имеет КЧ = 7, за счет координации двух атомов N молекулы batho и пяти атомов O хелатной и хелатно-мостиковых карбоксилатных групп (таблица 12). Геометрия полиэдра CdN_2O_5 соответствует искаженной одношапочной тригональной призме.

Анализ упаковки соединений **92** и **93** не выявил межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий.

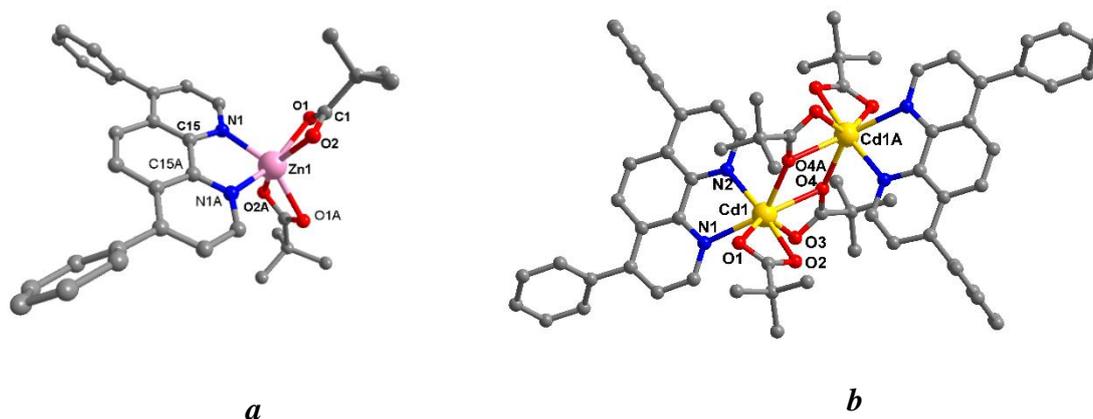


Рисунок 21. Молекулярная структура комплексов $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{batho})]$ (**92**) (a) и $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{batho})_2]$ (**93**) (b). Атомы водорода не показаны.

Молекулярная и кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{terpy})]\cdot\text{MeCN}$ (**94**) и $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{terpy})]$ (**95**). Моноядерный комплекс **94** кристаллизуется в пространственной группе $P-1$ с сольватной молекулой MeCN. Атом Zn1 координирует три атома N халатной молекулы terpy и два атома O двух карбоксилатных групп. Расстояния между атомом Zn1 и некоординированными атомами кислорода O_2C -групп несвязывающее (2.776(2) и 2.857(2) Å) (таблица 12). Геометрия полиэдра ZnN_3O_2 соответствует квадратной пирамиде ($\tau = 0.22$ [1], рис. 22a). В кристалле между пиридинильными фрагментами с двумя соседними молекулами комплекса сформированы π -стэкинг взаимодействия (кратчайшие расстояния между атомами C фрагментов – 3.508 и 3.534 Å), что в результате приводит к образованию супрамолекулярной цепочки.

Комплекс **95** кристаллизуется в пространственной группе $P-1$. Атом Cd1 координирует три атома N халатной молекулы terpy и четыре атома O двух хелатных карбоксилатных групп. Координационный полиэдр центрального атома Cd1 (CdN_3O_4) – одношапочная тригональная призма (рис. 22б). В кристалле между пиридинильными фрагментами двух соседних молекул комплекса наблюдаются π -стэкинг взаимодействия (кратчайшие расстояния между атомами C фрагментов – 3.353 и 3.499 Å), что в результате приводит к образованию супрамолекулярной цепочки.

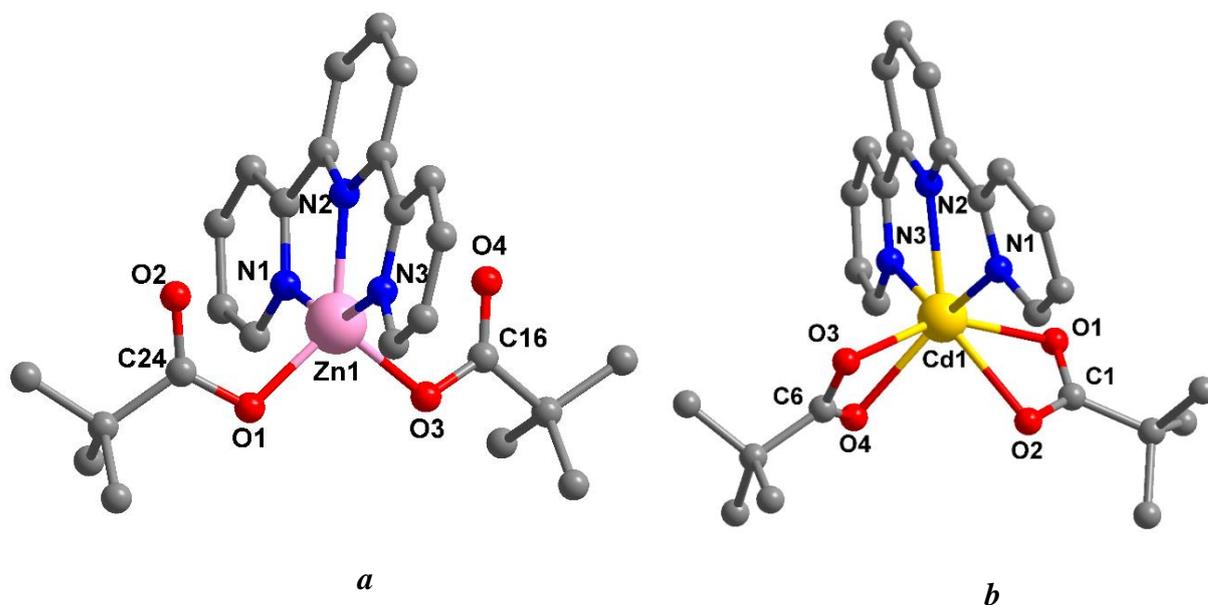


Рисунок 22. Молекулярная структура комплексов $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{terpy})]\cdot\text{MeCN}$ (**94**) (a) и $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{terpy})]$ (**95**) (b). Атомы водорода и сольватные молекулы не показаны.

Молекулярная и кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{bzo})_2(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**96**), $[\text{Zn}(\text{bzo})_2(\text{batho})(\text{H}_2\text{O})]$ (**97**) и $[\text{Cd}(\text{bzo})_2(\text{batho})(\text{H}_2\text{O})]$ (**98**). Моноядерный комплекс **96** кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами воды в моноклинной пространственной группе $C2/c$, ось второго порядка C_2 проходит через атом Zn1 и центр связи C25–C25A в молекуле phen (рис. 23a). Координационный полиэдр ZnN_2O_4 , образованный двумя атомами N хелатной молекулы phen и четырьмя атомами O двух хелатно связанных карбоксилатных групп (основные длины связей приведены в таблице 12), соответствует искажённому октаэдру (O_h , параметр $S_Q(P) = 5.728$).

Моноядерные комплексы **97** и **98** кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. В элементарных ячейках обоих комплексов ($Z = 8$) присутствуют по две независимые молекулы с близкими строением и значениями длин связей (таблица 12, рис. 23б,в).

В молекуле **97** координационный полиэдр ZnN_2O_4 соответствует искажённому октаэдру (параметры $S_Q(P)$ равны 2.954 для Zn1 и 3.109 для Zn2) и образован двумя атомами N хелатной молекулы batho и четырьмя атомами O монодентатно координированной молекулы воды и двух карбоксилат-анионов, один из которых координирован хелатно, а другой монодентатно. В молекуле **98** окружение иона кадмия(II) состоит из двух атомов N хелатной молекулы batho и пяти атомов O от терминальной молекулы воды и двух хелатных карбоксилатных групп, координационный полиэдр CdN_2O_5 наиболее близок к одношапочной тригональной призме ($C2v$, параметр $S_Q(P)$ для Cd1 - 4.929 и для Cd2 - 4.759).

Анализ упаковки соединений **96** и **97** не выявил межмолекулярных π -стэкинг взаимодействий. В случае комплекса кадмия между фенантролиновыми ароматическими системами молекул batho пар молекул **98** формируются π -стэкинг взаимодействия (кратчайшие расстояния между атомами С фрагментов – 3.531 Å, рис. 23г).

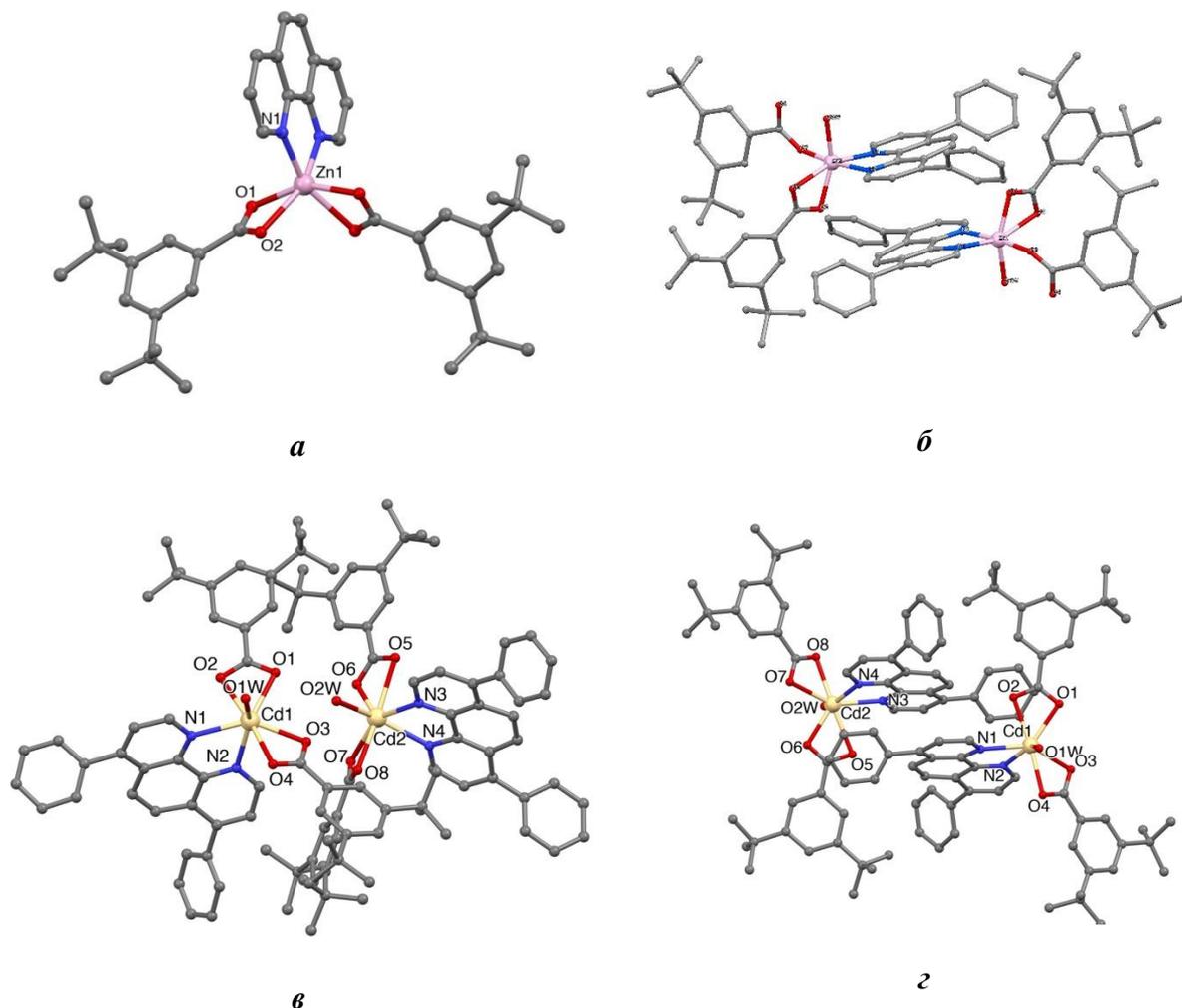


Рисунок 23. Молекулярная структура для комплексов $[\text{Zn}(\text{bzo})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**96**, *a*, сольватные молекулы не приведены), $[\text{Zn}(\text{bzo})_2(\text{batho})(\text{H}_2\text{O})]$ (**97**, *б*) и $[\text{Cd}(\text{bzo})_2(\text{batho})(\text{H}_2\text{O})]$ (**98**, *в*), а также фрагмент кристаллической упаковки комплекса **98** (*г*). Атомы водорода не показаны.

Анализ молекулярной структуры соединений представленной серии выявил, что строение комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} имеет много общих черт, а различия в строении связаны с более высокими координационными числами и большими длинами связей иона Cd^{2+} по сравнению с ионом Zn^{2+} .

Так, координационное число цинка в представленной серии соединений варьируется от 4 (**84**) до 5 (**88**, **86**, **90** и **94**) и 6 (**92** и вторая модификация **84***, **96**, **97**), в то время как

кадмий демонстрирует координационные числа 6 (комплексы **89** и **91**) и 7 (комплексы **85**, **87**, **93**, **95** и **98**).

Таблица 12. Основные длины связей для соединений **84** – **98**. Длины связей, помеченные звездочкой, относятся ко второй молекуле комплекса в случае соединений, которые имеют две отличающиеся молекулы в кристаллической ячейке.

	[Zn(piv) ₂ (bpy)] (84 / 84 *)	[Zn ₂ (piv) ₄ (phen) ₂] (86)	[Zn(piv) ₂ (neocup)] (88)	[Zn(piv) ₂ (bathocup)]·0.5MeCN (90)
Zn-N	2.101(14) // 2.120(2); 2.123(2)	2.112(3); 2.200(3)	2.088(2); 2.136(2)	2.112(7); 2.119(5) 2.082(5)*; 2.111(7)*
Zn-O	1.9750(13); 2.493(2) // 1.9876(14); 2.017(2); 2.359(2)	2.000(2); 2.085(2); 1.929(2)	1.963(2); 2.081(3); 2.311(3)	1.980(5); 2.118(6); 2.188(6) 1.999(5)* 2.155(7)*; 2.184(7)*
	[Cd ₂ (piv) ₄ (bpy) ₂] (85)	[Cd ₂ (piv) ₄ (phen) ₂] (87)	[Cd(piv) ₂ (neocup)] (89)	[Cd(piv) ₂ (bathocup)]·0.5MeCN (91)
Cd-N	2.355(3); 2.368(3)	2.342(3); 2.409(3)	2.304(2); 2.357(2)	2.316(2); 2.333(3) 2.307(2)*; 2.339(3)*
Cd-O	2.263(4); 2.341(3) 2.443(3); 2.515(4)	2.273(4); 2.450(4); 2.563(7); 2.268(3); 2.474(3)	2.263(2); 2.312(2); 2.398(2)	2.292(3); 2.307(2); 2.344(2); 2.404(3); 2.268(2)*; 2.293(3)*; 2.305(3)*; 2.413(3)*
	[Zn(piv) ₂ (batho)] (92)	[Zn(piv) ₂ (terpy)] (94)	[Zn(bzo) ₂ (phen)· ·2H ₂ O] (96)	[Zn(bzo) ₂ (batho)(H ₂ O)] (97)
Zn-N	2.119(2)	2.0897(14) 2.178(2); 2.190(2)	2.079(8)	2.106(6); 2.151(6) 2.114(6)*; 2.141(6)*
Zn-O	2.0815(14) 2.216(2)	1.9783(12); 1.9790(12)	2.043(7); 2.295(7)	2.079(5); 2.305(5); 2.029(5); 2.090(5); 2.080(5)*; 2.342(5)*; 2.035(5)*; 2.082(5)*
	[Cd ₂ (piv) ₄ (batho) ₂] (93)	[Cd(piv) ₂ (terpy)] (95)	[Cd(bzo) ₂ (batho)(H ₂ O)] (98)	
Cd-N	2.321(2) 2.479(2)	2.380(3); 2.402(2) 2.432(2)	2.385 (8); 2.383 (8) 2.385 (8)*; 2.364 (8)*	
Cd-O	2.330(2); 2.365(2) 2.382(2); 2.431(2)	2.306(2); 2.314(2) 2.433(3); 2.434(2)	2.384(7); 2.371(7); 2.364(6); 2.423(7); 2.312(7); 2.507(7)*; 2.273(7)*; 2.448 (6)*; 2.356(6)*; 2.324 (7)*	

Несмотря на отличие в координационных числах металлоцентров (5 для **86** и 7 для **87**), оба пивалатных комплекса с 1,10-фенантролином являются биядерными. Введение же в систему метил-замещенных неосур и bathосур приводит к кристаллизации моноядерных комплексов **88**, **89**, **90**, **91**. Вероятно, наличие метильных заместителей во втором положении относительно атома N пиридинового кольца бисхелатных фрагментов неосур и bathосур блокирует образование биядерных комплексов. В случае тридентатного terpy блокировка трех координационных позиций в полиэдре препятствует образованию

биядерных молекул (соединения **94** и **95**). Пивалатные комплексы цинка(II) с *bpy* и *batho* имеют моноядерную структуру,, при этом их аналоги с ионом кадмия(II) являются биядерными. На основе данных РСА мы не можем дать объяснения факту отсутствия биядерных комплексов цинка с *bpy* и *batho*. С целью более детального объяснения факта формирования комплексов различных структурных типов, нами были осуществлены квантово-химические расчёты для соединений **84**, **92** (предполагаемые продукты димеризации были сконструированы заменой ионов металлов на цинк в соединениях **85** и **93**, соответственно) и **85**, **93** (предполагаемая геометрия кадмиевых мономеров была получена заменой металлов на кадмий в моноядерных комплексах **84**, **92**).

Согласно проведенным расчетам, энергии стабилизации димеров близки для соединений обоих металлов (9–15 ккал/моль), что не позволяет объяснить различия в поведении изучаемых систем. Однако изучение поверхности потенциальной энергии в области диссоциации димеров позволяет заключить, что формирование димеров из двух моноядерных кадмиевых комплексов протекает безбарьерно и сопровождается выигрышем в энергии в 14.1 ккал/моль, что объясняет существование наблюдаемых в эксперименте димеров $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{bpy})]_2$ (**85**) и $[\text{Cd}(\text{piv})_2(\text{batho})]_2$ (**93**). В случае комплексов цинка, расчеты показали наличие на пути их ассоциации интермедиатов и, как следствие, переходного состояния. Таким образом, процесс димеризации комплексов должен сопровождаться преодолением энергетических затрат, что объясняет отсутствие биядерных пивалатных комплексов цинка с *bpy* и *batho*. Более подробная информация по результатам квантово-химических расчетов приведена в статье [87].

3.2. Синтез и строение гомо- и гетерометаллических (Ln^{III} , $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ и $\text{Cd}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$) соединений лантанидов(III).

В первую очередь, для синтеза гетерометаллических Zn- и Cd-Ln карбоксилатных комплексов мы попытались использовать в качестве прекурсоров соединения, полученные в главе 3.1. В результате реакций соединений **84** и **86** с нитратами лантанидов(III) нам удалось выделить ранее известные соединения $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{NO}_3)(\mu\text{-piv})_6(\text{bpy})_2]$ (**15·Eu**), $[\text{Zn}_2(\text{Piv})_3(\text{bpy})_2][\text{ZnEu}(\text{NO}_3)_3(\text{piv})_3(\text{bpy})]$ (**82·Eu**) и $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-piv})_4(1,10\text{-phen})_2]\cdot\text{MeCN}$ (**83·Eu**). В работах [48, 141] эти соединения были получены взаимодействием нитратов соответствующих металлов с пивалиновой кислотой и N-донорными лигандами без выделения промежуточных продуктов реакций, нам удалось получить эти соединения постадийно. При этом в аналогичных реакциях комплексов цинка(II) с замещенными 1,10-фенантролина (**88**, **90**, **92**) нам не удалось выделить продукты реакции. По всей видимости, реакция образования Zn-Ln-комплекса в присутствии координированных на атомах цинка

N-донорных лигандов, пеосур и bathосур, не протекает по причине стерических факторов (метильные заместители в положениях 2 и 9), которые препятствуют координации третьей мостиковой O₂CR группы к атому цинка (в большинстве известных и вновь полученных Zn-Ln карбосилатных комплексов атомы металлов связаны тремя карбоксилатными группами). Причины, препятствующие образованию Zn-Ln-комплекса в присутствии bathо нами не выяснены. Также не удалось выделить целевые гетерометаллические продукты в реакции нитратов лантанидов(III) и пивалатных комплексов кадмия (**85**, **91**, **93**).

3.2.1. Синтез и строение комплексов [Zn₂Ln(4-phbz)₆(NO₃)(L)₂]·xSolv (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, 2,3-lut, bpy)

В литературном обзоре уже упоминалось, что в работе [68] показана эффективность подхода к получению Zn-Ln комплексов с ароматическими карбосилат-анионами путем замещения пивалатных групп в трехъядерных комплексах [Zn₂Ln(NO₃)(μ-piv)₆(MeCN)₂] ((**13**·Ln, Ln = Eu, Gd, Tb). Мы предположили, что этот химический подход будет эффективным для синтеза Zn-Ln-комплексов с другими ароматическими карбоновыми кислотами, например, с 4-фенилбензойной кислотой. В реакции соединения {Zn₂Eu} (**13**·Eu) с пиридином и 4-фенилбензойной кислотой (Eu : Py : RCOOH = 1 : 8 : 10) в растворе ацетонитрила при нагревании (T = 75 °C) и последующем охлаждении наблюдалось образование кристаллов соединения [Zn₂Eu(4-phbz)₆(NO₃)(py)₂] (**99**·Eu) с выходом 32%. Комплекс Zn₂Tb аналогичного состава и строения выделить в аналогичной реакции с весомым выходом нам не удалось. Одним из побочных продуктов в данной реакции выступает полимерный комплекс [Zn(4-phbz)₂(H₂O)₂]_n (**100**). Поэтому нами была предпринята попытка получить целевые Zn₂Ln-комплексы в обменной реакции нитратов металлов с 4-фенилбензойной кислотой в присутствии пиридина, который выступает одновременно в качестве N-донорного лиганда и основания для связывания избыточных NO₃-групп (нитрат пиридиния имеет более высокую растворимость в органических растворителях, чем нитраты щелочных металлов, которые так же активно используются для получения солей карбоновых кислот [31, 33, 57, 68, 78], и в отличие от них остается в растворе при выделении продуктов реакции). Использование этого подхода, при соотношении реагентов Zn(NO₃)₂·6H₂O : Ln(NO₃)₃·6H₂O : RCO₂H : Py = 2 : 1 : 6 : 9, позволило выделить соединения состава [Zn₂Ln(4-phbz)₆(NO₃)(py)₂]·xMeCN (x = 0: Ln = Eu (**99**·Eu) и x = 2: Ln = Eu, Gd, Tb (**99***·Ln)) с выходами 40 - 61%. Аналогичная реакция с 2,3-лутидином вместо пиридина позволила выделить соединение [Zn₂Ln(4-phbz)₆(NO₃)(2,3-Lut)₂]·2.75MeCN·H₂O (**101**·Eu, рис. 24б).

Кристаллы соединения $[Zn_2Eu(4-phbz)_6(NO_3)(bpy)_2]$ (**102·Eu**) были получены взаимодействием $\{Zn_2Eu\}$ (**13·Eu**) с 2,2-бипиридилем и 4-фенилбензойной кислотой ($\{Zn_2Eu\} : bpy : RCOOH = 1 : 2.5 : 10$) в растворе ацетонитрила при нагревании ($T = 75\text{ }^\circ\text{C}$) и последующем охлаждении реакционной смеси. В аналогичных условиях были выделены изоструктурные (по данным РФА) комплексы $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(bpy)_2]$ (**102·Ln**, $Ln = Gd, Tb$). В данной реакции важно производить непрерывный отбор выделяющегося кристаллического осадка по мере охлаждения реакционной смеси, поскольку последние партии кристаллических осадков могут быть загрязнены избыточной 4-бифенилкарбоновой кислотой, а также побочными продуктами реакции (чистоту фазы контролировали методами РФА и ИК-спектроскопии). Одним из возможных побочных продуктов является комплексное соединение $[Zn(4-phbz)_2(bpy)]$ (**103**).

Соединения **99·Eu**, **101·Eu** и **102·Eu** кристаллизуются в триклинной $P-1$ и моноклинных $P2_1/n$ и $C2/c$ пространственных группах, соответственно. Комплексы **99·Eu**, **101·Eu** и **102·Eu** имеют трехъядерное строение (рис. 24), схожее со строением **13·Ln**. Металлоостов этих соединений состоит из двух периферийных ионов цинка(II) и центрального атома европия(III) (основные расстояния и величины углов приведены в таблице 13). Атомы Zn(II) связаны с атомом Eu(III) тремя мостиковыми карбоксилатными группами. Атомы Eu(III) достраивают свое окружение (EuO_8) двумя атомами O нитрат-аниона до квадратной антипризмы ($D4d$, $S_Q(P) = 1.768$) для **99·Eu** и треугольного додекаэдра для **101·Eu** ($D2d$, $S_Q(P) = 1.567$) и **102·Eu** ($D2d$, $S_Q(P) = 2.324$). В молекулах **99·Eu** атомы цинка достраивают свое окружение до искаженного тетраэдра ($ZnNO_3$, параметры $S_Q(P)$ для двух атомов Zn в комплексе **99·Eu** равны 1.253 и 1.043; 0.662 и 0.761 в **101·Eu**) атомом N координированного пиридина, а в комплексе **102·Eu** до квадратной пирамиды (ZnN_2O_3 , $C4v$, параметр $S_Q(P) = 2.251$) за счет координации хелатной молекулы bpy.

Нам удалось также выделить соединение **99·Eu** в виде сольвата с двумя молекулами ацетонитрила. Модификация **99*·Eu** имеет строение, схожее со строением **99·Eu**, однако кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ (межатомные углы и расстояния приведены в таблице 322). Геометрия полиэдра атома европия соответствует двухшапочной тригональной призме ($C2v$, параметр $S_Q(P) = 1.935$), полиэдр цинка – тетраэдр (параметры $S_Q(P)$ равны 1.616 и 1.011).

В молекуле **99·Eu** наблюдаются внутримолекулярные π -стекинговые взаимодействия между фенильными группами карбоксилат-анионов (кратчайшее расстояние – 3.381 Å ($C\dots C$)), а также межмолекулярные взаимодействия между концевой фенильной группой карбоксилат-аниона и ароматической системой пиридина (кратчайшее

расстояние – 3.210 Å (C...N)). При этом в **99*·Eu** π-стекинг-взаимодействий не наблюдается.

Молекулы **102·Eu** в кристалле связаны посредством межмолекулярных π-стекинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами Вру (кратчайшее расстояние между атомами соседних молекул 2,2-бипиридила составляет 3.522 Å (C...C); угол между их плоскостями 0°, что приводит к образованию супрамолекулярной цепочки вдоль оси *b* (рис. 24в). Также в кристаллической упаковке **102·Eu** наблюдаются межмолекулярные взаимодействия между фенильными группами соседних молекул кислоты (кратчайшее расстояние – 3.317 (C-C), угол между плоскостями фенильных колец 35.94°, рис. 24в).

Так же следует обратить внимание, что при переходе от пиридин-содержащих **99·Eu** и **99*·Eu** к комплексу дипиридила **102·Eu** наблюдается значительное изменение угла Zn-Eu-Zn с 131.88° (для **99*·Eu**) и 137.98° (для **99·Eu**) до 167.75° (для **102·Eu**). При этом остальные геометрические параметры для **102·Eu** близки к соответствующим значениям для **99·Eu** и **99*·Eu**. Ранее было показано, что для комплексов $[Zn_2Eu(NO_3)(\mu-Piv)_6(L)_2]$ (L = MeCN, 2,3-Lut, бру) угол Zn-Eu-Zn меняется не столь значительно, от 138.56° до 148.51° [48], вероятно, наблюдаемый эффект определяется стерическими особенностями взаимодействия между координированными молекулами бру и анионами ароматической кислоты в структуре комплекса.

Таблица 13. Основные длины связей, межатомные расстояния (в ангстремах) и углы (в градусах) для **99·Eu**, **99*·Eu**, **101·Eu** и **102·Eu**.

	Zn..Eu	Eu-O (NO ₃)	Eu-O (O ₂ RC)	Zn-O (O ₂ RC)	Zn-N	Угол Zn- Eu-Zn
99·Eu	3.90- 3.94	2.40(2)- 2.43(2)	2.292(13)- 2.340(13)	1.889(13)- 1.940(13)	2.04(2)- 2.00(2)	137.98
99*·Eu	3.88- 4.04	2.486(3)- 2.503(3)	2.300(3)- 2.411(3)	1.949(3)- 2.033(3)	2.041(3)- 2.053(3)	131.88
101·Eu	4.02- 4.07	2.502(8)- 2.517(8)	2.305(7)- 2.357(7)	1.941(7)- 1.968(7)	2.037(8)- 2.059(8)	139.02
102·Eu	3.94	2.598(4)	2.323(3)- 2.391(3)	1.999(3)- 2.073(3)	2.099(4)- 2.132(4)	167.75

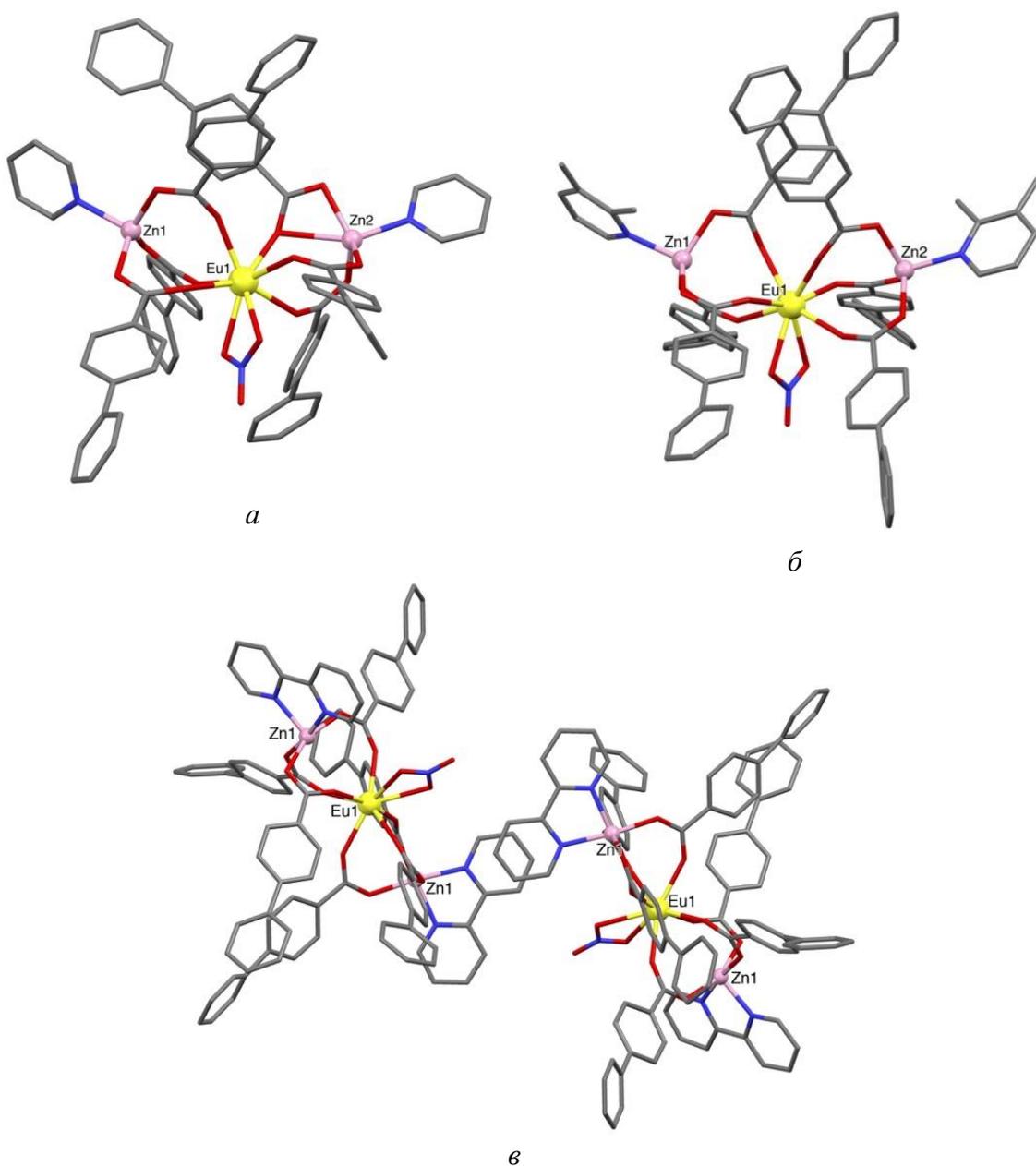


Рисунок 24. Структура молекул комплексов $99 \cdot \text{Eu}$ (а) и $101 \cdot \text{Eu}$ (б). Фрагмент упаковки $102 \cdot \text{Eu}$ (в). Атомы водорода и сольватные молекулы ацетонитрила и воды не показаны.

Информация о строении соединений $[\text{Zn}(4\text{-phbz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**100**) и $[\text{Zn}(4\text{-phbz})_2(\text{bpy})]$ (**103**) (побочных продуктов) приведена в разделе Приложений.

3.2.2. Синтез и строение координационных полимеров $[\text{LnCd}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}$).

В литобзоре уже отмечалось, что задача получения гетерометаллических карбоксилатных соединений Cd-Ln является достаточно непростой и в литературе описано лишь несколько примеров таких соединений (ссылки на все работы см. в литобзоре). С учетом этих фактов, представляется закономерным, что в реакции пивалата кадмия, нитрата

гадолиния, 1,10-фенантролина и пивалиновой кислоты ($\text{Cd} : \text{Gd} : \text{phen} : \text{Hpriv} = 2 : 1 : 1 : 4$) в среде ацетонитрила нам удалось выделить лишь пивалат гадолиния $[\text{Gd}(\text{piv})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{Hpriv}$ (**104**). Несмотря на свою простоту, соединение **104** ранее в литературе описано не было. Моноядерный комплекс **104** кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами пивалиновой кислоты. Координационное окружение атома гадолиния(III) состоит из шести O трех хелатно координированных пивалат-анионов ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.4042(37)-2.5403(41) Å) и трех O трех монодентатно координированных молекул воды ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.3742(38)-2.4027(40) Å). Строение координационного полиэдра GdO_9 наиболее близко к одношапочной квадратной антипризме (C_{4v} , параметр $S_Q(\text{P}) = 2.252$).

В то же время замена нитрата лантанида на пивалат, на примере европия в реакции с пивалатом кадмия ($\text{Eu} : \text{Cd} = 2 : 4.3$) в среде ацетонитрила, приводит к образованию гетерометаллического соединения $[\text{EuCd}_2(\text{Piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{MeCN}$ (**105·Eu**) с выходом в 86%. Следует отметить, что это соединение является первым примером карбоксилатного гетерометаллического кадмий-лантанидного комплекса, полученного без использования сольвотермального метода синтеза. В аналогичных условиях синтеза были выделены изоструктурные (по данным РФА) комплексы **105·Ln** ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$).

Соединение **105·Eu** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$ в виде сольвата с одной молекулой ацетонитрила (рис. 25a). В кристалле трехъядерные фрагменты $\{\text{CdEuCd}\}$ ($\text{Cd}.. \text{Eu}$ 3.66-3.68 Å; $\text{Cd}.. \text{Cd}$ 4.156 Å) связаны друг с другом через хелатно-мостиковые карбоксилатные группы ($\text{Cd1}-\text{O}$ 2.243(3) Å; $\text{Cd2}-\text{O}$ 2.249(4)- 2.450(3) Å) в полимерные цепи вдоль оси c (рис. 25б). В фрагментах $\{\text{Cd}_2\text{Eu}\}$ центральный ион европия(III) связан с каждым ионом кадмия(II) одной мостиковой ($\text{Cd1}-\text{O}$ 2.214(3) Å; $\text{Cd2}-\text{O}$ 2.226(3) Å; $\text{Eu}-\text{O}$ 2.326(3) Å) и двумя хелатно-мостиковыми группами ($\text{Cd1}-\text{O}$ 2.239(4)-2.576(3) Å; $\text{Cd2}-\text{O}$ 2.269(3)-2.343(3) Å; $\text{Eu}-\text{O}$ 2.298(3)-2.318(3), 2.455(3)-2.552(3) Å). Окружение каждого атома Cd1 и Cd2 достраивается молекулой воды до пентагональной бипирамиды (CdO_7 , $S_Q(\text{P}) = 2.429$) и тригональной призмы (CdO_6 , 6.174), соответственно. При этом атомы H молекулы воды, координированной атомом Cd1 ($\text{Cd1}-\text{O}$ 2.308(4) Å), образует внутримолекулярную H-связь с атомом кислорода O5 хелатно-мостиковой пивалатной группы ($\text{O5}.. \text{H}_{\text{O2w}}$ 1.99 Å). А атом H молекулы воды, координированной атомом Cd2 ($\text{Cd2}-\text{O}$ 2.268(4) Å), образует H-связь с атомом N сольватной молекулы MeCN ($\text{H}_{\text{O1w}}.. \text{N1S}$ 2.09 Å). Атом Eu окружают 8 атомов O от четырех мостиковых и двух хелатно-мостиковых пивалат-анионов, геометрия полиэдра EuO_8 соответствует искаженной двухшапочной тригональной призме (C_{2v} , $S_Q(\text{P}) = 3.147$).

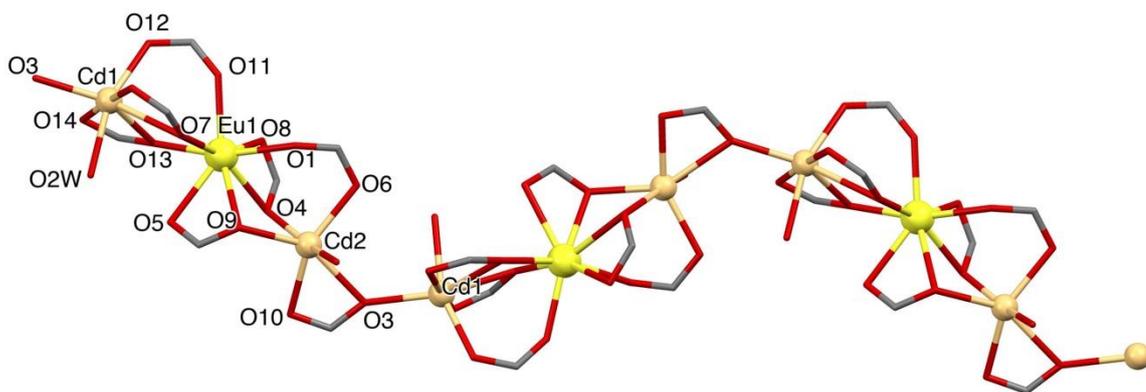


Рисунок 25. Фрагмент координационной цепи соединения **105·Eu**. Атомы водорода, сольватные молекулы и метильные заместители в трет-бутильных группах не показаны.

Изучение химической активности комплексов **105·Ln** в реакциях с хелатирующими N-донорными лигандами, такими как bpy и phen, показало, что комплексы разрушаются до гомометаллических соединений ($[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$, $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{phen})_2]$, $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{bpy})_2]$ (**85**), $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{phen})_2]$ (**87**)).

3.2.3. Синтез, строение и термическая устойчивость координационных полимеров $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho)

Интересные результаты дала модификация ароматическими карбоновыми кислотами цепочечного координационного полимера $[\text{EuCd}_2(\text{Piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**105·Eu**). Взаимодействие данного соединения с 4-бифенилкарбоновой кислотой в условиях сольвотермального синтеза в растворе ацетонитрила (тефлоновый бокс, 120 °C, 14 ч) приводит к разрушению гетерометаллической структуры и образованию гомометаллического координационного полимера $[\text{Eu}(4\text{-phbz})_3]_n$ (**106·Eu**), в котором ионы Eu(III) связаны ароматическими карбоксилатными мостиками в цепь (рис. 26). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований образуются в растворе в течение двух месяцев. Сложность эксперимента, малый выход и долгая кристаллизация соединения стали причинами, по которым мы были вынуждены попытаться модифицировать методику получения данного соединения.

На основе строения и состава целевого продукта мы разработали метод получения данного соединения из ацетата европия(III) с практически количественным выходом. Было показано, что полимеры **106·Ln** (Ln = Eu, Gd, Dy, Tb) образуются в реакции шестиводного ацетата Ln(III) с 4-бифенилкарбоновой кислотой (Ln : 4-phbz = 1 : 3) в среде кипящего оксилола (144 °C, 1 ч). Данная методика позволяет получить аналогичные соединения, содержащие ионы Gd(III), Dy(III) и Tb(III). В случае Yb(III) образующийся продукт по данным порошковой рентгенографии имеет отличные от соединения **105·Eu**

кристаллографические параметры. При использовании ацетата Ho(III) в данной реакции по данным порошковой рентгеновской дифракции образуется смесь продуктов, в которой присутствует соединение с аналогичной структурой, а также пока неохарактеризованные сопутствующие продукты. Было также показано, что соединения **106·Ln** (**Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho**) с хорошим выходом возможно получить в реакции гексаводного нитрата Ln(III) с калиевой солью 4-бифенилкарбоновой кислоты ($\text{Ln} : 4\text{-phbz} : \text{KOH} = 1 : 3 : 3$) в среде этанола. В этой реакции образуется осадок, который состоит из целевого продукта и нитрата калия, который удастся отделить от целевого продукта получасовым кипячением осадка в чистом этаноле. Следует отметить, что в данной реакции важно использовать сухой неводненный крупнопластинчатый KOH, поскольку в случае использования порошкового KOH происходит образование смеси продуктов, которую нам не удалось охарактеризовать. В качестве основания в этой реакции можно также использовать NEt₃, что приводит к образованию чистых целевых продуктов, однако с меньшим выходом.

Соединение $[\text{Eu}(4\text{-phbz})_3]_n$ (**106·Eu**) кристаллизуется в виде координационных полимерных цепей, расположенных вдоль оси *b*, направление которой совпадает с осью 2₁ (рис. 26а). На ионе Eu1 координированы девять атомов кислорода, принадлежащих шести хелатно-мостиковым карбоксилатным группам, образуя маффиноподобное окружение (параметр $S_Q(P) = 4.090$), где атомы O4, O5, O6, O4B, O6A занимают экваториальные позиции, а пары атомов O1 и O2, O3 и O1B находятся в аксиальном положении (рис. 26б). Каждые два соседних атома металла (Eu1...Eu1A 3.6542(3) Å, угол Eu1A-Eu1-Eu1B равен 148.63(1)°) в зигзагообразной цепи связаны тремя хелатно-мостиковыми карбоксилатными группами (Eu-O 2.359(3)– 2.503(3) Å). Фенильные группы каждого карбоксилатного лиганда не являются компланарными, углы между их парами 31.8(2)° (для C2–C7 и C8–C13 колец), 41.7(2)° (для C15–C20 и C21–C26 колец) и 35.0(2)° (для C28–C33 и C33–C38 колец).

Несмотря на наличие ароматических фрагментов в структуре соединения **106·Eu**, анализ упаковки полимерных цепей в кристаллической структуре не выявил наличия в системе π-стекинговых взаимодействий (рис. 26в).

Соединения $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ (**106·Ln**, Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) изоструктурны соединению $[\text{Eu}(4\text{-phbz})_3]_n$ в соответствии с данными порошкового рентгеноструктурного анализа (рис. П5).

Для **106·Eu** изучена термическая стабильность. В инертной атмосфере вещество плавится при $t_m = 297$ °C ($\Delta H_m = 43.3$ кДж/моль), а медленное охлаждение приводит к повторной кристаллизации образца, который имеет те же свойства плавления, что и исходный образец (рис. 27). Температура плавления комплекса **106·Eu** выше, чем $t_m = 215$ °C 4-фенилбензойной кислоты [83]. Также изучено термическое поведение образца на

воздухе и показано, что $106 \cdot \text{Eu}$ начинает плавиться при $230 \text{ }^\circ\text{C}$, частично разлагаясь, что может быть вызвано процессами окисления.

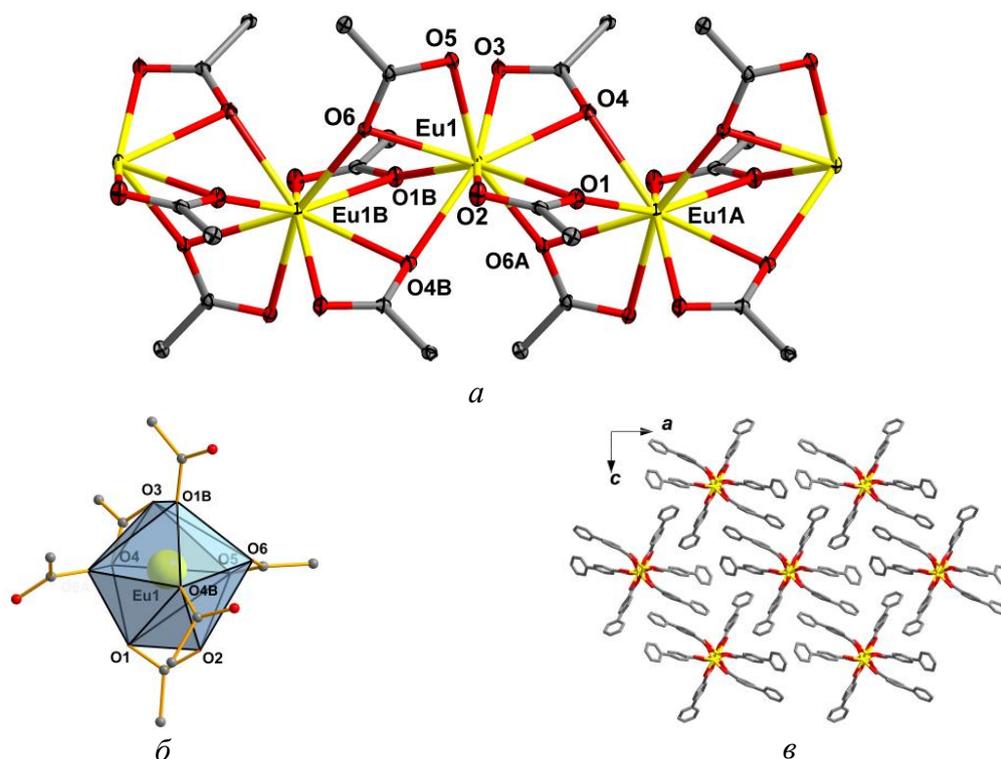


Рисунок 26. *a* – фрагмент полимерной цепи комплекса $[\text{Eu}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($106 \cdot \text{Eu}$) вдоль оси *b* (фенильные фрагменты не показаны; термические эллипсоиды показаны для вероятности 30%; индексы А и В при атомах обозначают коды симметрии $3/2\text{-}x$, $1/2\text{+}y$, $3/2\text{-}z$ и $3/2\text{-}x$, $-1/2\text{+}y$, $3/2\text{-}z$, соответственно); *б* – координационный полиэдр иона Eu1 в $106 \cdot \text{Eu}$; *в* – фрагмент кристаллической упаковки $106 \cdot \text{Eu}$. Атомы водорода не приведены.

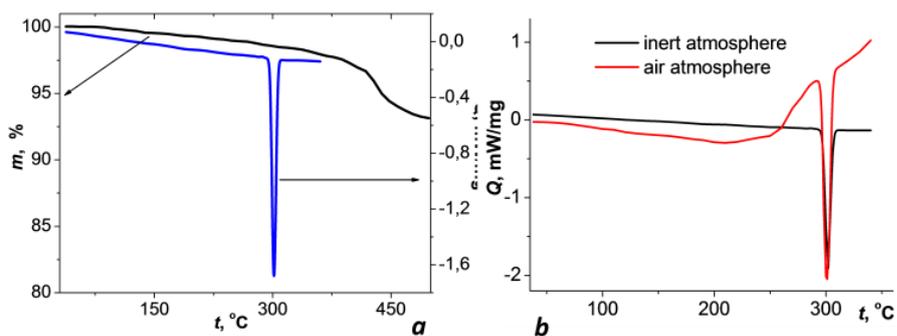


Рисунок 27. *a* – Температурная зависимость потери массы и теплового потока при нагревании образца $106 \cdot \text{Eu}$ в инертной атмосфере. *b* – Тепловой поток по мере нагревания образца $106 \cdot \text{Eu}$ в инертной атмосфере и на воздухе.

3.3. Гетерометаллические соединения меди(II) с лантанидами(III).

Как уже отмечалось в литературном обзоре, гетерометаллические карбоксилатные соединения с ионами меди(II) и лантанидов(III) могут иметь разнообразное и достаточно сложное строение. Варьируя различными органическими и неорганическими солями

меди(II) и лантанидов(III), их соотношением, дополняя реакционную смесь карбоксилат-анионами и подбирая условия проведения реакций, нам удалось выделить новые гетерометаллические соединения с различной ядерностью, составом и строением.

3.3.1. Синтез и строение комплексов $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$)

Соединение $[\text{Cu}_2\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{EtOH}$ (**107·Gd**) получено в результате реакции нитратов меди(II) и гадолиния(III) с пивалиновой кислотой в среде ацетонитрила и с добавлением этанольного раствора натрия гидроокиси ($\text{Cu} : \text{Gd} : \text{H piv} : \text{NaOH} = 2 : 1 : 7 : 7$) с выходом 26%. Недостаток такой методики синтеза в образовании второго продукта обменной реакции – нитрата натрия, очистка от которого перекристаллизацией из полярных растворителей (MeCN, EtOH) сопровождается потерями целевого продукта. Нам удалось получить чистые соединения **107·Ln** ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) путем спекания пивалатов меди(II) и лантанида(III) ($\text{Cu} : \text{Ln} = 2 : 1$) в среде *o*-ксилола при нагревании до 180 °С (до полного удаления растворителя) с последующей перекристаллизацией из этанола (выходы 48-54%).

Комплекс **107·Gd** кристаллизуется в триклинной пространственной группе P-1 в виде сольвата с четырьмя молекулами этанола. Структуру этого соединения можно представить, как два треугольника $\text{Cu}_2\text{Gd}(\mu_3\text{-OH})$ с общей стороной Cu_2 ($\text{Cu} \dots \text{Cu}$ 3.0448(10) Å, $\text{Cu} \dots \text{Gd}$ 3.5781(5) Å, рис. 28), центр инверсии расположен между атомами Cu(1) и Cu(1A). Пары атомов металлов, меди и гадолиния, связаны одной мостиковой карбоксилатной и одной гидроксо-группой. Каждая OH-группа связывает по два атома меди и гадолиния, которые располагаются в вершинах треугольника (атом кислорода OH-группы выходит из плоскости Cu_2Gd на 0.765(3) Å).

Ион меди имеет квадратное координационное окружение ($\text{Cu-O}(\text{piv})$ 1.920(3) Å, 1.926(3) Å, $\text{Cu-O}(\text{OH})$ 1.962(3) Å, 1.974(3) Å) и отклоняется от плоскости O_4 на 0.0551(13) Å. Геометрия координационного окружения атома Cu1 (CuO_4) подтверждается анализом данных PCA (D_{4h} , с параметром $S_Q(P) = 0.974$) с использованием программного обеспечения (здесь и далее геометрия полиэдров Cu определена с помощью программы Shape v2.1 [5, 36]).

Ион гадолиния координирует одну OH-группу, две мостиковые (Gd-O 2.348(3), 2.367(3) Å) и две хелатные (Gd-O 2.445(3)–2.574(3) Å) карбоксилатные группы, а также две молекулы воды (Gd-O 2.404(3), 2.467(3) Å). Координационное окружение иона гадолиния (GdO_9) представляет собой одношапочную квадратную антипризму (C_{4v} , с параметром

$S_Q(P) = 1.973$) (здесь и далее геометрия полиэдров Cd определена с помощью программы Shape v2.1 [96, 97]).

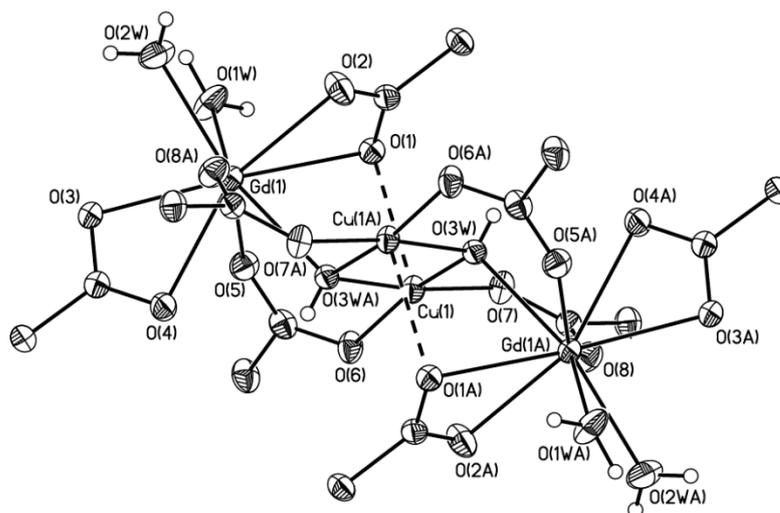


Рисунок 28. Строение соединения **107·Gd** (тепловые эллипсоиды с вероятностью 30%). Метильные группы карбоксилатных лигандов трет-бутильных групп, сольватные молекулы этанола и атомы водорода не приведены.

Так же стоит отметить наличие дополнительного взаимодействия атома Cu(1) с атомом O(1) карбоксилатной группы хелатно-связанной с Gd(1) (Cu...O 2.456(3) Å). В результате окружение Cu(1) достраивается до искаженной квадратной пирамиды (C_{4v} , $S_Q(P) = 1.782$). Мостиковая OH-группа участвует в образовании внутримолекулярной Н-связи с атомом O(4) хелатно-связанной карбоксилатной группы (O...O 2.758(4) Å, ОНО 117.9°).

Атомы водорода координированных ионом лантанида(III) молекулы воды участвуют в образовании межмолекулярных Н-связей с сольватными молекулами этанола (O...O 2.700(6)–2.736(7) Å, ОНО 142.7–159.3°), а так же карбоксилатной группой (O...O 2.634(4) Å, ОНО 157.3°) и молекулами воды соседней молекулы комплекса (O...O 3.140(6) Å, ОНО 159.4°). Также наблюдается образование Н-связей между сольватными молекулами этанола с атомами O карбоксилатных групп в составе комплекса (O...O 2.711(5), 2.780(8) Å, ОНО 177.8, 150.5°).

Соединения $[Cu_2Ln_2(OH)_2(piv)_8(H_2O)_4] \cdot 4EtOH$ (**107·Ln**, Ln = Eu, Tb, Dy) изоструктурны комплексу $[Cu_2Gd_2(OH)_2(piv)_8(H_2O)_4] \cdot 4EtOH$ (**107·Gd**) согласно результатам РФА (рис. Пб).

3.3.2. Синтез и строение комплексов $[\text{Cu}_9\text{Ln}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$)

Варьируя соотношением реагентов в вышеупомянутом синтезе комплекса $107 \cdot \text{Gd}$ нам удалось выделить новое гетерометаллическое соединение $[\text{Cu}_9\text{Gd}_9(\text{piv})_{21}(\mu_3\text{-OH})_{21}(\text{OH})(\text{EtOH})_5]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3)^-$ ($108 \cdot \text{Gd}$). Исходя из его состава $108 \cdot \text{Gd}$ оптимальное соотношение исходных реагентов следующее: $\text{Cu} : \text{Gd} : \text{Npiv} : \text{NaOH} = 9 : 9 : 18 : 43$ (выход 34%). Препятствием для выделения чистой фазы $108 \cdot \text{Gd}$ в этом синтезе является одновременная кристаллизация второго продукта – нитрата натрия. С целью уменьшения количества образующегося нитрата натрия при выделении кристаллов $108 \cdot \text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tb}$) мы использовали пивалат меди(II) вместо нитрата меди(II), что также позволило убрать из списка реагентов пивалиновую кислоту. К ацетонитрильному раствору солей металлов прибавляли раствор щелочи в этаноле (оптимальное соотношение реагентов было следующим $\text{Cu} : \text{Ln} : \text{NaOH} = 9 : 9 : 25$, выходы составили 50-60%).

Соединение $108 \cdot \text{Gd}$ кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами ацетонитрила и одной молекулой этанола ($108 \cdot \text{Gd} \cdot 2\text{MeCN} \cdot \text{EtOH}$). Форма металлического каркаса может быть описана как полый цилиндр, который сформирован чередующимися $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Gd}_3\}$ фрагментами (рис. 29), которые связаны между собой гидроксо- и карбоксилатными мостиками (длины связей и межатомные расстояния для соединения $108 \cdot \text{Gd}$ приведены в таблице 14). Поскольку строение связующих фрагментов идентичное, для описания структуры металлоостова этого соединения достаточно описать строение фрагментов $\{\text{Cu}_3\}$ и $\{\text{Gd}_3\}$ и связующих мостиковых групп между ними (рис. 29). Три иона гадолиния(III) связаны четырьмя OH-группами (три μ_2 - и одна μ_3 -мостиковые) с образованием треугольного фрагмента (межатомные расстояния и величины углов приведены в таблице 14). Ионы Gd(III) дополнительно связаны между собой тремя карбоксилатными группами. В двух из трех фрагментах $\{\text{Gd}_3\}$ атом Gd(1) достраивает свое КЧ до 8 координацией атомов кислорода трех мостиковых OH-групп соседнего фрагмента $\{\text{Cu}_3\}$ (Gd1x...Cu 3.300(3) – 3.524(2)), а в одном $\{\text{Gd}_3\}$ идентичный атом Gd достраивает свое окружение (GdO_9) до КЧ = 9 координацией молекулы этанола. Каждый ион Gd(2) и Gd(3) достраивает свое КЧ до 8 координацией атомов O двух мостиковых карбоксилатных групп, связывающих его с ионом Cu(2) или Cu(3) , соответственно, и атомом O принадлежащим молекуле этанола или OH-группе (исходя из данных РСА и условий электронейтральности комплекса $108 \cdot \text{Gd}$, мы полагаем, что координированный одним из атомов Gd(III) атом кислорода может быть отнесен к OH-группе).

Ионы Cu(1), Cu(2) и Cu(3) образуют треугольник в результате связывания тремя μ -ОН группами по трем сторонам (Cu...Cu 3.164(2) - 3.643(2)). Каждый ион Cu(II) имеет искаженное плоскочватратное окружение, состоящее из четырех атомов кислорода.

При рассмотрении структуры комплекса также следует отметить тот факт, что атом Cu1 связан с треугольным фрагментом {Gd₃} тремя ОН-группами, в результате формируется кубаноподобный фрагмент (рис. 29б).

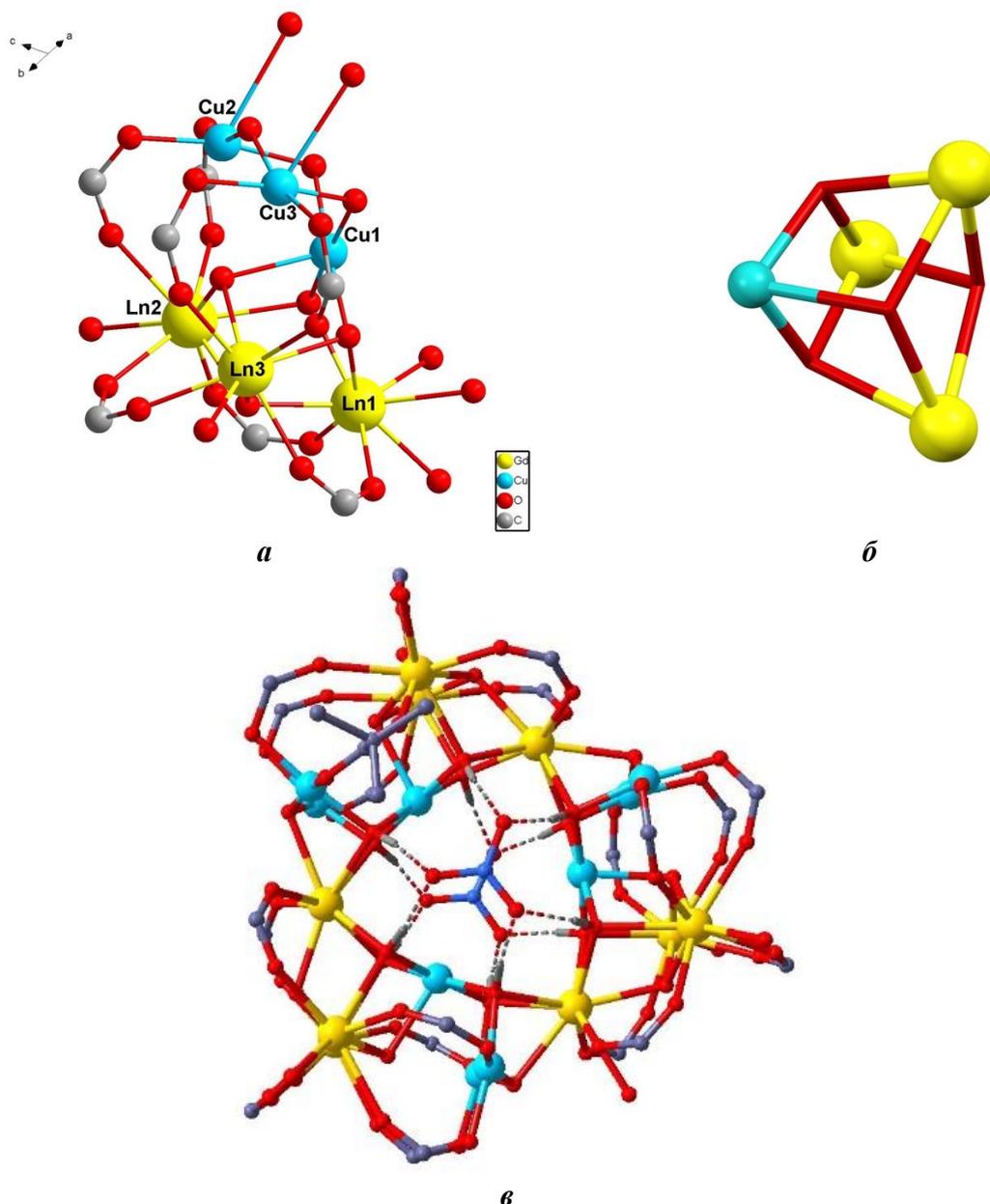


Рисунок 29. Строение {Cu₃} и {Gd₃} (а) и псевдокубанового {Gd₃Cu} (б) фрагментов, формирующих структуру соединения **108·Gd** (в). Трет-бутильные группы карбоксилатных лигандов, сольватные молекулы и атомы водорода не приведены.

Как уже было отмечено геометрия металлоостова комплекса аналогична полуму цилиндру, внутренняя полость которого сформирована атомами меди и кислорода ОН-групп. Дополнительно полость закрыта с обеих сторон двумя NO₃-анионами (рис. 29в),

каждый из которых образует 6 водородных связей с атомами Н гидроксо-групп комплекса (параметры водородных связей – углы и расстояния – приведены в таблице 14). Сама полость остается свободной.

3.3.3. Синтез и строение комплекса $[\text{Cu}_{10}\text{Ho}_9(\text{piv})_{23}(\mu_3\text{-OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-) \cdot 3\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$

На примере Cu-Ho системы в реакции пивалата меди(II) и нитрата гольмия(III) в щелочной среде (Cu : Ho : NaOH = 9 : 9 : 25) (условия синтеза аналогичны получению **108·Gd**) с последующей перекристаллизацией продукта реакции из ацетона были получены кристаллы нового соединения $[\text{Cu}_{10}\text{Ho}_9(\text{piv})_{23}(\mu_3\text{-OH})_{22}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2(\text{NO}_3^-) \cdot 3\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{EtOH}$ (**109**, рис. 30а). Выход составил 3%.

Соединение **109** имеет металлоостов, аналогичный соединению **108·Ln** (основные длины связей, межатомные расстояния и углы приведены в таблице 14), но два рядом расположенных (в одном треугольном Ho_3 -фрагменте) атома гольмия(III) через одну $\mu_3\text{-OH}$ и две μ_2 -карбоксилатных группы достраивают металлоостов молекулы до $\{\text{Cu}_{10}\text{Ho}_9\}$ присоединением атома меди(II) Cu10 (рис. 30б, Ho-O_H 2.433–2.520, Ho-O_{OCR} 2.279–2.291, Cu-O_H 1.912, Cu-O_{OCR} 1.950–1.967, Cu..Ho 3.693–3.791). Таким образом формируется еще один треугольный фрагмент CuHo_2 , в котором атом Cu10 достраивает свое окружение координацией карбоксилатной группы (Cu-O_{OCR} 1.920) до КЧ = 4 (дважды вакантный по аксиальным позициям октаэдр с симметрией C_{2v}).

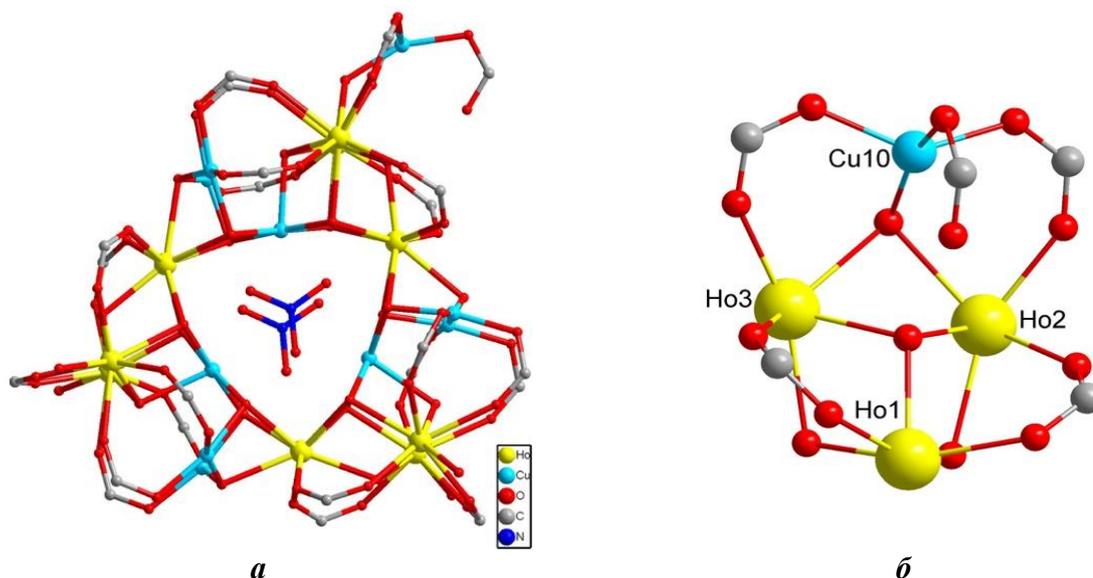


Рисунок 30. Молекулярная структура соединения **109** (а) и ее фрагмент, показывающий связь атома Cu10 с металлоостовом $\{\text{Cu}_9\text{Ho}_9\}$ (б). Трет-бутильные группы карбоксилатных лигандов, сольватные молекулы и атомы водорода не приведены.

Этот результат показывает возможность наращивания металлоостова 18-ядерных молекул за счет присоединения дополнительного атома меди, однако выделить продукты последующих стадий присоединения атомов меди к $\{Cu_{10}Ho_9\}$ (**109**) нам не удалось.

3.3.4. Синтез и строение $[Cu_9Ln_9(piv)_{21}(OH)_{21}(H_2O)(EtOH)_5Cl]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)$ ($Ln = Gd, Tb$)

Были предприняты попытки переметаллирования атомов меди на атомы d-металлов при взаимодействии комплекса **108** с $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ или $ZnCl_2$ (в реакции с $NiCl_2$ выделить кристаллический продукт не удалось). В результате были получены кристаллы общей формулы $[Cu_9Ln_9(piv)_{21}(OH)_{21}(H_2O)(EtOH)_5Cl]^{2+} \cdot 2(NO_3^-)$ (**110**· Ln , $Ln = Gd, Tb$, выходы 5-54%), ионы цинка и кобальта в состав этих соединений не вошли, что подтверждено данными анализа на металлы атомно-адсорбционным методом.

Строение комплекса **110** близко к вышеописанному **108**, однако основное отличие состоит в том, что в центральной полости располагается атом хлора Cl1, который координирован тремя атомами меди Cu1x, Cu1y и Cu1z (рис. 334). Таким образом атом хлора является μ_3 -мостиковым лигандом. Такое встраивание хлоридного лиганда приводит к увеличению координационного числа атомов меди (Cu1x, Cu1y и Cu1z) с 5 (квадратная пирамида) для **108** до 6 (октаэдр), что также сопровождается увеличением длин связей атомов металла с атомами кислорода OH-групп в вершинах октаэдров (основные длины связей, межатомные расстояния и величины углов приведены в таблице 14). Как и в случае **108**, каждый нитрат-анион образует 6 водородных связей с OH группами катионного металлоостова **110**.

3.3.5. Синтез и строение $[Cu_9Gd_9(2-naph)_{21}(H_2O)_6(OH)_{21}Cl]^{2+} \cdot 2(NO_3^-) \cdot 18H_2O$

На примере комплекса $Cu_9Gd_9(2-naph)_{21}(H_2O)_6(OH)_{21}Cl \cdot 2NO_3 \cdot 18H_2O$ (**111**) было показано, что комплексы с 18-ядерным металлоостовом могут быть получены и с 2-нафтоат анионом ($2-naph^-$). Соединение **111** было получено реакцией $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и 2-нафтойной кислотой ($Cu : Gd : 2-naph : NaOH = 1 : 1 : 2 : 5$) в щелочной среде ($NaOH$, $MeCN/EtOH$) с выходом 8%. По данным PCA строение металлгидрокарбоксилатного остова комплекса **111** (рис. 31) близко вышеописанному для **110** (основные длины связей, межатомные расстояния и величины углов приведены в таблице 14).

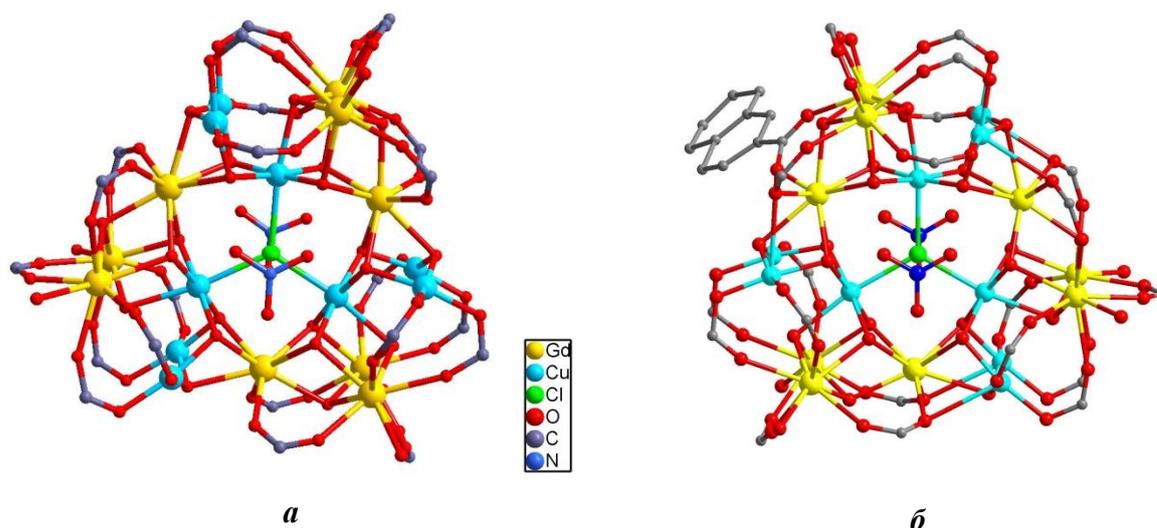


Рисунок 31. Кристаллическая структура соединений **110·Tb** (*a*) и **111·Gd** (*б*). Нафтильные и трет-бутильные группы карбоксилатных лигандов, сольватные молекулы этанола и атомы водорода не приведены.

Таблица 14. Основные длины связей и межатомные расстояния (в Å) для соединений **108 – 111**.

	108·Gd	109·Ho	110·Tb	111·Gd
Cu...Cu (у полости)	4.526(2) - 4.558(4)	4.475(2) - 4.494(2)	4.390(3) - 4.406(3)	4.378(3)
Cu...Cu (в фрагм. {Cu ₃ })	3.164(2) - 3.643(2)	3.123(2) - 3.684(2)	3.192(2) - 3.587(3)	3.259(4) - 3.593(4)
Ln...Ln (в фрагм. {Ln ₃ })	3.799(2) - 3.894(2)	3.527(3) - 3.845(3)	3.776(2) - 3.880(2)	3.791(2) - 3.869(2)
Cu...Ln	3.300(3) - 3.873(2)	3.269(3) - 3.840(2)	3.315(2) - 3.790(3)	3.334(4) - 3.809(4)
Cu-O_{OCR}	1.904(12) - 2.321(7)	1.910(6) - 1.967(8)	1.913(11) - 1.960(11)	1.917(15) - 1.948 (17)
Cu-O_H	1.929(10) - 2.321(7)	1.912(6) - 2.306(6)	1.907(9) - 2.454(17)	1.904(13) - 2.373 (13)
Ln-O_{OCR}	2.30(2) - 2.52(2)	2.259(6) - 2.443(7)	2.298(11) - 2.55(2)	2.303(18) - 2.457(15)
Ln-O_H	2.336(7) - 2.532(12)	2.303(5) - 2.520(5)	2.314(13) - 2.541(17)	2.322(15) - 2.543(13)
Ln-O (монодент. лиганды)	2.495(11) - 2.60(7) (EtOH); 2.514(10) (OH)	2.461(6) - 2.505(7)	2.46(2) - 2.518(11) (EtOH)	2.521(18) - 2.546(19)
N...N	6.65(17)	6.677(7)	6.640(17)	6.74(3)
Cu...Cl	нет	нет	2.535(6) - 2.542(4)	2.527(2)
o₂NO...O_H	2.760(11) - 2.919(10)	2.764(7) - 2.907(7)	2.77 (2) - 2.93(2)	2.83(2) - 2.90(2)
H...O_{NO2}	1.772(8) - 1.930(8)	1.773(5) - 1.942(6)	1.794(14) - 1.954(11)	1.829(7) - 1.934(8)
Угол ОНО	165.1 - 173.0°	161.3 - 172.3°	161.9 - 168.6°	165.4 - 170.0°

3.3.6. Синтез и строение $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{piv})_8(\text{NO}_3)_4(\text{Pyz})_3]_n$

Были исследованы реакции взаимодействия пивалата меди и нитратов лантанидов с нейтральными N-донорными мостиковыми лигандами. В реакции $[\text{Cu}(\text{piv})_2]_n$ с пиразином (pyz) в MeCN и последующим добавлением $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (реагенты были взяты в соотношении $\text{Cu} : \text{Gd} : \text{pyz} = 1 : 1 : 2.8$) нам удалось выделить кристаллический продукт состава $[\text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{piv})_8(\text{NO}_3)_4(\text{pyz})_3]_n$ (**112**) с выходом 16%.

По данным РСА соединение **112** представляет собой 3D-координационный полимер, который кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$. Элементарным звеном в **112** являются пентаядерные фрагменты $\{\text{Cu}_3\text{Gd}_2\}$, связанные мостиковыми молекулами пиразина в 3D полимер (рис. 32). Пентаядерный фрагмент $\{\text{Cu}_3\text{Gd}_2\}$ имеет строение, типичное для Cu_3Ln_2 -комплексов (см. Литературный обзор и [28, 29, 41, 111, 115]), в котором два биядерных CuGd-фрагмента (Cu1Gd1 и Cu3Gd2) со схожей геометрией связаны друг с другом через один атом меди (Cu2) ($\text{Cu}\dots\text{Gd}$ 4.480(4)-4.754(4) Å). Мостиковые карбоксилатные группы координированы атомом меди Cu2 и атомами гадолиния (Gd-O 2.291(8), 2.302(9) Å; Cu-O 1.922(7), 1.934(7) Å). В биядерных CuGd-фрагментах атомы металлов связаны тремя карбоксилатными группами ($\text{Cu}\dots\text{Gd}$ 3.725(4)-3.757(4) Å; Gd-O 2.268(7)-2.325(8) Å; Cu-O 1.912(8)-1.982(7) Å). Полиэдр GdO_8 достроен 4 атомами O хелатных NO_3 -групп (Gd-O 2.423(9)-2.480(8)) до треугольного додекаэдра (D_{2d} , параметр $S_Q(P)$ равен 3.360 и 2.665). Центральный и периферические атомы меди достраивают свое окружение до плоскочватратного (Cu2 : D_{4h} , параметр $S_Q(P) = 0.078$) и квадратной пирамиды (C_{4v} , параметр $S_Q(P)$ равен 1.379 для Cu1 и 0.992 для Cu3), соответственно, двумя атомами N молекул пиразина (Cu-N для N в основании пирамиды: 1.993(8)-2.061(8) Å; и для апикальных N: 2.352(9)-2.478(9) Å). Шесть координированных молекул пиразина связывают пентаядерный фрагмент с шестью соседними Cu_3Gd_2 -фрагментами ($\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 6.849-7.243 Å).

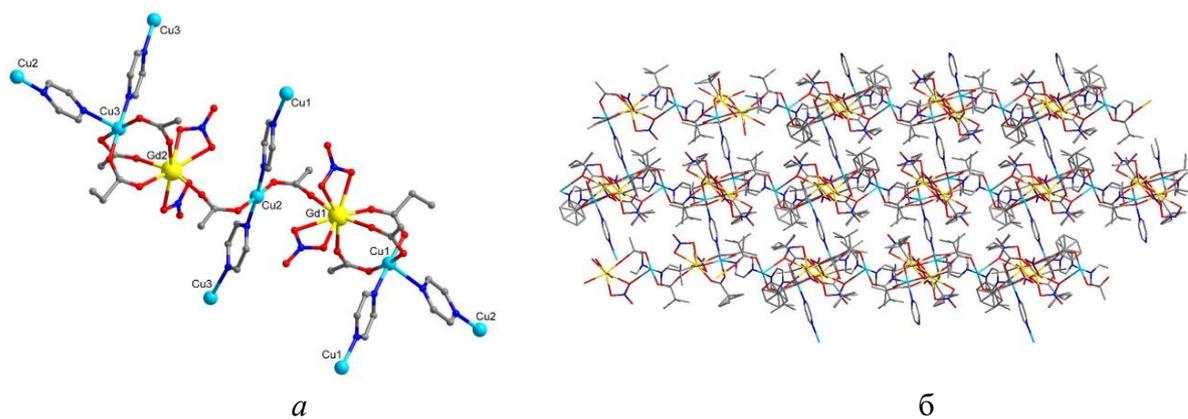


Рисунок 32. Фрагмент структуры полимера **112** (а) и фрагмент его упаковки в кристалле (б). Метильные заместители в *трет*-бутильных группах (а) и атомы водорода не приведены.

3.3.7. Синтез и строение соединений $[\text{EuCu}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 1.5n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $[\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6(\text{piv})_{10}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+} \cdot (\text{CO}_3^{2-})(\text{piv}^-)(\text{Otf}^-)(\text{Hpiv}) \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$

Замена нитрата европия(III) на трифлат европия(III) в реакции взаимодействия с пивалатом меди(II) в щелочной среде ($\text{Cu} : \text{Eu} : \text{NaOH} = 1 : 2 : 2.78$) в смеси MeCN/EtOH приводит к образованию нового соединения $[\text{EuCu}_2(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 1.5n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (**113**). Выход составил 31%. Кристаллы **113** при длительном выдерживании на воздухе постепенно разрушаются, что может быть связано с десольватацией. Также наблюдали, что вещество не устойчиво при выдерживании в маточном растворе.

Соединение **113** кристаллизуется в виде сольвата с 1.5 молекулами этанола. **113** представляет собой 1D полимер, в котором в качестве элементарного звена можно выделить линейные трехъядерные фрагменты $\{\text{Cu}_2\text{Eu}(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2\}$ (такое строение типично и для молекулярных комплексов, стабилизированных N-донорными лигандами), состоящие из двух ионов меди и одного центрального иона европия ($\text{Cu1} \dots \text{Eu1}$ 3.718(2) Å, $\text{Cu2} \dots \text{Eu1}$ 3.712(2) Å, угол Cu1-Eu1-Cu2 178.92(4)°, попарно связанных между собой шестью карбоксилатными мостиками (рис. 33). Атом Eu1 находится в окружении шести атомов кислорода шести мостиковых карбоксилатных групп и двух атомов кислорода хелатно координированной пивалатной группы. Атомы меди имеют искаженное квадратно-пирамидальное координационное окружение, сформированное пятью атомами кислорода ($\tau(\text{Cu1}) = 0.08$, $\tau(\text{Cu2}) = 0.03$ [1]), принадлежащими четырем карбоксилатным группам (одна из этих групп является мостиковой между трехъядерными фрагментами и атомом кислорода этой группы расположен в аксиальной позиции) и молекуле воды. Связывание трехъядерных фрагментов $\{\text{Cu}_2\text{Eu}\}$ в 1D полимерную цепь происходит через атом кислорода мостиковой карбоксилатной группы соседнего фрагмента (центр инверсии расположен между ионами Cu1 и Cu1A, и Cu2 и Cu2A (Fig. x+2,b)). Сольватные молекулы этанола образуют водородные связи с атомом кислорода хелатно связанной карбоксилатной группы ($\text{O2} \dots \text{O2S}$ 2.851 Å, $\text{O} \dots \text{H}$ 2.06 Å, O-H-O 158.0°) и атомом водорода координированной молекулы воды ($\text{O2w} \dots \text{O2S}$ 2.928 Å, $\text{O} \dots \text{H}$ 2.19 Å, O-H-O 149.7°).

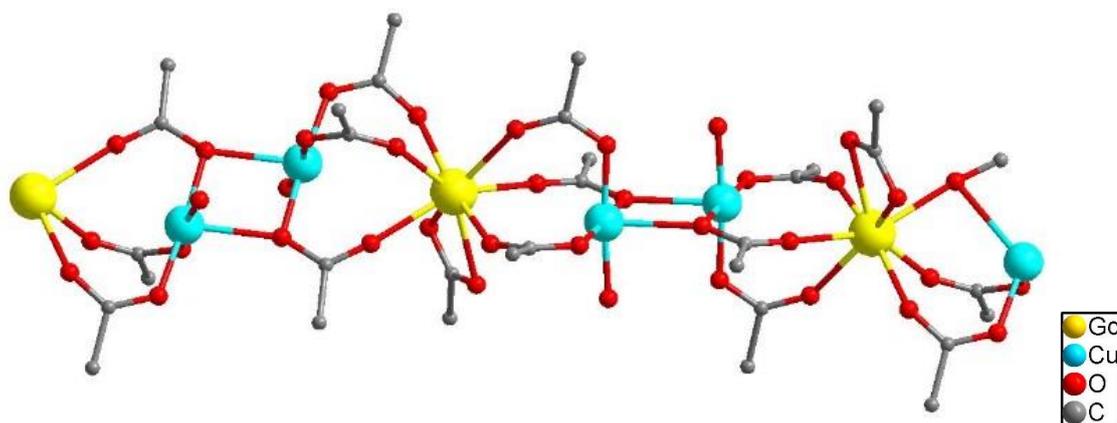


Рисунок 33. Фрагмент кристаллической упаковки полимерного соединения **113**. Атомы водорода, молекулы сольватов и метильные заместители в трет-бутильных группах пивалат-анионов не приведены.

Как указано выше, кристаллы соединения **113**, находящиеся под слоем маточного раствора, подвержены постепенному разрушению (со временем наблюдалась потеря кристалличности вещества и переход синих кристаллов в голубой порошок) при длительном контакте раствора с воздухом. Мы предположили, что это может быть связано с взаимодействием комплекса с CO_2 воздуха и генерацией карбонат-анионов, которые могут входить в состав комплекса с разрушением полимера **113**. Выделить кристаллы при перекристаллизации порошка нам не удалось. Мы смоделировали такой процесс аналогичной реакцией, где в качестве среды проведения реакции использовали этанол, иона лантанида – гадолиний, соотношение реагентов – $\text{Cu} : \text{Gd} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 2.78$. При длительном выдерживании реакционной смеси на воздухе были выделены кристаллы комплекса $[\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6(\text{piv})_{10}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+} \cdot (\text{CO}_3^{2-})(\text{piv}^-)(\text{Otf}^-)(\text{Hpiv}) \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$ (**114**, количество молекул воды и спирта из данных РСА уточнить не удалось вследствие их разупорядоченности). Выход составил 3%.

Соединение **114** имеет металлоостов, схожий с металлоостовом соединений **74-80** [26, 29, 37, 60, 128, 129], упомянутых в литературном обзоре. Металлоостов **114** имеет псевдокубическую O_h симметрию, в которой шесть атомов Gd(III) находятся в вершинах правильного октаэдра, а двенадцать атомов Cu(II) расположены в центре каждого из 12 ребер октаэдра (как показано на рисунке 338). Полиэдр, образованный 12 атомами меди, может быть описан как кубический тетрадекаэдр, содержащий восемь треугольных и шесть плоскочетырёхгранных граней, закрытый со сторон шести квадратных граней шестью атомами Gd(III) , образуя при этом кубоктаэдрический металлоостов. $\text{Cu}_{12}\text{Cd}_6$ металлокаркас скреплен 24 мостиковыми $\mu_3\text{-OH}$ группами, каждая из которых связана с одним Gd (Gd-O 2.421(5)-2.534(5) Å) и двумя Cu (Cu-O 1.945(5)-1.989(5) Å), при этом каждый $\text{Gd}(\mu_3\text{-OH})_4$ фрагмент имеет форму квадратной пирамиды с атомами O в ее основании, а в фрагменте $\text{Cu}(\mu_3\text{-OH})_4$ атомы O расположены в вершинах квадрата, центрированного атомом меди. Металлокаркас окружают десять пивалатных групп и семь атомов кислорода принадлежащих OH -группами или молекулам воды. Четыре из десяти пивалатных групп выступают в роли моста $\mu_2\text{-O,O'}$ между атомами Gd (Gd-O 2.372(5)-2.379(6) Å) и Cu (Cu-O 2.251(6)-2.339(7) Å), остальные шесть координированы хелатно, по одной на каждом атоме гадолиния (Gd-O 2.419(5)–2.551(5) Å). Атомы гадолиния можно

разделить на две группы, на основании лигандного окружения, но для всех них КЧ = 9. Координационное окружение атомов гадолиния, расположенных в экваториальной плоскости Gd₆-октаэдра, достраивается координацией четырех атомов кислорода четырех мостиковых ОН-групп, двух атомов кислорода хелатной карбоксилатной группы и трех атомов кислорода молекул воды (и/или монодентатных ОН-групп). Восемь из двенадцати атомов меди, помимо четырех μ_3 -ОН в основной плоскости, координируют в апикальной позиции атом О либо от мостикового карбоксилат-аниона (4 атома меди, Cu-O 2.251(6)-2.339(7)), либо от терминальной молекулы воды или монодентатной ОН-группы (4 атома меди, Cu-O 2.425(5)–2.589(5)), достраивающий их окружение до квадратной пирамиды. В комплексе **114** каждые два соседних атома меди связаны одним гидроксильным мостиком и находятся на несвязывающем расстоянии Cu...Cu 3.176(2)-3.495(2) Å. Каждый атом Gd связан с четырьмя соседними атомами Cu через четыре μ_3 -ОН группы, межатомные расстояния Cu...Gd лежат в диапазоне 3.434(2)-3.553(2) Å. Расстояние между каждой парой атомов Gd, находящихся в вершинах октаэдра лежит в диапазоне 6.928(2)-7.028(2) Å.

В центре металлокаркаса {Cu₁₂Gd₆} располагается разупорядоченный по двум позициям дианион CO₃²⁻, который лежит в плоскости атомов Cu_{4x} и Gd_{3x} и координированы близлежащими атомами меди. Расстояния Cu...O лежат в диапазоне 2.236(4)-2.498(10) Å. Наблюдаемое встраивание CO₃²⁻ дианиона в полость металлоостова Cu₁₂Gd₆-молекулы с образованием координационных связей с атомами Cu подобно тому, что ранее наблюдали в соединениях **74-80** [26, 29, 37, 60, 128, 129], в которых полость аналогичного Cu₁₂Ln₆-металлоостова занимали анионы ClO₄⁻ или NO₃⁻.

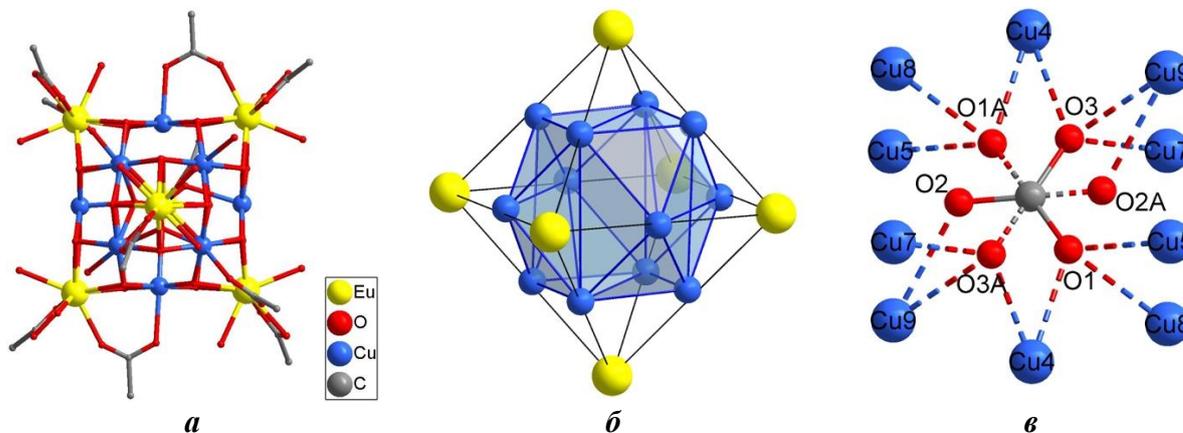


Рисунок 34. *a* – Кристаллическая структура соединения **114** (атомы водорода, метильные заместители в карбоксилатных группах и сольватные молекулы не показаны). *б* – Металлоостов соединения **114** (показаны только атомы металлов). *в* – Координация разупорядоченной молекулы CO₃²⁻.

3.3.8. Синтез и строение комплексов {Cu₃₆Gd₂₄}, [Cu₂(fur)₄(MeCN)₂]₂·2MeCN и [Cu₂(naphac)₄(MeCN)₂]₂·2MeCN

Влияние природы заместителя при карбоксилатной группе на состав и строение Cu-Ln комплексов мы изучили на примере 2-фуранкарбоновой, 1-нафтилуксусной и бензойной

карбоновых кислот. Выше уже упоминалось, что соединения **107·Ln** и **108·Ln** могут быть получены с использованием нитратов металлов. В процессе их синтеза в качестве побочного продукта образуются нитраты щелочных металлов. Очистка от нитратных примесей приводит к значительным потерям целевого продукта. Чтобы снизить количество выделяемого NaNO_3 предприняли попытку использования в синтезе продукт реакции нитратов металлов, меди и лантанида, с щелочью (вместо щелочного раствора нитратов металлов). При взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с NaOH ($\text{Cu} : \text{Gd} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 4.3$) в среде MeCN/EtOH (1 : 2) образовывался коричневый осадок. Мы предполагаем, что этот осадок является смесью соединений, в состав которых входят OH - и NO_3 -группы. В результате реакций такой смеси с 2-фуранкарбоновой, 1-нафтилуксусной и бензойной карбоновыми кислотами ($\text{Cu} : \text{Gd} : \text{NaOH} : \text{RCOOH} = 1 : 1 : 4.3 : 2.35$) были выделены биядерные соединения $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4(\text{MeCN})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**115**, с выходом 11%) и $[\text{Cu}_2(\text{naphac})_4(\text{MeCN})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**116**, с выходом 24%), и полиядерный комплекс $[\text{Cu}_{36}\text{Gd}_{24}(\mu\text{-OH})_{12}(\mu_3\text{-OH})_{60}(\text{PhCO}_2)_{60}(\text{NO}_3)_6(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}] \cdot 6(\text{NO}_3^-) \cdot 7\text{MeCN}$ (**117**, с выходом 18%), соответственно.

Соединение **115** кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами ацетонитрила и имеет строение типа «китайский фонарик», типичное для тетракарбоксилатных комплексов меди(II) (рис. 35а). Атомы меди связаны четырьмя мостиковыми анионами 2-фуранкарбоновой кислоты (Cu-Cu 2.637(2) Å). Искаженное квадратно-пирамидальное окружение каждого из атомов меди состоит из четырех атомов O четырех мостиковых карбоксилатных групп (Cu-O 1.948(5)-1.955(5) Å) и одного апикального атома N от терминальной молекулы ацетонитрила (Cu-N 2.201(6) Å).

Соединение **116** кристаллизуется в триклинной пространственной группе P-1 в виде биядерного комплекса с двумя сольватными молекулами ацетонитрила (рис. 35б). Структура комплекса **116** аналогичная комплексу **115**: атомы меди связаны четырьмя карбоксилатными мостиками (Cu-O 1.964(2)-1.980(2) Å; $\text{Cu} \dots \text{Cu}$ 2.6409(3) Å) и достраивают свое координационное окружение до CuO_4N координацией атома N молекулы ацетонитрила (Cu-N 2.207(2) Å). Соседние молекулы комплекса **116** в кристалле попарно связаны π -стекинг взаимодействиями между фенильными заместителями в карбоксилатных группах (наименьшее расстояние $\text{C} \dots \text{C}$ 3.283), что приводит к образованию супромолекулярных цепочек.

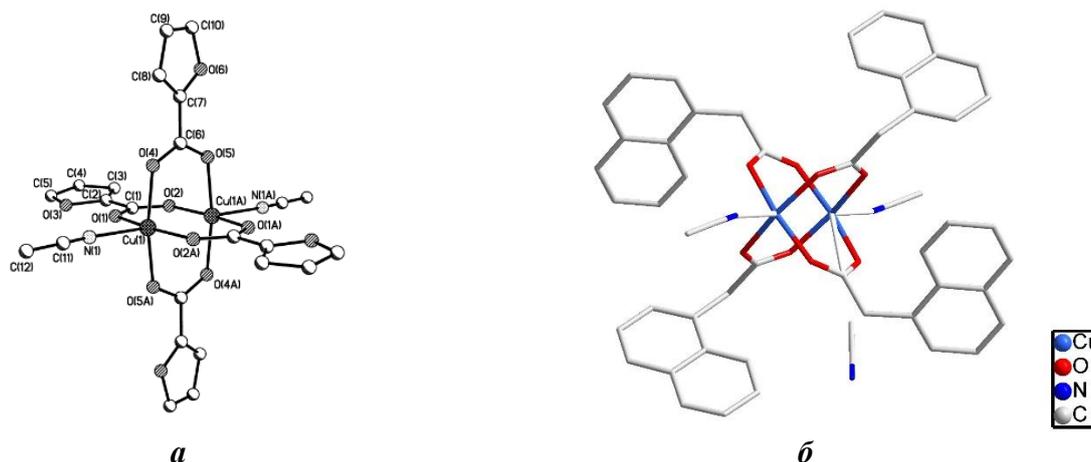
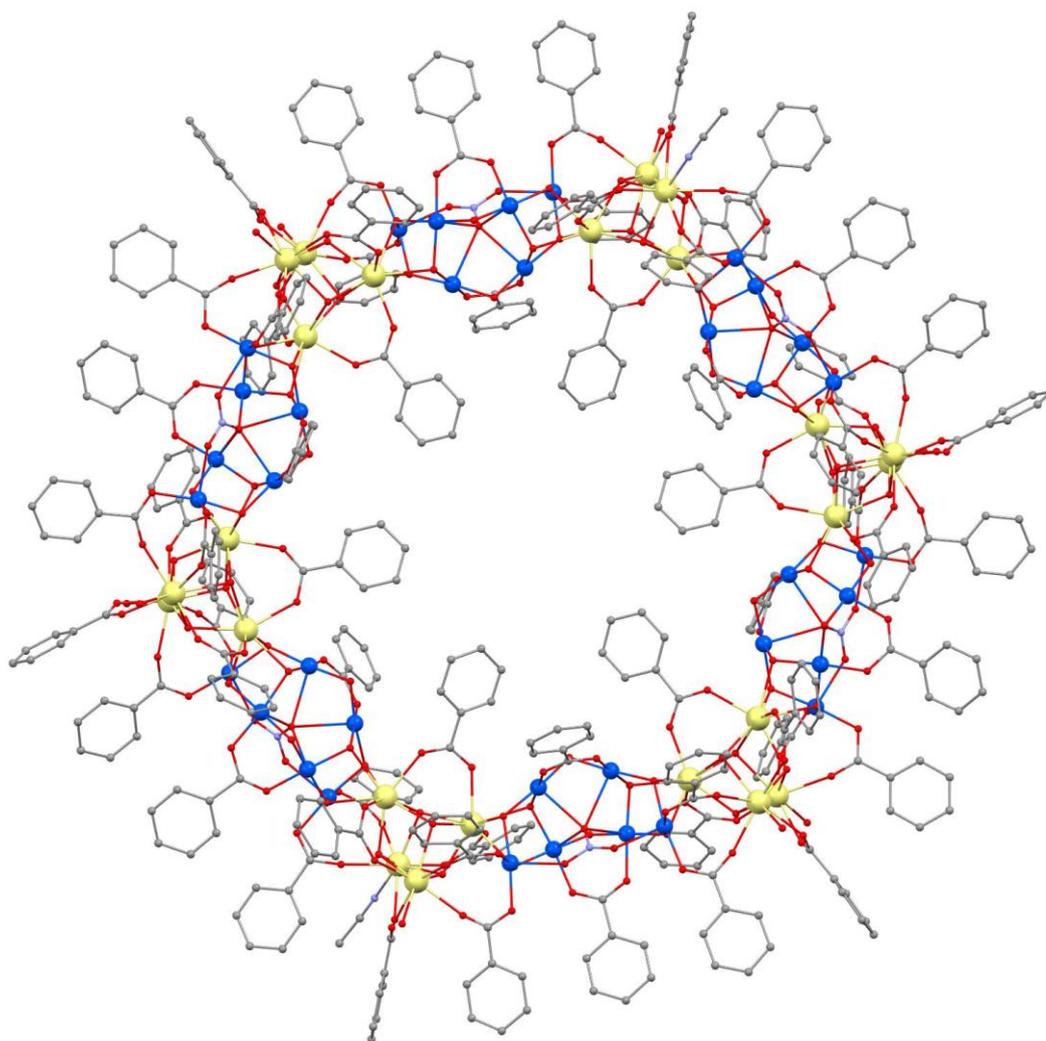


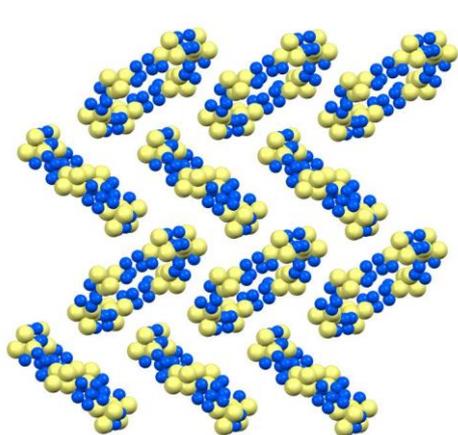
Рисунок 35. Молекулярное строение комплексов **115** (а) и **116** (б). Сольватные молекулы (а) и атомы водорода не показаны.

Молекулярное строение комплекса **117** аналогично строению ранее описанного соединения **81** [76]: циклическая структура (рис. 36а) состоит из чередующихся фрагментов $\{Dy_4(OH)_4\}$ и $\{Cu_6(OH)_8(NO_3)\}$, связанных OH- и карбоксилатными мостиковыми группами. Главное отличие полученной структуры комплекса от известной **81** заключается в кристаллической упаковке. **117** кристаллизуется в пространственной группе *Pbca*, **81** - *P-1*. При этом металлоциклы в **81** расположены компланарно относительно друг друга, а в **117** металлоциклы расположены в кристалле под углом около 80° (рис. 36б,в).

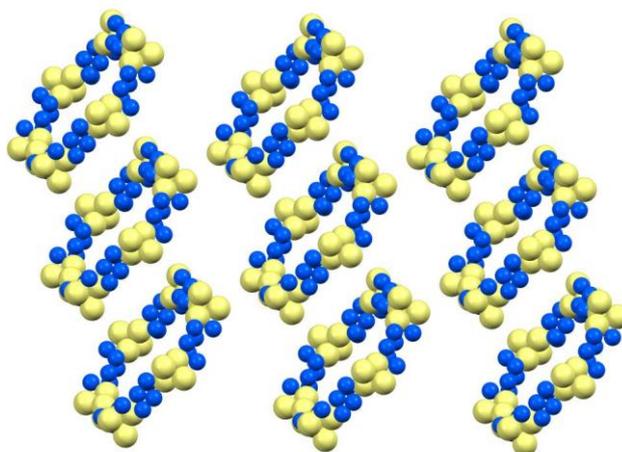
На основании литературных и полученных данных можно заключить, что в качестве наиболее часто повторяющихся фрагментов в карбоксилатных соединениях выступают биядерные $CuLn(O_2CR)_{3/4}$ и трехъядерные $Cu_2Ln(O_2CR)_{6/8}$, которые являются основой для построения соединений большей ядерности и полимеров. Нарастивание металлоостова карбоксилатных Cu-Ln комплексов может осуществляться за счет введения дополнительных полидентатных лигандов, в особенности OH-групп, компактных и способных связывать в малом объеме до 3 атомов металла различной природы. «Настройка» геометрии металлоостова представляет собой особую многопараметровую задачу, включающую выбор растворителя для проведения реакции, источника OH-групп, присутствия N-донорных лигандов, соотношения ионов металлов Cu : Ln (схема 6). Было показано влияние присутствия NO_3 -групп в реакционной смеси в качестве структурообразующего внешнесферного лиганда или темплата, без которого невозможно образование 18-ядерных Cu-Ln комплексов цилиндрического строения. На примере пивалиновой, бензойной и 1-нафтойной кислот показано влияние заместителя при карбоксилатной группе на строение формирующихся полиядерных Cu-Ln соединений.



a



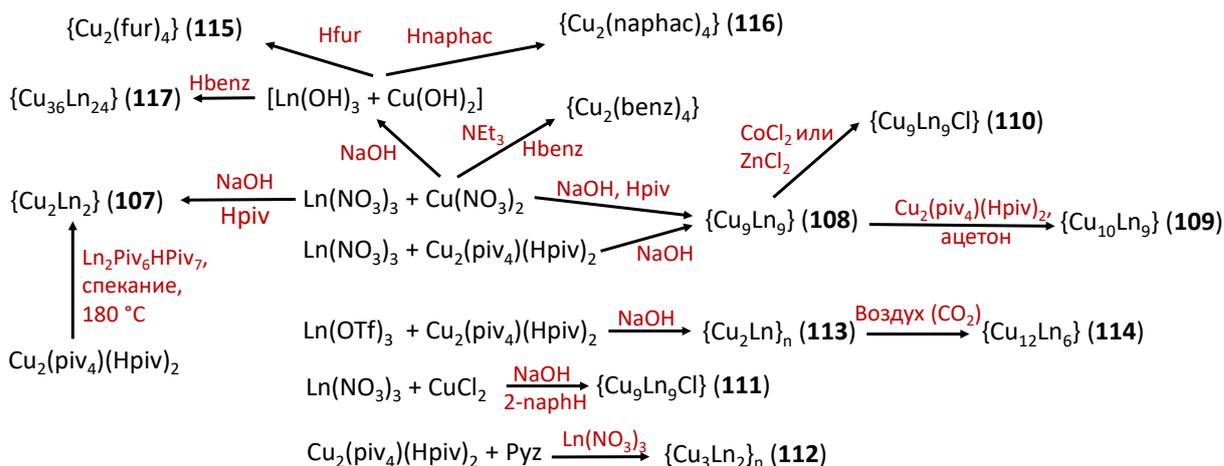
б



в

Рисунок 36. *a* - Кристаллическая структура соединения **117** (*a*), атомы водорода и сольватные молекулы не приведены. *б,в* - Фрагменты кристаллической упаковки соединений **117** (*б*) и **81** (*в*), показаны только атомы металлов.

Схема 6. Схема синтеза соединений **107-117**.



3.4. Фотофизические свойства полученных соединений

Известно, что значительная часть комплексов d^{10} металлов с ароматическими лигандами обладает интересными фотофизическими свойствами, в результате лиганд-центрированной люминесценции, что делает их перспективными для использования в различных материалах, например, в качестве фотосенсибилизаторов, компонентов OLED или LED [47, 49, 54, 134]. Люминесцентные свойства таких соединений зависят как от природы лиганда [73, 84, 101], так и от кристаллической упаковки, наличия сольватных молекул и др. [3, 4]. В кристаллах этих соединений молекулы комплексов могут быть упакованы изолированно или взаимодействовать друг с другом за счет межмолекулярных контактов [114] (например, H-связи [80], стекинг [30] или галоген-галогенные взаимодействия [2, 104]), что открывает возможности управления фотофизическими характеристиками кристаллов. Однако для реализации этой стратегии необходимо изучение роли структурных эффектов и особенностей координации определенных лигандов (стерические факторы, внутри- и межмолекулярные взаимодействия), а также возможностей варьирования люминесцентными свойствами комплексов d^{10} металлов с ароматическими лигандами при изменении природы металла (например, сдвиги в синюю или красную область в результате координации лиганда). Полученная информация может быть полезна для синтеза гетерометаллических соединений $d\text{-}4f$ металлов, в которых присутствуют d^{10} -блоки. Кроме того, исследования такого типа комплексов важно для моделирования и изучения природы структурообразующих факторов, обуславливающих эффективность стекинг взаимодействий, что необходимо для развития фундаментальных принципов молекулярного дизайна динамических молекулярных кристаллов с

настраиваемыми фотолюминесцентными [57, 85], электрофизическими [53, 71], магнитными и другими практически полезными характеристиками [99].

С этой точки зрения, карбоксилатные комплексы являются весьма удобным объектом для исследований такого рода, поскольку анионы карбоновых кислот имеют широкий спектр возможностей связывания с ионом металла, включая примеры, в которых металлоцентры оказываются доступны для последующей координации других N- и/или O-донорных лигандов. Так же карбоксилатная группа в некоторых случаях способна выполнять роль мостикового лиганда, связывая от двух до четырех металлоцентров одновременно, что может приводить к образованию полиядерных или полимерных соединений. С точки зрения фотоактивности соединений, карбоксилатные лиганды (особенно содержащие ароматические заместители) могут быть рассмотрены как перспективные антенны для усиления люминесценции ионов лантанидов в d-4f комплексах.

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований фотофизических свойств карбоксилатных комплексов цинка и кадмия с **bpy**, **phen**, **neocup**, **bathocup**, **batho**, **terpy**, {Cd₂Ln} пивалатных 1D полимеров, а также гомо- и гетерометаллических комплексов лантанидов с анионом 4-фенилбензойной кислоты.

3.4.1. Фотолюминесцентные свойства комплексов Zn и Cd с хелатирующими лигандами

Электронные спектры поглощения в УФ-видимой области растворов (MeCN, C = 5·10⁻⁵ M) исследуемых лигандов (**bpy**, **phen**, **neocup**, **bathocup**, **batho**, **terpy**) и полученных в рамках исследования карбоксилатных комплексов цинка и кадмия с ними представлены на рис. П8-П13 (см. приложение). При сравнении полученных спектров N-донорных лигандов с соответствующими комплексами цинка(II) и кадмия(II) наблюдаются батохромные сдвиги, наиболее выраженные для комплексов цинка(II). Сдвиги основной полосы поглощения молекулы **bpy** (интенсивная полоса при 268 нм) в составе комплексов равны 5 и 6 нм для **85** и **84**, соответственно (рис. П8). Сдвиги основной полосы поглощения молекулы **phen** (интенсивная полоса при 263 нм) в составе комплексов равны 1, 7 и 8 нм для **87**, **86** и **96**, соответственно (рис. П9). Наибольшие величины сдвигов полос поглощения лигандов в составе комплексов наблюдаются для **neocup** (268 нм), **bathocup** (277 нм), и **batho** (272 нм): 6 и 5 нм для **88** и **89**, соответственно (рис. П10), 10 нм для **91** и **90** (рис. П11), и 5 нм для **93** и 10 нм для **92** и **97**, соответственно (рис. П12). Для **terpy** наблюдаются два изменения: небольшой сдвиг и увеличение интенсивности полосы при 312 нм (315 нм для **94** и **95**), а также появление новых интенсивных полос при 326 и 327 нм для **95** и **94**, соответственно (рис. П13).

В работе [87] на основании анализа совокупности структурных (РСА) и спектральных (^1H и ^{13}C ЯМР) данных нами было показано, что комплексы **84-95** имеют одинаковую молекулярную структуру как в растворе, так и в твёрдом состоянии. Наблюдаемые сдвиги полос поглощения также указывают на отсутствие диссоциации комплексных соединений **84-95** в растворах. Наличие широких полос поглощения в спектрах свободных лигандов и их комплексов обусловлено $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ переходами в лигандах.

Исследования спектров люминесценции (твёрдые образцы, комнатная температура) лигандов и комплексов на их основе показали, что максимумы полос возбуждения лигандов и соответствующих комплексов близки и в некоторых случаях совпадают (см. раздел приложения, рис. П14-П16, а также рис. 37 и 38). Комплексообразование лиганда ионами цинка(II) и кадмия(II) приводит к сдвигу полос лиганд-центрированной люминесценции в синюю область спектра: **88** (387 и 421 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm) и **89** (397 и 416 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 378$ nm, рис. П14), **92** (372 и 390 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm) и **93** (379 и 393 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm) в сравнении с лигандами **неосуп** (405 и 423 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm) и **batho** (386 и 404 nm, $\lambda_{\text{ex}} = 300$ nm, рис. 37), соответственно.

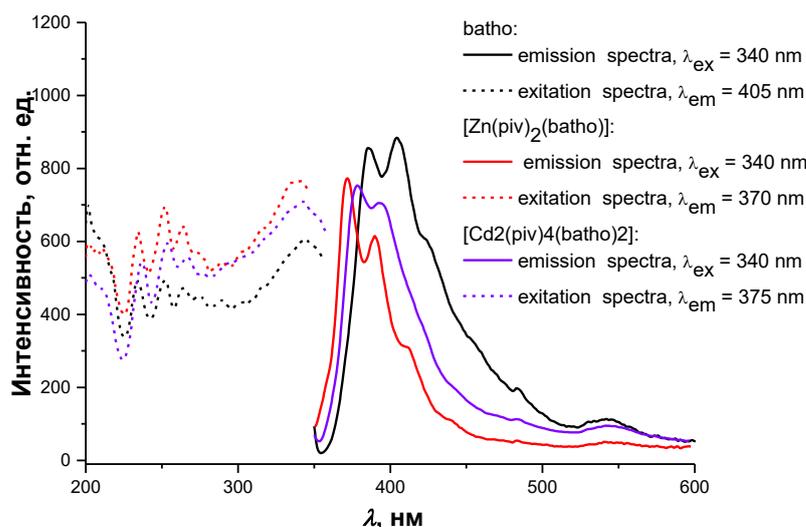


Рисунок 37. Спектры возбуждения и эмиссии для твердофазных образцов **batho**, $[\text{Zn}(\text{piv})_2(\text{batho})]$ (**92**) и $[\text{Cd}_2(\text{piv})_4(\text{batho})_2]$ (**93**) при комнатной температуре.

Значимые изменения в спектрах эмиссии, наблюдаемые для комплексов с **bpy**, **bathocup** и **terpy**, выражены появлением интенсивных полос с максимумами при 337 nm для **84** ($\lambda_{\text{ex}} = 270$) и 330 nm для **85** ($\lambda_{\text{ex}} = 270$), для **bpy** полоса при 337 nm малоинтенсивная ($\lambda_{\text{ex}} = 270$, рис. 38), при этом интенсивные полосы эмиссии зарегистрированы при 387, 410 и 423 nm. Для комплексов с **bathocup** наблюдаются сильные полосы с максимумами при 405 nm для **90** ($\lambda_{\text{ex}} = 290$) и 403 nm для **91** ($\lambda_{\text{ex}} = 290$), в то время как **bathocup** характеризуется

малоинтенсивной полосой при 405 нм ($\lambda_{ex} = 300$, рис. П15) и интенсивной полосой при 420 нм. Для комплексов с **Terpy** зарегистрированы полосы эмиссии при 374 нм для **94** ($\lambda_{ex} = 315$ нм) и 365 и 375 нм для **95** ($\lambda_{ex} = 300$ нм, рис. П16), при этом для **Terpy** наблюдаются интенсивные полосы эмиссии при 456, 490 и 530 нм и полоса малой интенсивности при 391 нм.

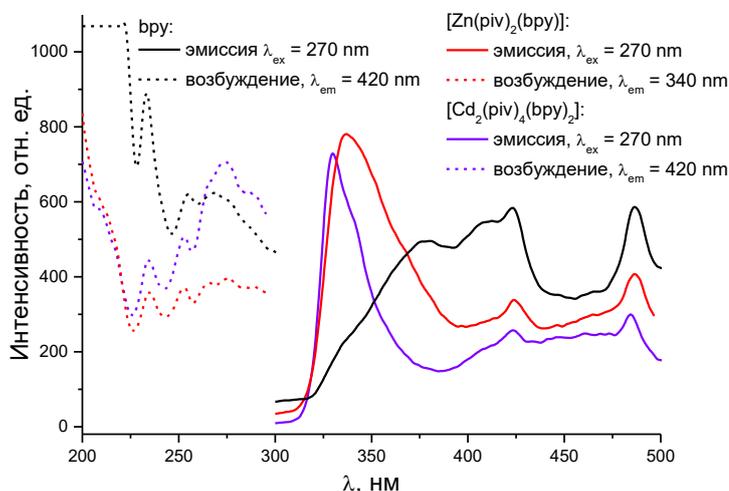


Рисунок 38. Спектры возбуждения и эмиссии для твердофазных образцов **bpy**, **[Zn(piv)₂(bpy)] (84)** и **[Cd₂(piv)₄(bpy)₂] (85)** при комнатной температуре.

Таким образом, исследования спектров поглощения и люминесценции показали, что фотохимические свойства моноядерных комплексов Zn и Cd определяются преимущественно природой ароматического лиганда.

3.4.2. Фотолюминесцентные свойства комплексов **[LnCd₂(Piv)₇(H₂O)₂]_n·MeCN (Ln = Eu, Tb)**

Для **105·Ln (Ln = Eu, Tb)** были изучены фотолюминесцентные свойства твёрдых образцов при комнатной температуре. Для них наблюдается достаточно интенсивная люминесценция в красной и зеленой областях спектра при прямом возбуждении иона лантаноида(III). Наличие только узких полос в спектрах возбуждения обоих комплексов, связанных с переходами ионов металлов в состояния с большей энергией, говорит об отсутствии во внутренней координационной сфере Ln^{3+} лигандов, способных к эффективному поглощению возбуждающей энергии и её дальнейшей передаче к иону лантаноида(III). Этот вывод полностью соответствует структурным данным.

Спектр люминесценции комплекса европия(III) **105·Eu** содержит узкие полосы на длинах волн 579, 590, 616, 651 и 700 нм, соответствующие электронным переходам $^5D_0-^7F_J$ ($J=0-4$) иона европия(III). Наиболее интенсивная полоса относится к гиперчувствительному переходу $^5D_0-^7F_2$ и составляет 71% всей интегральной интенсивности спектра. Отношение интегральных интенсивностей перехода $^5D_0-^7F_2$ и магнитного дипольного перехода $^5D_0-^7F_1$

составляет всего 4.8, что свидетельствует об относительно высокой степени симметрии ближайшего окружения европия(III), что согласуется с данным РСА.

Спектр эмиссии комплекса тербия(III) **105·Tb** содержит полосы на длинах волн 486, 542, 585 и 620 нм, связанные с переходами $^5D_4-^7F_J$ ($J=6-3$) иона тербия(III) и слабую полосу $^5D_4-^7F_2$ перехода. Наиболее интенсивная полоса соответствует $^5D_4-^7F_5$ переходу и содержит 62% общей интегральной интенсивности спектра комплекса.

Время жизни возбуждённого состояния иона тербия(III) также очень велико, что, по аналогии с комплексом европия(III) (таблица 15), может быть связано с малым возмущением локального поля иона.

Таблица 15. Фотофизические параметры комплексов **105·Eu** и **105·Tb** : время жизни (τ), излучательная (A_{rad}) и безызлучательная (A_{nrad}) скорости релаксации, внутренний квантовый выход ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$).

Комплекс	τ , μs	A_{rad} , s^{-1}	A_{nrad} , s^{-1}	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$, %
105·Eu	1600	349	276	56
105·Tb	2100	-	-	-

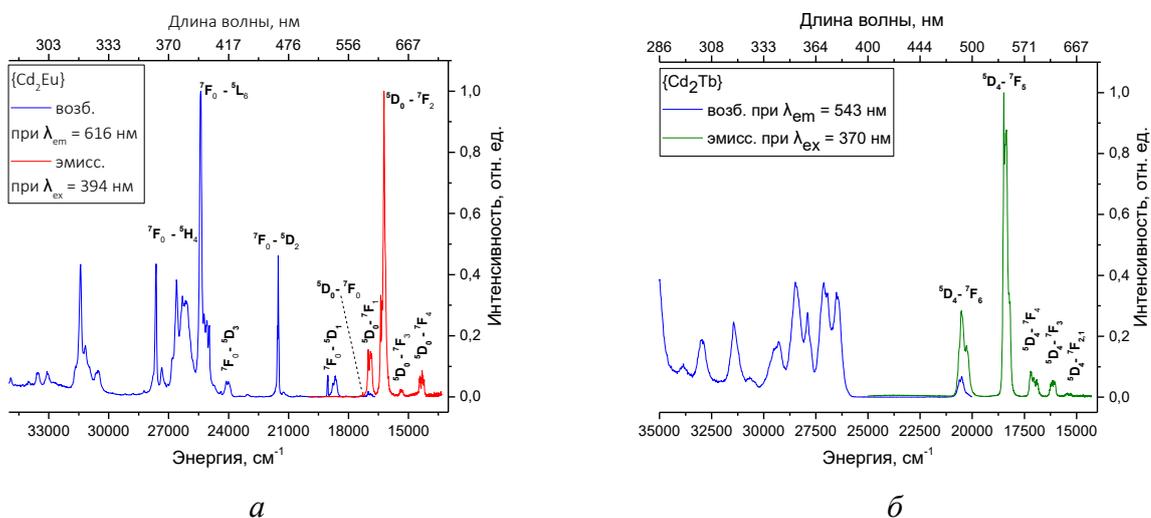


Рисунок 39. Спектры возбуждения и эмиссии при $T = 300$ К для комплексов **105·Eu** (а) и **105·Tb** (б).

3.4.3. Фотофизические свойства комплексов $\text{Ln}(4\text{-phbz})_3$ и $[\text{Zn}_2\text{Ln}(4\text{-phbz})_6(\text{NO}_3)(\text{L})_2] \cdot x\text{Solv}$ ($\text{L} = \text{py}, 2,3\text{-lut}, \text{bpy}$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

Для твердых образцов **106·Ln** ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$), **99·Ln** ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и **102·Ln** ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) были изучены фотолюминесцентные свойства при комнатной температуре и спектры фосфоресценции при температуре 77 К.

Энергии триплетных уровней (E_T) карбоксилатного лиганда, 4-фенилбензоат аниона, в составе комплекса **106·Gd** и d-блоков $\{Zn(4-phbz)_3Py\}$ и $\{Zn(4-phbz)_3bpy\}$ в составе комплексов **99·Ln** и **102·Ln** были определены из спектров фосфоресценции образцов **106·Gd**, **99·Gd** и **102·Gd** (рис. 344). E_T для 4-фенилбензоат аниона соответствует 22500 см^{-1} , а E_T d-блока, в состав которого входят атом цинка(II), 4-фенилбензоат анион и пиридин, равна 22700 см^{-1} . Мы можем предположить, что существенный вклад в E_T d-блока комплекса **99·Gd** определяется анионом 4-фенилбензойной кислоты, поскольку энергия триплетного уровня пиридина составляет $29\,900\text{ см}^{-1}$. E_T d-блока комплекса **102·Gd** (22200 см^{-1}) может определяться как анионом 4-фенилбензойной кислоты ($E_T = 22500\text{ см}^{-1}$), так и молекулой 2,2'-бипиридила ($E_T = 23500\text{ см}^{-1}$) [106]. E_T d-блока $\{Zn(4-phbz)_3Lut\}$ не изучалась, но поскольку E_T для 2,3-лутидина равна 28700 см^{-1} , то и E_T d-блока определяется анионом 4-фенилбензойной кислоты, аналогично комплексу **99·Gd**.

Для комплекса **106·Eu** разности энергии между триплетным уровнем лиганда T_1 (22500 см^{-1}) и возбужденными 5D_J состояниями иона Eu^{3+} (5D_J ($J = 0, 1, 2$)) соответствуют значениям $5300, 3500$ и 1000 см^{-1} . В комплексах **99·Eu** и **102·Eu** разности энергии между триплетными уровнями d-блоков $\{Zn(4-phbz)_3Py\}$ (22700 см^{-1}) и $\{Zn(4-phbz)_3Bpy\}$ (22200 см^{-1}) и возбужденными 5D_J состояниями иона Eu^{3+} соответствуют значениям $5500, 3700$ и 1200 см^{-1} для **99·Eu** и $5000, 3200$ и 700 см^{-1} (рис. 40) для **102·Eu**.

Для комплекса **106·Tb** разность энергии между триплетным уровнем лиганда T_1 (22500 см^{-1}) и возбужденным 5D_4 состоянием иона Tb^{3+} соответствует значению 2000 см^{-1} . В комплексах **99·Tb** и **102·Tb** разность энергии между триплетными уровнями d-блоков $\{Zn(4-phbz)_3Py\}$ (22700 см^{-1}) и $\{Zn(4-phbz)_3Bpy\}$ (22200 см^{-1}) и возбужденным 5D_4 состоянием иона Tb^{3+} соответствует 2200 см^{-1} для **99·Tb** и 1700 см^{-1} для **102·Tb**.

Значения $\Delta E(T_1-^5D_J)$ для аниона 4-phbz и d-блоков $\{Zn(4-phbz)_3Py\}$ и $\{Zn(4-phbz)_3bpy\}$ лежат в предпочтительном диапазоне для сенсбилизации эмиссии ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Спектры люминесценции комплексов Eu^{3+} - **99·Eu**, **101·Eu**, **102·Eu**, **106·Eu** - содержат узкие полосы на длинах волн $580, 593, 616-618, 651-653, 700\text{ нм}$. Эти полосы соответствуют электронным переходам $^5D_0-^7F_J$ ($J = 0-4$) иона европия(III). Наиболее интенсивная полоса относится к гиперчувствительному переходу $^5D_0-^7F_2$.

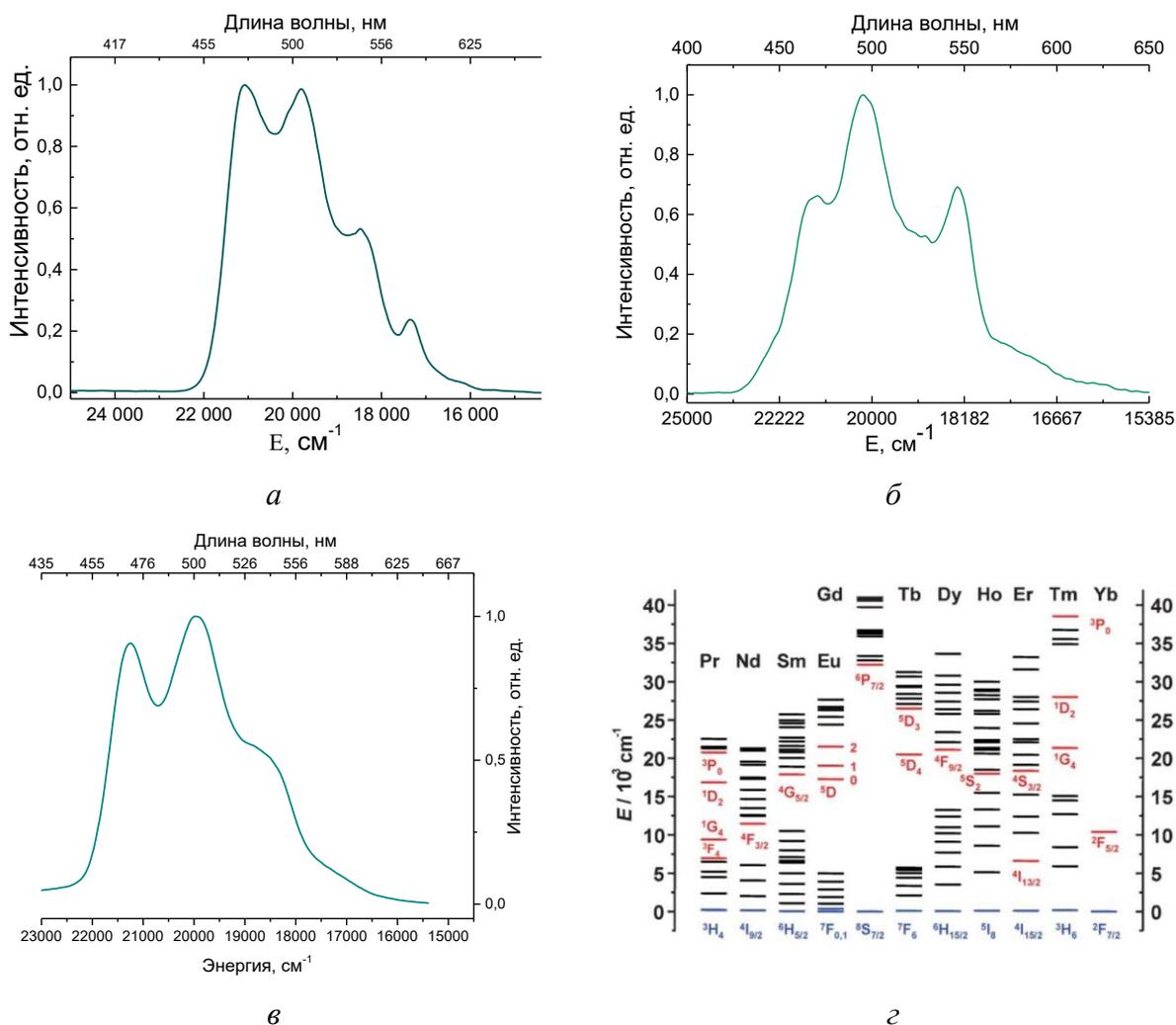


Рисунок 344. *a, б, в* – Спектры флуоресценции для соединений $106 \cdot \text{Gd}$ (*a*) и $99 \cdot \text{Gd}$ (*б*) при $\lambda_{\text{ex}} = 360$ нм и $T = 77$ К. *г* – Схема расположения излучательных (резонансных) уровней ионов лантанидов(III). Приведено изображение из [15], с изменениями.

Особенности электронного строения иона европия(III) позволяют использовать спектроскопические данные для установления симметрии его ближайшего координационного окружения. В источнике [9, 110] приведена блок-схема, позволяющая на основании анализа спектров эмиссии на предмет наличия и мультиплетности пиков, отвечающих определенным энергетическим переходам иона Eu^{3+} , сделать предположение о симметрии его ближайшего координационного окружения (рис. 41). Следует отметить, что точность определения таким образом группы симметрии может снижаться по ряду различных причин. Во-первых, иногда энергетический зазор между двумя расщепленными полосами значительно меньше температурного уширения этих полос, в результате чего мы наблюдаем в спектре меньшее количество линий, чем есть на самом деле, поэтому степень симметрии, определенная из спектра, может быть выше, чем определенная из РСА. Точность определения группы симметрии можно улучшить, если определять её из

спектров, измеренных при азотных, а еще лучше при гелиевых температурах. Вторая причина заключается в том, что группа симметрии на основе данных РСА определяется по ближайшим к центральному иону металла атомам. В то же время, на расщепление энергетических уровней также влияют поля более далёких атомов, что приводит к некоторому несоответствию данных о симметрии на основании РСА и спектроскопических методов.

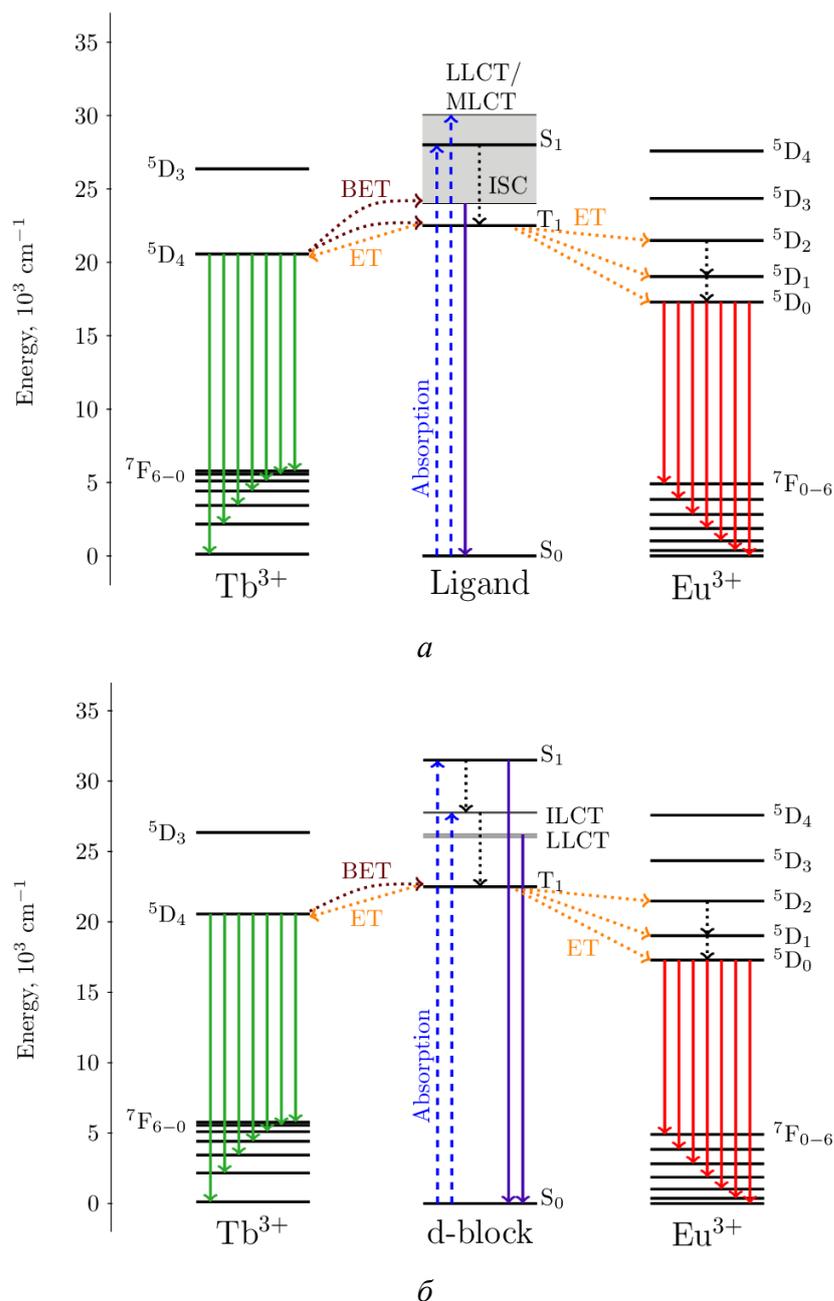


Рисунок 40. *а* – Схема переноса энергии для $106\cdot\text{Eu}$ и $106\cdot\text{Tb}$. *б* – Схема переноса энергии для $102\cdot\text{Eu}$ и $102\cdot\text{Tb}$. (ISC - внутрисистемный перенос, ET - прямой перенос энергии, BET - обратный перенос энергии, ILCT, LLCT и MLCT – состояния с переносом заряда внутри лиганда (IL), лиганд-лиганд (LL) и металл-лиганд (ML)).

Таблица 16. Группы симметрии координационного окружения иона Eu^{3+} для комплексов $99 \cdot \text{Eu}$, $101 \cdot \text{Eu}$, $102 \cdot \text{Eu}$, $106 \cdot \text{Eu}$, определенные на основе спектроскопических данных, в соответствии с блок-схемой (рис. 41) и на основе данных РСА, в соответствии с результатами расчета ПО Shape 2.1.

Комплекс	Группа симметрии (спектроскопические данные)	Группа симметрии (данные РСА)
$99 \cdot \text{Eu}$	C_{2v}	C_{2v}
$101 \cdot \text{Eu}$	C_{2v}	D_{2d}
$102 \cdot \text{Eu}$	S_4	D_{2d}
$106 \cdot \text{Eu}$	C_{2v}	C_s

Спектры эмиссии комплексов Tb^{III} ($99 \cdot \text{Tb}$, $102 \cdot \text{Tb}$, $106 \cdot \text{Tb}$) содержат полосы на длинах волн 490-491, 546-547, 587-588, 621 нм, связанные с переходами $^5\text{D}_4$ - $^7\text{F}_J$ ($J=6-3$) иона тербия(III) и слабую полосу $^5\text{D}_4$ - $^7\text{F}_2$ перехода. Наиболее интенсивная полоса соответствует $^5\text{D}_4$ - $^7\text{F}_5$.

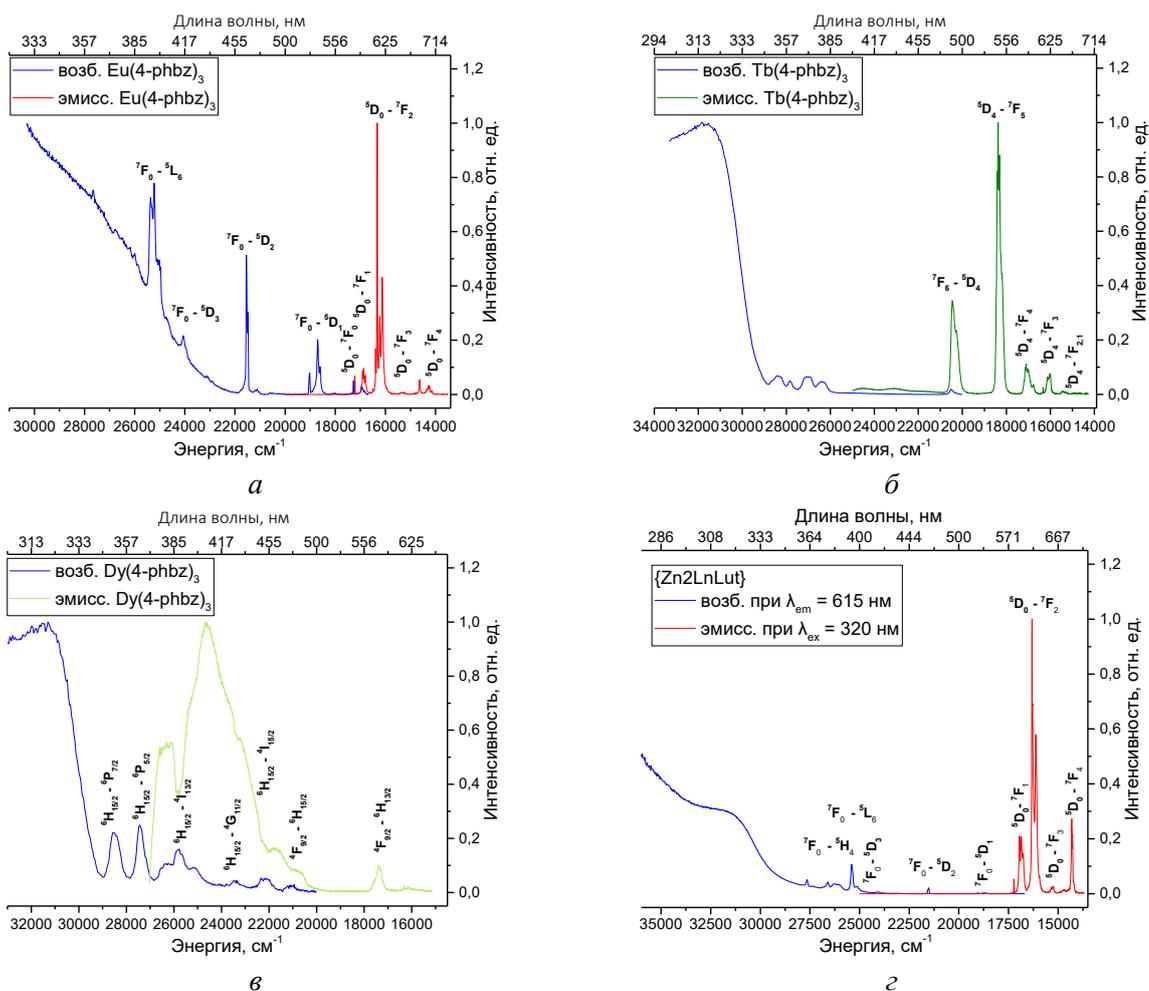


Рисунок 42. Спектры возбуждения (синие) и эмиссии для комплексов $106 \cdot \text{Eu}$ (а), $106 \cdot \text{Tb}$ (б) и $106 \cdot \text{Dy}$ (в) и $101 \cdot \text{Eu}$ (г) при $T = 300$ К.

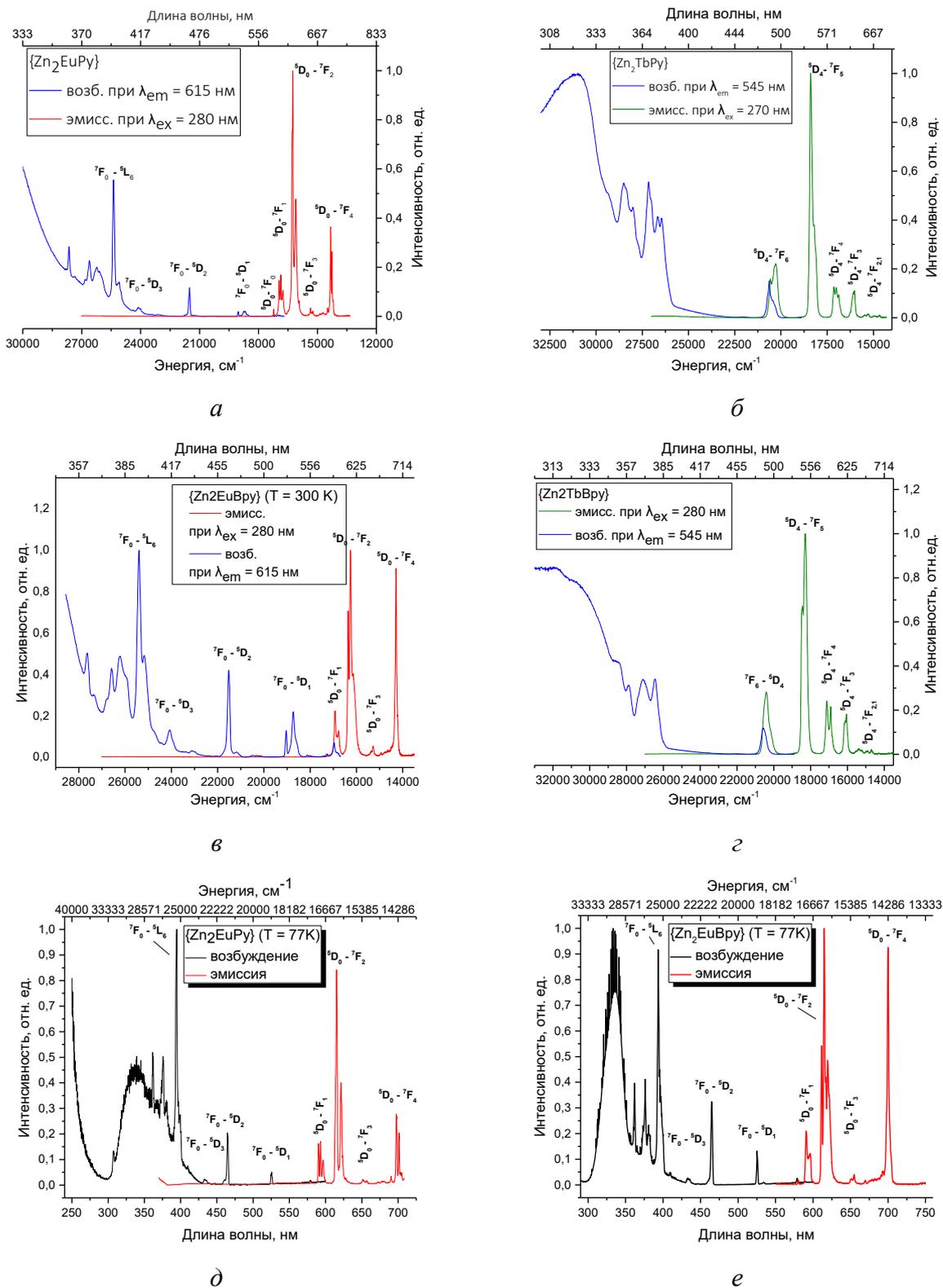
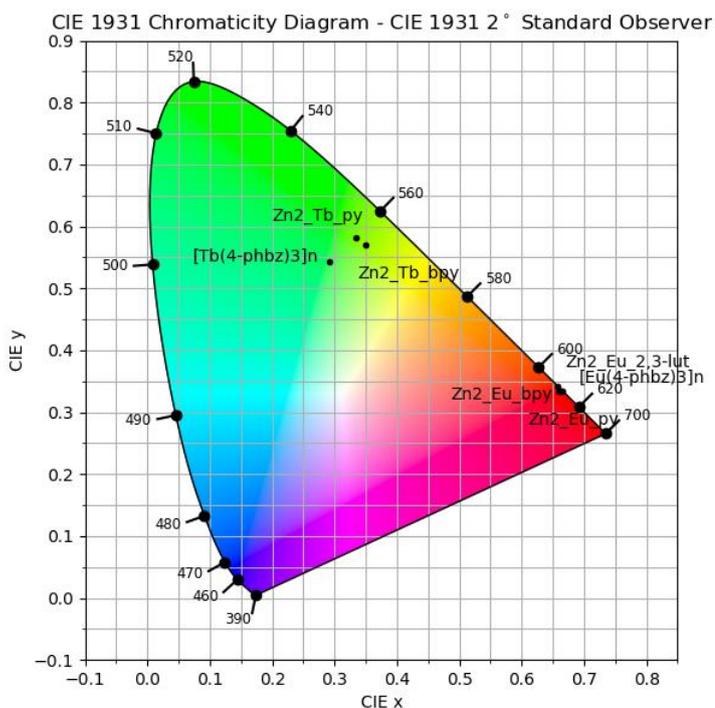


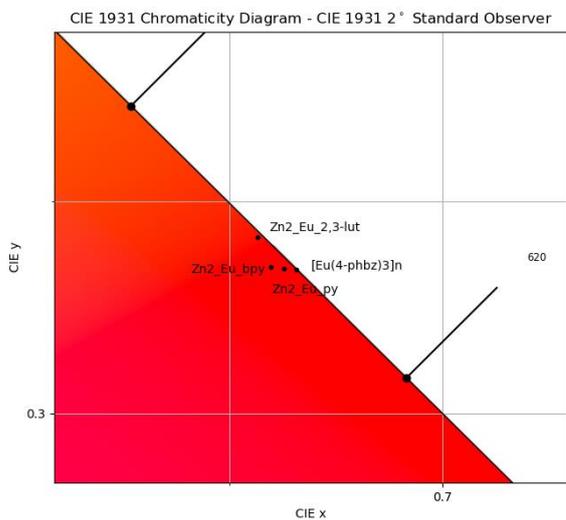
Рисунок 43. Спектры возбуждения и эмиссии при $T = 300$ К для комплексов **99·Eu** (a), **99·Tb** (б), **102·Eu** (в) и **102·Tb** (г), а также при $T = 77$ К для комплексов **99·Eu** (д) и **102·Eu** (е).

На основе зарегистрированных спектров люминесценции для соединений **99·Eu**, **101·Eu**, **102·Eu**, **99·Tb**, **102·Tb**, **106·Eu**, **106·Tb** были получены диаграммы цветности

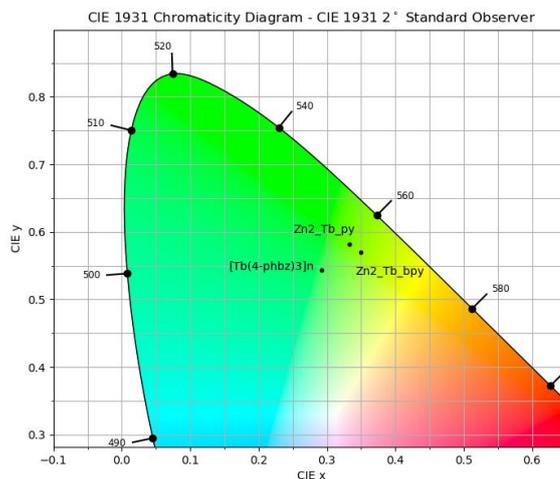
эмиссии (рис. 44а). Координаты цветности комплексов Eu смещаются в более красную область в ряду: **101·Eu**, **102·Eu**, **99·Eu**, **106·Eu** (см. рис. 44б). Для комплексов Tb эмиссия наблюдается в зеленой области видимого спектра, для **106·Tb** координаты цветности смещены в более синюю область относительно **99·Tb** и **102·Tb** (рис. 44в). Соотношения интегральных интенсивностей переходов $^5D_0-^7F_J$ ($J=0-4$) комплексов Eu приведены в таблице 17.



а



б



в

Рисунок 44. Координаты цветности эмиссии образцов **99·Eu** (Zn2_Eu_py), **101·Eu** (Zn2_Eu_2,3-lut), **102·Eu** (Zn2_Eu_bpy), **99·Tb** (Zn2_Tb_py), **102·Tb** (Zn2_Tb_bpy), **106·Eu** ([Eu(phbz)₃])n, **106·Tb** ([Tb(phbz)₃])n).

Таблица 17. Интегральные интенсивности переходов комплексов, **99·Eu**, **102·Eu** и **106·Eu** по отношению к магнитному дипольному переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	Общая
99·Eu	0.03	1	5.21	0.22	1.68	8.13
101·Eu	0.03	1	3.64	0.16	0.88	5.73
102·Eu	0.03	1	5.66	0.30	3.33	10.31
106·Eu	0.08	1	6.93	0.19	0.91	9.13

В спектрах гетерометаллических комплексов как европия, так и тербия, имеется слабая широкая полоса, вероятнее всего, относящаяся к состояниям с переносом заряда LLCT (ligand-to-ligand charge transfer) и MLCT (metal-to-ligand charge transfer), которые часто наблюдается в комплексах с переходными металлами и оказывают заметное влияние на эффективность переноса энергии к иону лантанида и наблюдаемый общий квантовый выход.

По результатам фотофизических измерений комплекс $[\text{Eu}(\text{4-phbz})_3]_n$ (**106·Eu**) показывает относительную слабую эффективность сенсбилизации ($\eta = 28\%$) с последующим невысоким общим квантовым выходом (14%) и временем жизни $\tau = 1100$ мкс (таблица 18). Энергия триплетного уровня $E(T_1) = 22500 \text{ см}^{-1}$ для 4-phbz лиганда благоприятна для высокого квантового выхода, о чем свидетельствуют данные корреляционной диаграммы Латва (рис. 40) для комплексов Eu^{3+} на основе лигандов с аналогичными энергиями триплетных уровней [74]. Наблюдаемый квантовый выход может быть связан с коротким расстоянием $\text{Eu} \dots \text{Eu}$ в цепочках полимера **106·Eu**, в результате быстрой передачи энергии между соседними обменно-связанными ионами Eu^{3+} ионов и концентрационного тушения люминесценции [12, 14, 19, 46, 61, 77, 82, 146].

Комплекс тербия **106·Tb** имеет квантовый выход, равный 24%, и время жизни люминесценции 5D_4 возбужденного состояния $\tau = 750$ мкс, что показывает, что анион 4-фенилбензойной кислоты эффективно сенсбилизует ион Tb^{3+} . Тот факт, что комплекс тербия **106·Tb** имеет более высокий квантовый выход, чем **106·Eu**, является типичным для многих других похожих комплексов тербия и европия [10, 17, 98, 107, 112, 113, 42, 62, 64, 66, 79, 81, 92, 94]. Например, среди полимеров $[\text{Ln}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$, $\text{HL}^2 = 4$ - (дипиридин-2-ил)аминобензойная кислота) с энергией триплетного уровня в 23697 см^{-1} , комплекс тербия обладает высоким квантовым выходом (64%), в то время как для европия квантовый выход составляет только 7% [91].

В спектре оптического возбуждения комплекса европия присутствует широкая полоса 340-450 нм, которая отсутствует в спектре возбуждения комплекса тербия (рис. 45), что указывает на её принадлежность к LMCT переходу. Из-за низкого окислительно-восстановительного потенциала иона европия (-0.35 В) он легко восстанавливается до Eu^{2+} , после чего может перейти либо в возбуждённое состояние Eu^{3+*} , либо в основное состояние безызлучательным путём. Таким образом, появляется дополнительный путь тушения люминесценции европия, что может являться ещё одной из причин более низкого квантового выхода по сравнению с комплексом тербия.

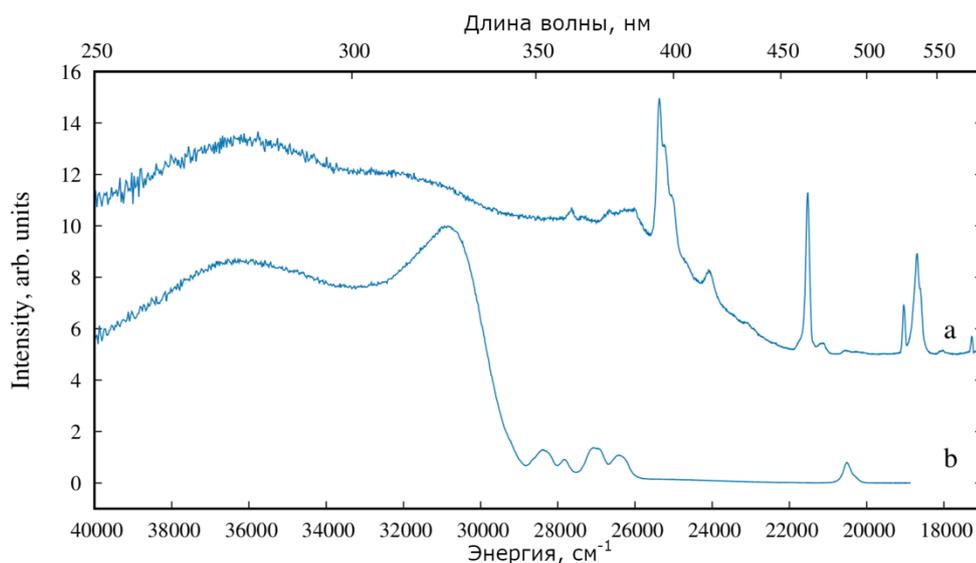


Рисунок 45. Спектры возбуждения **106·Eu** (а, $\lambda_{em} = 615$ нм) и **106·Tb** (b, $\lambda_{em} = 545$ нм) при $T=300$ К.

В отличие от описанных соединений Eu и Tb комплексы самария **106·Sm** и гольмия **106·Ho** не обладают люминесценцией, а комплекс диспрозия **106·Dy** характеризуется слабой люминесценцией иона металла, что не позволило измерить квантовый выход.

По результатам фотофизических измерений ($\lambda_{ex} = 340$ нм) комплексы **99·Eu**, **101·Eu** и **102·Eu** показывают среднюю эффективность сенсбилизации ($\eta = 54\%$, 50% и 77% , соответственно) с последующим общим квантовым выходом (Q_L^{Ln}) около 40% и временем жизни $\tau = 1830$ мкс для **99·Eu**, $Q_L^{Ln} = 31\%$ и $\tau = 1770$ мкс для **101·Eu**, $Q_L^{Ln} = 62\%$ и временем жизни $\tau = 1540$ мкс для **102·Eu**. Это подтверждает наши предположения об эффективности усиления люминесценции иона лантанида d-блоком, в состав которого входят анионы 4-phbz и молекулы пиридина, 2,3-лутидина или 2,2'-бипиридила.

Квантовые выходы для комплексов **99·Tb** и **102·Tb** ниже, чем для аналогичных комплексов европия - **99·Eu** и **102·Eu** - и составляют 12% и 22% , соответственно (при $\lambda_{ex} =$

340 нм), а время жизни люминесценции 5D_4 возбужденного состояния равно $\tau = 1460$ мкс для **99·Tb** и $\tau = 1040$ мкс для **102·Eu**. Судя по всему, перенос энергии с триплетного уровня d-блока комплекса на 5D_1 уровень иона европия(III) ($\Delta E(T_1-^5D_1) = 3700 \text{ см}^{-1}$) протекает более эффективно, чем на 5D_4 уровень иона тербия(III) ($\Delta E(T_1-^5D_1) = 2200 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 18. Фотофизические параметры комплексов **106·Ln**, **99·Ln** и **102·Ln** (Ln = Eu, Tb). a - $\lambda_{ex} = 340 \text{ nm}$, b - $\lambda_{em} = 615 \text{ (Eu)}$, c - 545 (Tb) nm , d - $\lambda_{ex} = 380 \text{ nm}$

	$A_{\text{rad}}, \text{ s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}}, \text{ s}^{-1}$	$\tau, \text{ ms}$ T=77K	$\tau, \text{ ms}$ T=300K	$Q_{Ln}^{Ln}, \%$	$Q_L^{Ln}, \%$	$\eta, \%$
106·Eu	460	450	-	1.10 ^{db}	50	14 ^d	28
106·Tb	-	-	-	0.75 ^{dc}	-	24 ^d	-
99·Eu	400	143	-	1.83 ^{ab}	74	40 ^a	54
99·Tb	-	-	-	1.46 ^{ac}	-	12 ^a	-
101·Eu	350	210	-	1.77 ^{ab}	62	31 ^a	50
102·Eu	530	125	1.54 ^{ab}	1.54 ^{ab}	81	62 ^a	77
102·Tb	-	-	1.53 ^{ac}	1.04 ^{ac}	-	22 ^a	-

Более низкий квантовый выход **106·Eu** по сравнению с **106·Tb** обусловлен менее эффективной сенсбилизацией. Согласно эмпирическому правилу, установленному Сато и Латва [74, 100], оптимальная энергетическая щель между триплетным уровнем лиганда и возбужденным уровнем Eu^{3+} и Tb^{3+} составляет около 2500–3000 и 2500–4000 см^{-1} , соответственно. Для исследованных систем путь $T_1-^5D_0$ (Eu^{3+}) менее эффективен, чем $T_1-^5D_4$ (Tb^{3+}) из-за большой энергетической щели первого. Кроме того, широкое плечо при длине волны 340-450 нм в спектре возбуждения **106·Eu** (рис. 45) отсутствует в спектре **106·Tb** и указывает на наличие состояния переноса заряда от лиганда к металлу (Metal-to-ligand charge-transfer, LMCT), приводящего к гашению люминесценции иона европия(III). Состояние LMCT отсутствует в исследованных комплексах европия с d-блоком, что приводит к значительному увеличению эффективности переноса энергии к Eu^{3+} и, следовательно, к увеличению общего квантового выхода.

Наблюдаемые времена жизни люминесценции **99·Tb** и **102·Tb** выше более чем на треть для **106·Tb**, аналогичная ситуация наблюдётся для европийсодержащих комплексов (таблица 18). Это может быть вызвано уменьшением вероятности обратного переноса энергии от Tb^{3+} к лиганду в гетероядерных соединениях, хотя она не исчезает полностью. Однако увеличение квантового выхода не происходит из-за потерь на люминесценцию d-блока. Другим положительным эффектом d-блока является низкая величина безызлучательной дезактивации в результате более эффективной изоляции ионов

лантаноидов от высокочастотных колебаний и, возможно, дополнительной стабилизацией молекул комплексов в кристалле межмолекулярными взаимодействиями.

Эффективность сенсibilизации **102·Eu** намного выше, чем у **99·Eu** и **101·Eu**. Разность энергий между возбужденным синглетным состоянием S_1 и триплетным состоянием T_1 d-блоков $\{Zn(phbz)_3Pu\}$ и $\{Zn(phbz)_3Vpu\}$ составляет около 9000 см^{-1} и значительно превышает оптимальное значение (около 5000 см^{-1}). Наличие промежуточных состояний переноса заряда разбивает межсистемный переход S_1-T_1 на несколько этапов с большей эффективностью. Основные способы передачи энергии **102·Eu** и **102·Tb** можно обобщить на упрощенной диаграмме, приведенной на рисунке 40, б.

3.5. Магнетохимические свойства полученных соединений

3.5.1. Магнитные свойства для $Ln(4-phbz)_3]_n$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho$)

Магнитные свойства комплексов $[Ln(4-phbz)_3]_n$ (**106·Ln**, $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho$) характеризовали измерением зависимости значений χT от температуры в диапазоне от 2 до 300 К (рис. 46). Экспериментальные значения χT при 300 К (7.8, 11.0, 14.0, $14.1\text{ см}^3\text{К/моль}$ для Gd, Tb, Dy и Ho соответственно) находятся в хорошем согласии с ожидаемыми теоретическими значениями для невзаимодействующих ионов Gd^{3+} ($7.88\text{ см}^3\text{К/моль}$), Tb^{3+} ($11.82\text{ см}^3\text{К/моль}$), Dy^{3+} ($14.17\text{ см}^3\text{К/моль}$) или Ho^{3+} ($14.07\text{ см}^3\text{К/моль}$). Поведение кривых температурной зависимости χT для $[Ln(4-phbz)_3]_n$ ($Ln = Tb, Dy, Ho$) выражено монотонным уменьшением значений χT при понижении температуры от 300 до 100 К, ниже этой температуры вплоть до 2 К наблюдается резкое падение значений χT ($4.68, 5.23$ и $2.32\text{ см}^3\text{К/моль}$ для Gd, Tb, Dy и Ho, соответственно). Для комплекса **106·Gd** в диапазоне температур от 25 до 300 К наблюдается практически постоянное значение χT , равное $7.65\text{ см}^3\text{К/моль}$, а последующее понижение температуры сопровождается резким падением значения χT до $4.88\text{ см}^3\text{К/моль}$ при 2 К.

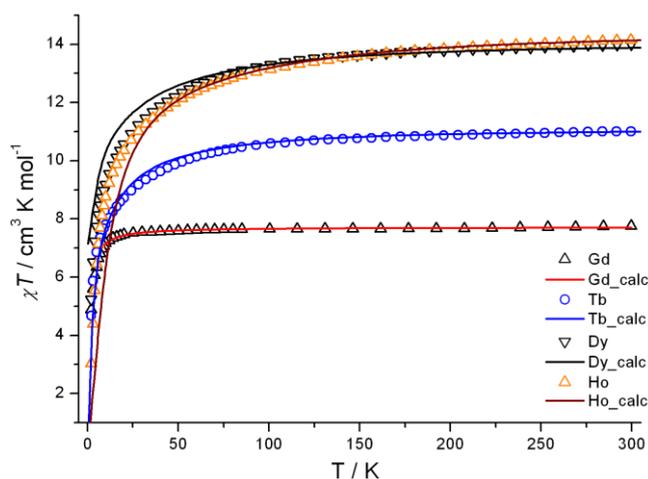


Рисунок 46. Температурные зависимости χT для $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($106 \cdot \text{Ln}$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). Линии соответствуют симуляции экспериментальных данных.

Анализ кривой χT для комплекса $[\text{Gd}(4\text{-phbz})_3]_n$ в рамках модели обменных взаимодействий в полимерной цепи (детали расчетов приведены в статье [50]) выявил слабые обменные взаимодействия между ионами металлов в цепочке ($J = -0.053 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.98$).

Магнитное поведение образцов $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) в значительной степени обусловлено уменьшением термической заселенности уровней энергии кристаллического поля основных J -мультиплетов ионов Ln^{III} ($\text{Tb}^{\text{III}} - S = 3, L = 3, {}^7\text{F}_6$, $\text{Dy}^{\text{III}} - S = 5/2, L = 5, {}^6\text{H}_{15/2}$, $\text{Ho}^{\text{III}} - S = 2, L = 6, {}^5\text{I}_8$) с понижением температуры; в меньшей степени обменными взаимодействиями между ионами металлов в цепи (что показано на примере комплекса $[\text{Gd}(4\text{-phbz})_3]_n$; кроме того, при низких температурах (ниже 10 К) характер изменения магнитной восприимчивости может определяться эффектом Зеемана [70]. Магнитное поведение комплексов $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) детально проанализировано в рамках теории кристаллического поля (подробности приведены в нашей публикации [50]).

Измерения в АС-режиме динамической магнитной восприимчивости при низких температурах для полимера $[\text{Dy}(4\text{-phbz})_3]_n$ показали отчетливый частотно-зависимый сигнал $\chi''(T)$ даже в нулевом поле постоянного тока (рис. 47а) с максимумом около 7800 Гц, который изменяется весьма незначительно с температурой. Это указывает на то, что квантовое туннелирование с характерным временем $\tau_{\text{QTM}} \sim 2 \cdot 10^{-5}$ с доминирует в механизме релаксации намагниченности в нулевом поле в интервале температур 2-10 К. Были проведены дополнительные АС-измерения в постоянном поле 1000 Э (рис. 47б). Исходя из анализа полученных результатов, наилучшее соответствие экспериментальных данных $\tau(1/T)$ в области температур 2-4 К описывается с учетом релаксации намагниченности по

Орбаху и Раману [43, 58, 93, 133] со следующими значениями энергетического барьера $U_{\text{eff}} = 6$ К и времени релаксации $\tau_0 = 2.1 \cdot 10^{-5}$ с (рис. 47в).

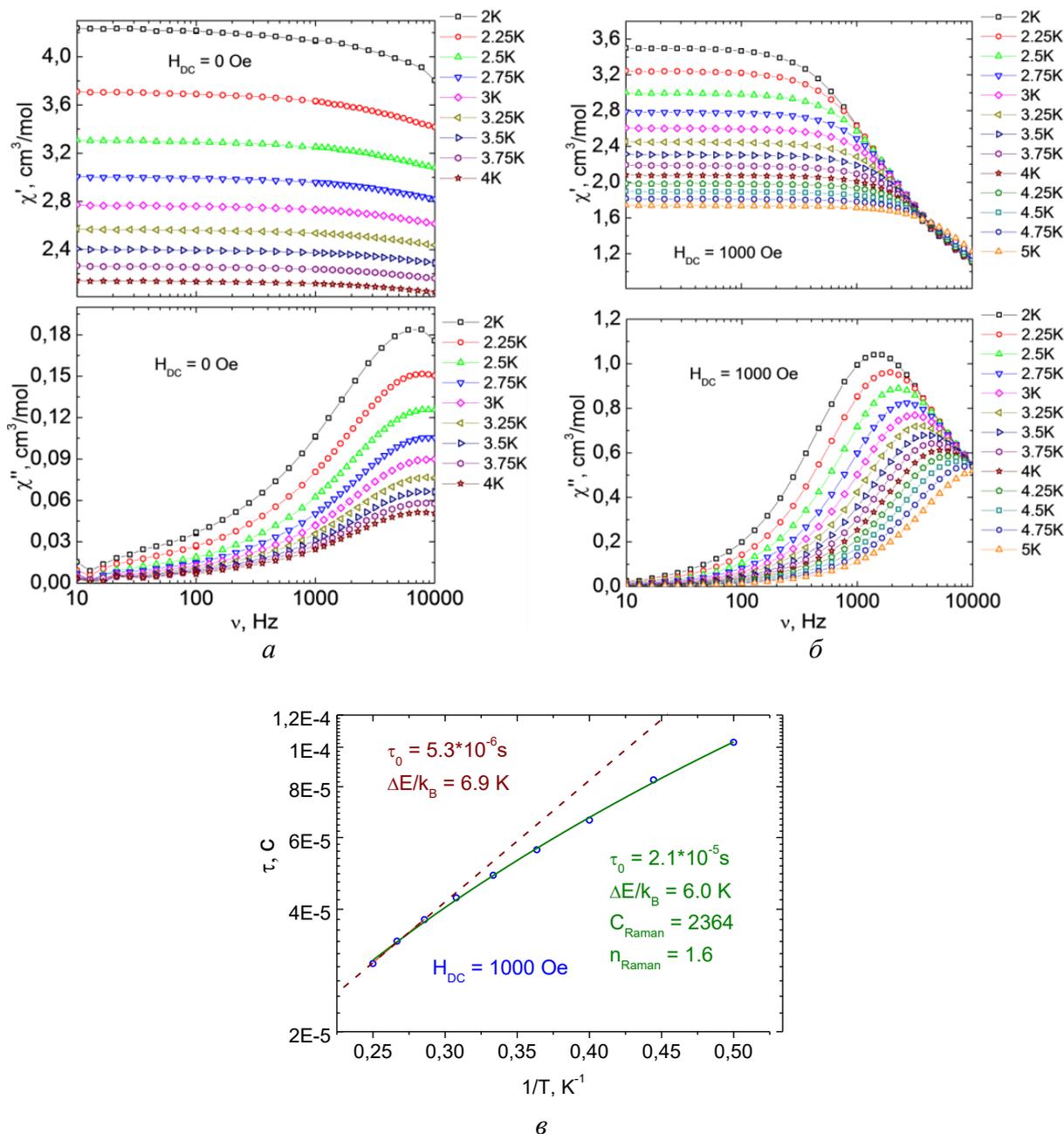


Рисунок 47. Частотные зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') частей динамической магнитной восприимчивости для $[\text{Dy}(4\text{-phbz})_3]_n$ в интервале температур от 2 до 4 К в нулевом (а) и 1000 Э (б) dc-полях. в – Зависимость τ от T^{-1} для $[\text{Dy}(4\text{-phbz})_3]_n$ (1000 Э dc-поле).

Наблюдаемые значения энергетического барьера и времени релаксации являются малыми относительно известных значений (рекордные значения барьера выше $U_{\text{eff}} > 2200$ К, а температура блокировки составляет $T_B = \sim 80$ К), но типичны для большинства комплексов диспрозия(III) с низкой симметрией полиэдра. Так же одним из факторов, снижающим эти характерные значения, является относительно короткое межатомное

расстояние Dy...Dy (расстояние Eu...Eu для изоструктурного комплекса составляет 3.6542(3) Å). Отметим, что такое Dy...Dy межатомное расстояние является самым коротким среди известных полимерных карбоксилатов лантанидов: 5.028 Å [8], 4.83 Å [116], 4.873 Å [67], 4.2 Å [138], 4.066 Å [102] и 3.998 Å [66]. Такое короткое расстояние Ln...Ln также может объяснять реализацию антиферромагнитных обменных взаимодействий, наблюдаемых между ионами Gd(III) в полимере [Gd(4-phbz)₃]_n.

В результате экспериментальные и теоретические результаты показывают, что координационному полимеру [Dy(4-phbz)₃]_n свойственно относительно невысокое значение U_{eff} и быстрое квантовое туннелирование намагниченности (вследствие особенности строения координационного полиэдра иона Dy³⁺ и наличия обменных взаимодействий между ионами металлов в полимерной цепочке), что в результате приводит к отсутствию отрицательной аксиальной анизотропии.

Комплексы [Ln(4-phbz)₃]_n с не-Крамеровскими ионами (Ln = Tb, Ho) не проявляют свойства SMM из-за наличия немагнитного синглетного основного состояния [50].

3.5.2. Магнитные свойства [Cu₂Ln₂(OH)₂(piv)₈(H₂O)₄]·4EtOH (Ln = Gd, Dy, Tb)

Для соединений **107·Ln** (Ln = Gd, Tb, Dy) проведены исследования магнитных свойств в температурном интервале 2-300 К (рис. 48а).

Для соединения **107·Gd** значения величины χ_{MT} монотонно снижаются от 17.07 до 16.76 см³·К/моль при охлаждении в диапазоне 300–45 К, при дальнейшем понижении температуры значение χ_{MT} возрастает до 16.82 см³·К/моль при 25 К и затем быстро падает до 11.32 см³·К/моль при 4 К. Экспериментальное значение χ_{MT} при комнатной температуре несколько выше ожидаемого чисто-спинового расчетного значения для четырех изолированных ионов, двух Gd³⁺ ($S = 7/2, L = 0, {}^8S_{7/2}, g = 2$) и двух Cu²⁺ ($S = 1/2, g = 2$) - 16.5 см³·К/моль ($\mu_{\text{eff}} = 11.49 \mu_{\text{B}}$). В температурном интервале 25–300 К зависимость $\chi^{-1}(T)$ для комплекса **107·Gd** подчиняется закону Кюри-Вейса ($\chi = C/(T-\theta)$) со значениями $C = 17.13$ см³К/моль и $\theta = -1.1$ К (рис. 48б). Значение $C = 17.13$ несколько выше теоретического (16.5 см³К/моль) чисто-спинового значения для двух ионов меди(II) и двух ионов гадолиния(III), что скорее всего, определяется отличием g -фактора ионов меди(II). Отрицательное значение θ указывает на наличие слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами металлов, реализуемых через мостиковые гидроксо-группы.

Для соединения **107·Dy** значение величины χ_{MT} монотонно снижается от 29.83 до 16.50 см³·К/моль при охлаждении в диапазоне 300–4 К (μ_{eff} падает с 15.45 до 11.49 μ_{B}) (рис. 48а). Экспериментальное значение χ_{MT} при комнатной температуре близко к ожидаемому

расчетному значению для четырех изолированных ионов металлов, двух Dy^{3+} ($S = 5/2, L = 5, {}^6H_{15/2}, g = 4/3$) и двух Cu^{2+} ($S = 1/2, g = 2$) - $29.84 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ ($\mu_{\text{eff}} = 15.45 \mu_B$).

Для соединения **107·Tb** значение величины $\chi_M T$ монотонно снижается от 25.21 до $14.998 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ при понижении температуры в диапазоне 300–4 К (μ_{eff} падает с 14.2 до $10.95 \mu_B$) (рис. 48а). Экспериментальное значение $\chi_M T$ при комнатной температуре близко к ожидаемому расчетному значению для четырех изолированных ионов металлов, двух Tb^{3+} ($S = 3, L = 3, {}^7F_6, g = 3/2$) и двух Cu^{2+} ($S = 1/2, g = 2$) - $25.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}/\text{моль}$ ($\mu_{\text{eff}} = 14.18 \mu_B$).

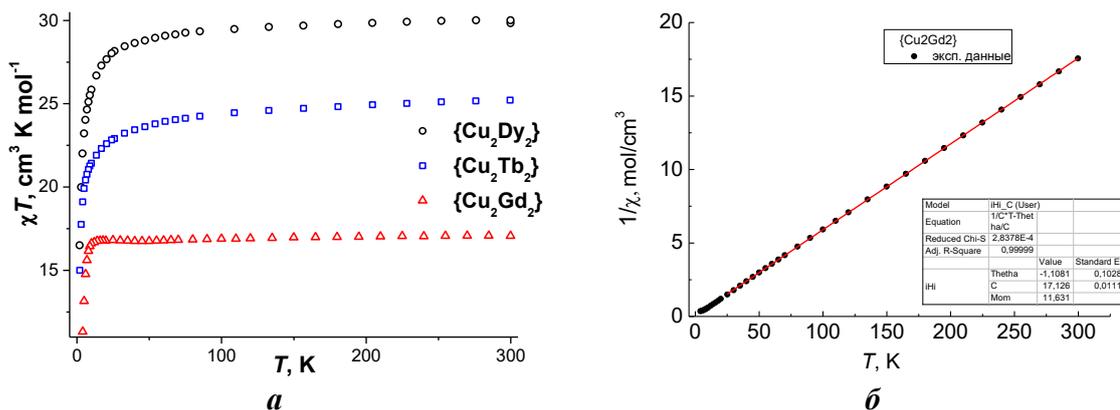


Рисунок 48. *a* - Температурные зависимости χT для $[Cu_2Ln_2(OH)_2(piv)_8(H_2O)_4] \cdot 4EtOH$ (**107·Ln**, Ln = Gd, Tb, Dy); *б* - температурная зависимость $1/\chi$ для образца **107·Gd** ($H = 5 \text{ kOe}$), расчетные значения представлены линией (см. основной текст).

Измерения динамической магнитной восприимчивости (Alternative Current measurements) для соединения **107·Dy** показывают, что только при приложении внешнего магнитного поля (оптимальная величина – 1000 Э, рис. 49а) на графиках зависимости мнимой компоненты χ'' от частоты наблюдаются сигналы (рис. 49б). Отсутствие мнимой компоненты χ'' в нулевом внешнем магнитном поле говорит о доминировании квантового туннелирования в механизме релаксации намагниченности. Экспериментальные данные зависимости времени релаксации от обратной температуры аппроксимируются законом Аррениуса [58, 93, 133] со следующими параметрами: потенциальный барьер переориентации намагниченности молекулы $U_{\text{eff}} = 11.5 \text{ K}$ и время релаксации $\tau_0 = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Невысокое значение U_{eff} может быть обусловлено наличием внутримолекулярных обменных взаимодействий между ионами металлов, способствующих уменьшению энергетического барьера, что наблюдалось ранее для подобных $\{Cu_2Ln_2\}$ -комплексов в работе [109].

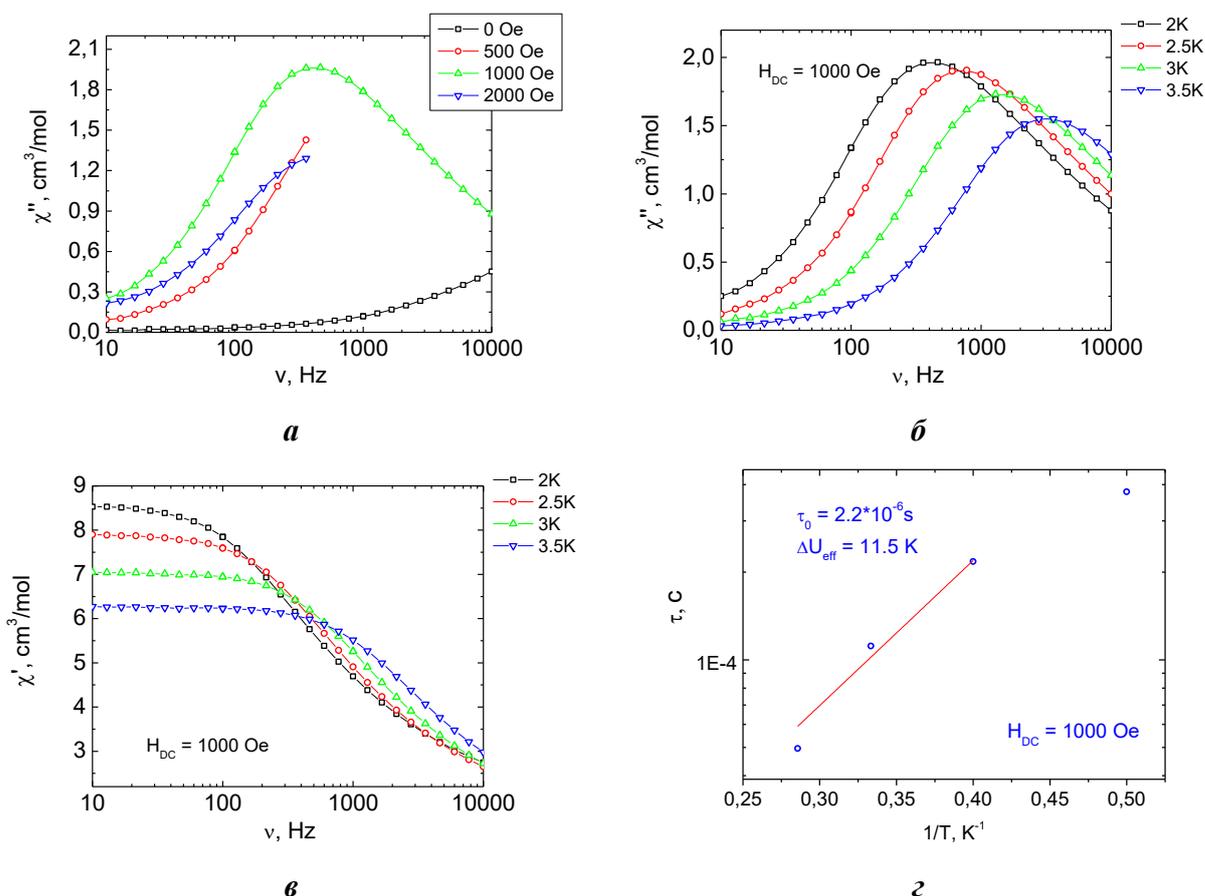


Рисунок 49. Частотные зависимости действительной (*a*) и мнимой (*б*) частей динамической магнитной восприимчивости комплекса **107·Dy** при напряжённости внешнего магнитного поля $H = 1000$ Э (линии – проводник для глаз); зависимости мнимой χ'' составляющей динамической магнитной восприимчивости от частоты в постоянных магнитных полях $H_{DC} = 0, 500, 1000$ и 2000 Э (*в*) (линии – проводник для глаз); зависимость времени релаксации от обратной температуры для комплекса (*г*) (линия – аппроксимация уравнения Аррениуса) для комплекса **107·Dy**.

Исследования магнитных свойств в динамическом режиме показали, что для соединения **107·Tb** не наблюдается внефазовых сигналов в нулевом и ненулевом полях (1000, 2000 и 5000 Э).

3.5.3. Магнитные свойства комплексов $\{Cu_9Ln_9\}$ ($Ln = Gd, Dy$)

Магнетохимические исследования соединения **108·Gd** показали, что в соединении преобладают магнитные взаимодействия антиферромагнитного типа. Значение χT незначительно снижаются с $75.6 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ ($\mu_{\text{eff}} = 24.6 \text{ мВ}$) до $74.1 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ ($\mu_{\text{eff}} = 24.4 \text{ мВ}$) при охлаждении от 300 до 26 К и затем резко падает до величины $\chi_{\text{MT}} = 27.8 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ ($\mu_{\text{eff}} = 14.9 \text{ мВ}$) при дальнейшем падении температуры до 2 К (рис. 50*a*). Температурная зависимость магнитной восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейсса с параметрами $C = 76.07 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ и $\theta = -2.38 \text{ К}$ (рис. 50*б*). Значение χT при 300 К и параметр C ,

определенный из экспериментальных данных, близки к расчетному ($74.25 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) для девяти ионов меди(II) ($S = 1/2$, $g = 2$, $C = 0.75 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$) и девяти ионов гадолиния(III) ($S = 7/2$, $L = 0$, $^8S_{7/2}$, $g = 2$). Отрицательное значение θ указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между высокоспиновыми ионами металлов. Произвести детальный расчет обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в Cu_9Gd_9 -комплексе не представляется возможным ввиду высокой параметризации спин-связанной системы.

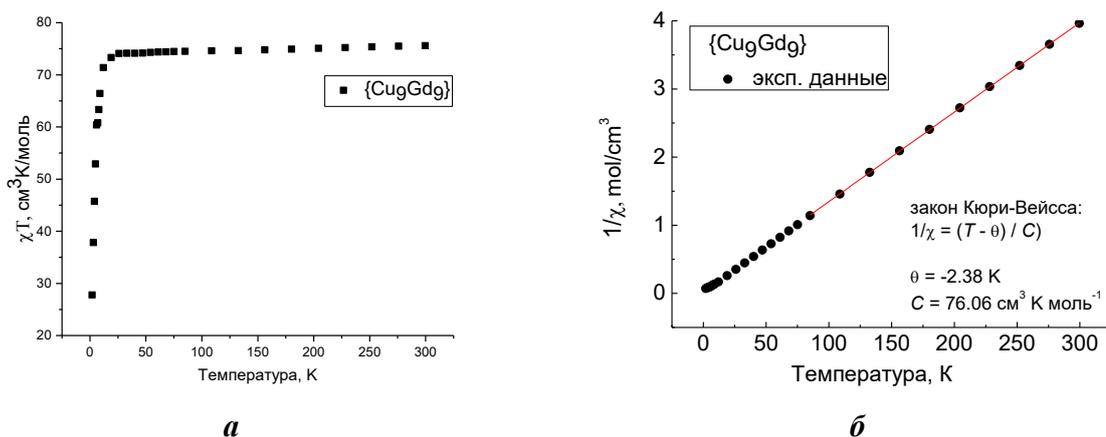


Рисунок 50. *a* - Температурная зависимость χT для $108 \cdot \text{Gd}$; *б* - температурная зависимость $1/\chi$ для образца $108 \cdot \text{Gd}$ ($H = 5 \text{ kOe}$), расчетные значения представлены линией (см. основной текст).

Исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости для соединения $108 \cdot \text{Dy}$ в температурном диапазоне 4-300 К (рис. 51) показали, что величина $\chi_M T$ ($123.20 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$) близка к ожидаемому значению ($127.41 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$) для девяти несвязанных ионов меди(II) ($S = 1/2$, $g = 2$, $C = 0.75 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$, рис. 51) и девяти ионов диспрозия(III) ($S = 5/2$, $^6H_{15/2}$, $L = 5$, $g = 4/3$, $13.78 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$). В процессе охлаждения величина $\chi_M T$ меняется незначительно и начинает снижаться при температуре ниже 70 К, достигая минимума $78.97 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ при 4 К.

Такое магнитное поведение комплекса может быть обусловлено уменьшением термической заселенности уровней энергии кристаллического поля основных J -мультиплетов ионов металлов с понижением температуры; в меньшей степени обменными взаимодействиями между ионами металлов ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$, $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-Dy}^{\text{III}}$) в молекуле (что показано на примере комплекса $108 \cdot \text{Gd}$); и при низких температурах (ниже 10 К) характер изменения магнитной восприимчивости может определяться эффектом Зеемана [70].

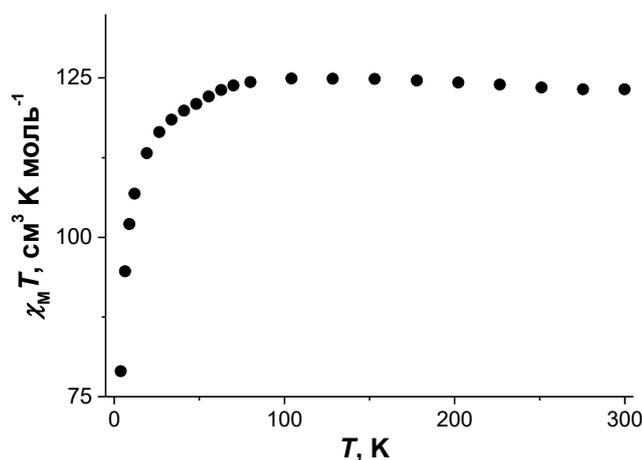


Рисунок 51. Температурная зависимость χT для образца 108·Dy.

Выводы

1. Разработаны методики синтеза новых полиядерных Cu-Ln гетерометаллических комплексов (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy), в том числе установлено, что формирование 18-ядерных Cu-Ln комплексов и их аналогов {Cu₁₀Ho₉}, {Cu₁₂Gd₆} и {Cu₃₆Gd₂₄} определяется структурообразующим эффектом неорганических нитрат- или карбонат-анионов, их отсутствие или недостаток OH-групп в реакционной смеси способствует формированию 1D координационного полимера {Cu₂Eu}_n или молекулярного тетраядерного комплекса {Cu₂Ln₂}. Показано, что комплекс {Cu₂Dy₂} проявляет свойства молекулярного магнита ($U_{\text{eff}} = 11.5 \text{ K}$ ($H = 1 \text{ кЭ}$)).
2. Получена серия изоструктурных 1D координационных полимеров [Ln(4-phbz)₃]_n (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Tb, Ho). На примере комплекса [Eu(4-phbz)₃]_n продемонстрирована их термостабильность до 350 °C. Магнитное поведение полимера [Gd(4-phbz)₃]_n определяется реализацией слабых обменных взаимодействий антиферромагнитного типа между ионами металлов в цепочке. Комплекс [Dy(4-phbz)₃]_n проявляет свойства молекулярного магнита, значение барьера переориентации намагниченности соответствует $U_{\text{eff}} = 5 \text{ K}$ ($H = 1 \text{ кЭ}$).
3. Разработана методика получения Ln-Cd гетерометаллических координационных полимеров [LnCd₂(Piv)₇(H₂O)₂]_n·nMeCN (Ln = Gd, Eu, Tb) из пивалатов соответствующих металлов в мягких условиях.
4. Предложено два синтетических подхода (обменная реакция солей металлов в присутствии N-донорных лигандов и замещение карбоксилат-анионов в предорганизованных молекулярных комплексах [Zn₂Ln(NO₃)(μ-piv)₆(MeCN)₂]) к синтезу Zn-Ln комплексов общего состава [Zn₂Ln(4-phbz)₆(NO₃)(L)₂]_n·xSolv (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, 2,3-lut, bpy).

5. Показано, что ионы цинка(II) и кадмия (II) образуют моно- или биядерные соединения состава $[M(O_2CR)_2(L)]$ или $[M_2(O_2CR)_4(L)_2]$ с ионами пивалиновой и 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислот и хелатирующими N,N'- и N,N',N''-донорными лигандами (L = bpy, phen, batho, neocup, bathocup, terpy). На основании квантово-химических расчетов и экспериментальных данных установлено, что ядерность пивалатных комплексов цинка(II) и кадмия (II) с bpy и batho определяется наличием переходного состояния на пути образования этих соединений.
6. Показано, что энергия триплетного уровня (E_T) аниона 4-фенилбензойной кислоты или *d*-блока, частью которого она является, лежит в предпочтительном диапазоне для сенсбилизации эмиссии ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . В зависимости от состава комплекса $[Zn_2Gd(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2] \cdot xSolv$ (Ln = Eu, Gd, Tb; L = py, 2,3-lut, bpy) E_T варьируется от 22200 cm^{-1} для $[Zn_2Gd(4-phbz)_6(NO_3)(bpy)_2]$ до 22500 cm^{-1} для $[Gd(4-phbz)_3]_n$ и 22700 cm^{-1} для $[Zn_2Gd(4-phbz)_6(NO_3)(py)_2]$. При переходе от Ln- к Zn_2Ln -комплексам увеличивается время жизни эмиссии Eu^{3+} и Tb^{3+} , квантовый выход уменьшается для Ln = Tb, предположительно, в следствии обратного переноса энергии, но увеличатся для Ln = Eu, как результата низкой величины безызлучательной дезактивации.

Список литературы

1. Addison A.W. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. – 1984. – № 7 – 1349–1356с.
2. Adonin S.A. Halogen Contacts-Induced Unusual Coloring in Bi III Bromide Complex: Anion-to-Cation Charge Transfer via $Br \cdots Br$ Interactions / S. A. Adonin, I. D. Gorokh, A. S. Novikov, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin // Chem. - A Eur. J. – 2017. – Т. 23 – № 62 – 15612–15616с.
3. Adonin S.A. Binuclear Bi(III) halide complexes with 4,4'-ethylenepyridinium cations: luminescence tuning by reversible solvation / S. A. Adonin, M. E. Rakhmanova, A. I. Smolentsev, I. V. Korolkov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin // New J. Chem. – 2015. – Т. 39 – № 7 – 5529–5533с.
4. Adonin S.A. Luminescent properties of 4,4-bipyridinium chlorobismuthate salt: Strong influence of solvation / S. A. Adonin, M. N. Sokolov, M. E. Rakhmanova, A. I. Smolentsev, I. V. Korolkov, S. G. Kozlova, V. P. Fedin // Inorg. Chem. Commun. – 2015. – Т. 54 – 89–91с.
5. Alvarez S. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry / S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir // Coord. Chem. Rev. – 2005. – Т. 249 – № 17–18 – 1693–1708с.
6. Alvarez S. Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds / S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky // New J. Chem. – 2002. – Т. 26 – № 8 – 996–1009с.
7. Alvarez S. Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-Berry distortions of the trigonal bipyramid † / S. Alvarez, M. Llunell // J. Chem. Soc. Dalt.

Trans. – 2000. – № 19 – 3288–3303c.

8. Bartolomé E. $\{Dy(\alpha\text{-fur})_3\}_n$: from double relaxation single-ion magnet behavior to 3D ordering / E. Bartolomé, J. Bartolomé, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzón, F. Luis, C. Turta // *Dalt. Trans.* – 2013. – T. 42 – № 28 – 10153c.

9. Bettencourt-Dias A. de Introduction to Lanthanide Ion Luminescence Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2014. – 1–48c.

10. Bettencourt-Dias A. de Nitro-functionalization and luminescence quantum yield of Eu(III) and Tb(III) benzoic acid complexes / A. de Bettencourt-Dias, S. Viswanathan // *Dalt. Trans.* – 2006. – № 34 – 4093c.

11. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra / K. Binnemans // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – T. 295 – 1–45c.

12. Blasse G. Luminescent Materials / G. Blasse, B. C. Grabmaier – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994. – 232c.

13. Boyle T.J. Structurally characterized luminescent lanthanide zinc carboxylate precursors for Ln–Zn–O nanomaterials / T. J. Boyle, R. Raymond, D. M. Boye, L. A. M. Ottley, P. Lu // *Dalt. Trans.* – 2010. – T. 39 – № 34 – 8050c.

14. Bünzli J.-C.G. New Opportunities for Lanthanide Luminescence / J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver // *J. Rare Earths* – 2007. – T. 25 – № 3 – 257–274c.

15. Bünzli J.-C.G. Taking advantage of luminescent lanthanide ions / J.-C. G. Bünzli, C. Piguet // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – T. 34 – № 12 – 1048c.

16. Burkovskaya N.P. Synthesis, structure, and magnetic properties of heterometallic trinuclear complexes $\{MII\text{---}LnIII\text{---}MII\}$ (MII = Ni, Cu; LnIII = La, Pr, Sm, Eu, Gd) / N. P. Burkovskaya, E. V. Orlova, M. A. Kiskin, N. N. Efimov, A. S. Bogomyakov, M. V. Fedin, S. V. Kolotilov, V. V. Minin, G. G. Aleksandrov, A. A. Sidorov, V. I. Ovcharenko, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – T. 60 – № 12 – 2490–2503c.

17. Bußkamp H. Structural variations in rare earth benzoate complexes : Part I. Lanthanum / H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, W. W. Lee, D. R. Turner // *CrystEngComm* – 2007. – T. 9 – № 5 – 394–411c.

18. Calvo R. 1-D Polymers with Alternate Cu 2 and Ln 2 Units (Ln = Gd, Er, Y) and Carboxylate Linkages / R. Calvo, R. E. Rapp, E. Chagas, R. P. Sartoris, R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec // *Inorg. Chem.* – 2008. – T. 47 – № 22 – 10389–10397c.

19. Carlos L.D. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future / L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Z. Bermudez, S. J. L. Ribeiro // *Adv. Mater.* – 2009. – T. 21 – № 5 – 509–534c.

20. Carnall W.T. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 / W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite – Argonne, IL (United States), 1978.

21. Casanova D. Shape and Symmetry of Heptacoordinate Transition-Metal Complexes: Structural Trends / D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez // *Chem. - A Eur. J.* – 2003. – T. 9 – № 6 – 1281–1295c.

22. Casanova D. The Rich Stereochemistry of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study / D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez // *Chem. - A Eur. J.* – 2005. – T. 11 – № 5 – 1479–1494c.

23. Chen F.-F. Sensitized luminescence from lanthanides in d–f bimetallic complexes / F.-F. Chen, Z.-Q. Chen, Z.-Q. Bian, C.-H. Huang // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – T. 254 – № 9–10 – 991–1010c.

24. Chen F. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of RE(III)–Cu(II) heteronuclear complexes with α -methylacrylic acid / F. Chen, W. Lu, Y. Zhu, B. Wu, X. Zheng // *J. Coord. Chem.* – 2010. – T. 63 – № 20 – 3599–3609c.

25. Chen J. Bottom-Up Self-Assembly of the Sphere-Shaped Icosametallic Oxo Clusters $\{Cu_{20}\}$ and $\{Cu_{12}Zn_8\}$ / J. Chen, H. Zhou, F. Xu // *Inorg. Chem.* – 2016. – T. 55 – № 10 – 4695–4697c.

26. Chen X.-M. Polynuclear CuII12MIII6 (M = Y, Nd, or Gd) Complexes Encapsulating a ClO4- Anion: [Cu12M6(OH)24(H2O)18(pyb)12(ClO4)](ClO4)17.cntdot.nH2O (Pyb = Pyridine Betaine) / X.-M. Chen, S. M. J. Aubin, Y.-L. Wu, Y.-S. Yang, T. C. W. Mak, D. N. Hendrickson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – T. 117 – № 37 – 9600–9601c.
27. Chen X.-M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Carboxylate-Bridged Tetranuclear Copper(II)–Lanthanoid(III) Complexes [Cu2Ln2(betaine)10(H2O)8](ClO4)10·2H2O and [Cu2Ln2(betaine)12(ClO4)2](ClO4)8 / X.-M. Chen, Y.-L. Wu, Yang, S. M. J. Aubin, D. N. Hendrickson // *Inorg. Chem.* – 1998. – T. 37 – № 24 – 6186–6191c.
28. Chen X. Synthesis and structure of a novel carboxylate-bridged heterometallic copper(II)–gadolinium(III) complex / X. Chen, M. Tong, Y. Wu, Y. Luo // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1996. – № 10 – 2181–2182c.
29. Chen X. Novel octadecanuclear copper(II)–lanthanoid(III) clusters. Synthesis and structures of [Cu12Ln6(μ3-OH)24(O2CCH2CH2NC5H5)12(H2O)16(μ12-ClO4)](ClO4)17·16H2O (LnIII= GdIII or SmIII) / X. Chen, Y.-L. Wu, Y. Tong, X. Huang // *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* – 1996. – T. 6 – № 12 – 2443–2448c.
30. Chernyshev A.N. Weak intermolecular interactions promote blue luminescence of protonated 2,2'-dipyridylamine salts / A. N. Chernyshev, D. Morozov, J. Mutanen, V. Y. Kukushkin, G. Groenhof, M. Haukka // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – T. 2 – № 39 – 8285–8294c.
31. Chi Y.-X. Syntheses, structures and photophysical properties of tetranuclear Cd–Ln coordination complexes / Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, J. Jin, R. Wang, Y. Li // *Dalt. Trans.* – 2009. – № 37 – 7653c.
32. Chi Y.-X. Syntheses, Structures and Luminescent Properties of Heterodinuclear Cd–Ln Coordination Compounds / Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, Z.-L. Wang, J. Jin // *Chem. J. Chin. Univ. (Chinese Ed.)* – 2008. – T. 29 – 1081–1085c.
33. Chi Y.-X. Syntheses, Structures and Photophysical Properties of New Heterodinuclear Cd–Ln Coordination Complexes (Ln = Sm, Eu, Tb, Nd, Ho, Er) / Y.-X. Chi, S.-Y. Niu, Z.-L. Wang, J. Jin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – T. 2008 – № 14 – 2336–2343c.
34. Chi Y. Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties of Heteronuclear Zinc(II)/Cadmium(II)-Lanthanide(III) Coordination Complexes based on Benzoic Acid / Y. Chi, Y.-Q. Liu, X. Hu, X. Tang, Y. Liu, J. Jin, S.-Y. Niu, G.-N. Zhang // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* – 2016. – T. 642 – № 1 – 73–80c.
35. Chi Y. Syntheses, structures and photophysical properties of heteronuclear Zn–Ln coordination complexes / Y. Chi, S. Niu, R. Wang, J. Jin, G. Zhang // *J. Lumin.* – 2011. – T. 131 – № 8 – 1707–1713c.
36. Cirera J. Mapping the Stereochemistry and Symmetry of Tetracoordinate Transition-Metal Complexes / J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez // *Chem. - A Eur. J.* – 2004. – T. 10 – № 1 – 190–207c.
37. Cui Y. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of heterometallic copper–lanthanide clusters [Cu12Ln6(μ3-OH)24(μ-O2CR)12(H2O)18(μ12-ClO4)]5+ (Ln=La, Nd; R=CH2Cl, CCl3) / Y. Cui, J. Chen, J. Huang // *Inorganica Chim. Acta* – 1999. – T. 293 – № 2 – 129–139c.
38. Cui Y. Synthesis, characterization and X-ray structure of three types of triply crotonate-bridged heterometallic zinc (II)–lanthanide (III) complexes / Y. Cui, Y. Qian, J. Huang – 2001. – T. 20 – № 3 – 1795–1802c.
39. Cui Y. Synthesis and Characterizations of Heterometallic Lanthanide-Zinc Complexes [La2Zn2(O2CEt)8(C9H7N)2(NO3)2(H2O)2] and [Yb2Zn2(O2CEt)8(C9H7N)2(NO3)2] / Y. Cui, F. Zheng, J. Huang // *Chem. Lett.* – 1999. – T. 28 – № 4 – 281–282c.
40. Cui Y. Synthesis and characterization of di-, tri- and tetranuclear carboxylate complexes containing both lanthanide(III) and zinc(II) ions / Y. Cui, F. Zheng, Y. Qian, J. Huang* // *Inorganica Chim. Acta* – 2001. – T. 315 – № 2 – 220–228c.
41. Cui Y. Synthesis and Crystal Structure of a Heteropentanuclear Yb(III)–Cu(II) complex: [Yb2Cu3(O2CCH2Cl)12(H2O)8]·2H2O / Y. Cui, F. K. Zheng, D. C. Yan, W. D. Chen,

- J. S. Huang // *Chinese J. Struct. Chem.* – 1998. – № 1 – 5–8c.
42. Deacon G.B. Structural variations in rare earth benzoate complexes : Part II. Yttrium and terbium / G. B. Deacon, S. Hein, P. C. Junk, T. Jüstel, W. Lee, D. R. Turner // *CrystEngComm* – 2007. – T. 9 – № 11 – 1110c.
43. Demir S. Large Spin-Relaxation Barriers for the Low-Symmetry Organolanthanide Complexes [Cp*₂Ln(BPh₄)] (Cp* = pentamethylcyclopentadienyl; Ln = Tb, Dy) / S. Demir, J. M. Zadrozny, J. R. Long // *Chem. - A Eur. J.* – 2014. – T. 20 – № 31 – 9524–9529c.
44. Dermitzaki D. Molecular Nanoscale Magnetic Refrigerants: A Ferrimagnetic {Cu II 15 Gd III 7} Cage-like Cluster from the Use of Pyridine-2,6-dimethanol / D. Dermitzaki, G. Lorusso, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, M. Evangelisti, S. P. Perlepes, T. C. Stamatatos // *Inorg. Chem.* – 2013. – T. 52 – № 18 – 10235–10237c.
45. Dermitzaki D. Nonemployed Simple Carboxylate Ions in Well-Investigated Areas of Heterometallic Carboxylate Cluster Chemistry: A New Family of {CuII 4LnIII 8} Complexes Bearing tert-Butylacetate Bridging Ligands / D. Dermitzaki, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, S. P. Perlepes, T. C. Stamatatos // *Inorg. Chem.* – 2015. – T. 54 – № 15 – 7555–7561c.
46. Dossantos C. Recent developments in the field of supramolecular lanthanide luminescent sensors and self-assemblies / C. Dossantos, A. Harte, S. Quinn, T. Gunnlaugsson // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – T. 252 – № 23–24 – 2512–2527c.
47. Dumur F. Zinc complexes in OLEDs: An overview / F. Dumur // *Synth. Met.* – 2014. – T. 195 – 241–251c.
48. Egorov E.N. Synthesis, structure, and properties of trinuclear pivalate {Zn₂Eu} complexes with N-donor ligands / E. N. Egorov, E. A. Mikhalyova, M. A. Kiskin, V. V. Pavlishchuk, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2013. – T. 62 – № 10 – 2141–2149c.
49. Evans R.C. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes / R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – T. 250 – № 15–16 – 2093–2126c.
50. Evstifeev I.S. Thermostable 1D Lanthanide 4-Phenylbenzoate Polymers [Ln(4-phbz)₃]_n (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) with Isolated Metal Chains: Synthesis, Structure, Luminescence, and Magnetic Properties / I. S. Evstifeev, N. N. Efimov, E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, V. S. Mironov, Z. V. Dobrokhotova, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – T. 2017 – № 22 – 2892–2904c.
51. Feltham H.L.C. Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion / H. L. C. Feltham, S. Brooker // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – T. 276 – 1–33c.
52. Fomina I.G. Synthesis, structure, and thermal behavior of polymeric zinc(ii) pivalate / I. G. Fomina, V. V. Chernyshev, Y. A. Velikodnyi, M. A. Bykov, I. P. Malkerova, A. S. Alikhanyan, Y. S. Zavorotnyi, Z. V. Dobrokhotova, I. L. Eremenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2013. – T. 62 – № 2 – 427–434c.
53. Frisenda R. Mechanically controlled quantum interference in individual π -stacked dimers / R. Frisenda, V. A. E. C. Janssen, F. C. Grozema, H. S. J. van der Zant, N. Renaud // *Nat. Chem.* – 2016. – T. 8 – № 12 – 1099–1104c.
54. Gaspar D. OLED Fundamentals: Materials, Devices and Processing of Organic Light-Emitting Diodes / D. Gaspar, E. Polikarpov – CRS Press, 2015.
55. Gogoleva N. V. Influence of geometric and electronic features of pyridine derivatives and triethylamine on the formation of a metal carboxylate core in reactions producing cadmium(ii) pivalate complexes / N. V. Gogoleva, M. A. Shmelev, M. A. Kiskin, G. G. Aleksandrov, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – T. 65 – № 5 – 1198–1207c.
56. Gogoleva N. 1,1-Cyclohexanediacetate as New Bridging Ligand for Assembling of Homo- and Heterometallic Molecular Complexes with Cu 3 II, Cu 2 II Ln 2 III (Ln = Sm or Gd) and Ni 2 II Gd 2 III Cores: Synthesis, Structure and Magnetic Properties / N. Gogoleva, E. Zorina-Tikhonova, G. Aleksandrov, A. Lermontov, N. Efimov, A. Bogomyakov, E. Ugolkova, S.

- Kolotilov, A. Sidorov, V. Minin, V. Novotortsev, I. Eremenko // *J. Clust. Sci.* – 2015. – T. 26 – № 1 – 137–155c.
57. Goldberg A. Tetranuclear Heterometallic {Zn₂ Eu₂} Complexes With 1-Naphthoate Anions: Synthesis, Structure and Photoluminescence Properties / A. Goldberg, M. Kiskin, O. Shalygina, S. Kozyukhin, Z. Dobrokhotova, S. Nikolaevskii, A. Sidorov, S. Sokolov, V. Timoshenko, A. Goloveshkin, I. Eremenko // *Chem. - An Asian J.* – 2016. – T. 11 – № 4 – 604–612c.
58. Gregson M. A monometallic lanthanide bis(methanediide) single molecule magnet with a large energy barrier and complex spin relaxation behaviour / M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. T. Liddle // *Chem. Sci.* – 2016. – T. 7 – № 1 – 155–165c.
59. Hasegawa Y. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications / Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* – 2004. – T. 5 – № 3 – 183–202c.
60. He F. Controlled Aggregation of Heterometallic Nanoscale Cu₁₂ Ln₆ Clusters (Ln = Gd III or Nd III) into 2D Coordination Polymers / F. He, M. Tong, X. Yu, X. Chen // *Inorg. Chem.* – 2005. – T. 44 – № 3 – 559–565c.
61. Henderson B. Optical spectroscopy of inorganic solids / B. Henderson, G. F. Imbusch – Oxford: Clarendon Press, 1989.
62. Hilder M. Spectroscopic properties of lanthanoid benzene carboxylates in the solid state: Part 1 / M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, M. M. Lezhnina // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2009. – T. 202 – № 1 – 10–20c.
63. Hooper T.N. CO₂ as a reaction ingredient for the construction of metal cages: a carbonate-panelled [Gd₆ Cu₃] tridimensional icosahedron / T. N. Hooper, R. Inglis, M. A. Palacios, G. S. Nichol, M. B. Pitak, S. J. Coles, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin // *Chem. Commun.* – 2014. – T. 50 – № 26 – 3498–3500c.
64. Hou G. Luminescence, magnetism and structures of 1D 3-pyridin-yl-benzoic lanthanide coordination complexes / G. Hou, R. Ding, P. Yan, H. Li, P. Chen, G. Li // *Synth. Met.* – 2013. – T. 164 – 32–37c.
65. Janicki R. Carboxylates of rare earth elements / R. Janicki, A. Mondry, P. Starynowicz // *Coord. Chem. Rev.* – 2017. – T. 340 – 98–133c.
66. Jiménez J.-R. Lanthanide Tetrazolate Complexes Combining Single-Molecule Magnet and Luminescence Properties: The Effect of the Replacement of Tetrazolate N₃ by β-Diketonate Ligands on the Anisotropy Energy Barrier / J.-R. Jiménez, I. F. Díaz-Ortega, E. Ruiz, D. Aravena, S. J. A. Pope, E. Colacio, J. M. Herrera // *Chem. - A Eur. J.* – 2016. – T. 22 – № 41 – 14548–14559c.
67. Jung J. Experimental and theoretical evidence that electrostatics governs easy-axis orientation in Dy III -based molecular chains / J. Jung, F. Le Natur, O. Cador, F. Pointillart, G. Calvez, C. Daiguebonne, O. Guillou, T. Guizouarn, B. Le Guennic, K. Bernot // *Chem. Commun.* – 2014. – T. 50 – № 87 – 13346–13348c.
68. Kiraev S.R. Synthesis, structure and photoluminescence properties of {Zn₂ Ln₂} heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands / S. R. Kiraev, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, I. V Ananyev, E. A. Varaksina, I. V Taydakov, G. G. Aleksandrov, A. S. Goloveshkin, A. A. Sidorov, K. A. Lyssenko, I. L. Eremenko // *Inorganica Chim. Acta* – 2018. – T. 477 – 15–23c.
69. Kiskin M.A. Bimetallic 3d–4f-molecules [MEu(ButCOO)₅(1,10-phen)] (M = Zn²⁺, Co²⁺, phen is phenanthroline): synthesis, structure, luminescent and magnetic properties / M. A. Kiskin, Z. V. Dobrokhotova, A. S. Bogomyakov, S. A. Kozyukhin, V. Y. Timoshenko, I. L. Eremenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – T. 65 – № 6 – 1488–1494c.
70. Klink S.I. Synergistic Complexation of Eu³⁺ by a Polydentate Ligand and a Bidentate Antenna to Obtain Ternary Complexes with High Luminescence Quantum Yields / S. I. Klink, G. A. Hebbink, L. Grave, P. G. B. Oude Alink, F. C. J. M. van Veggel, M. H. V. Werts // *J. Phys.*

Chem. A – 2002. – T. 106 – № 15 – 3681–3689c.

71. Koo J.Y. Selective Formation of Conductive Network by Radical-Induced Oxidation / J. Y. Koo, Y. Yakiyama, G. R. Lee, J. Lee, H. C. Choi, Y. Morita, M. Kawano // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – T. 138 – № 6 – 1776–1779c.

72. Kutlu I. Synthesis and Crystal Structure of the Heteronuclear Chain Trichloroacetate $\text{CuNd}_2(\text{Cl}_3\text{CCOO})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. / I. Kutlu, G. Meyer, G. Oczko, J. Legendziewicz // *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* – 1997. – T. 34 – № 2 – 231–238c.

73. Larionov S. V. Synthesis, structure and photoluminescence of Zn(II) and Cd(II) complexes with pyridophenazine derivative / S. V. Larionov, T. E. Kokina, V. F. Plyusnin, L. A. Glinskaya, A. V. Tkachev, Y. A. Bryleva, N. V. Kuratieva, M. I. Rakhmanova, E. S. Vasilyev // *Polyhedron* – 2014. – T. 77 – 75–80c.

74. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare // *J. Lumin.* – 1997. – T. 75 – № 2 – 149–169c.

75. Legendziewicz J. Spectroscopy and magnetism of polymeric $\text{Ln}(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ and their heteronuclear $\text{Ln}_2\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ analogues (Ln=Sm, Gd) / J. Legendziewicz, M. Borzechowska, G. Oczko, G. Meyer // *New J. Chem.* – 2000. – T. 24 – № 1 – 53–59c.

76. Leng J.-D. Unique nanoscale $\{\text{Cu}_{\text{II}}\text{I}_6\text{Ln}_{\text{III}}\text{I}_4\}$ (Ln = Dy and Gd) metallo-rings / J.-D. Leng, J.-L. Liu, M.-L. Tong // *Chem. Commun.* – 2012. – T. 48 – № 43 – 5286c.

77. Leonard J.P. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Lanthanides Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg – 1–43c.

78. Li Y. Transition metal ion-directed magnetic behaviors observed in an isostructural heterobinuclear system / Y. Li, C. Zhang, J. Yu, E. Yang, X. Zhao // *Inorganica Chim. Acta* – 2016. – T. 445 – 110–116c.

79. Li Y. Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4-Cyanobenzoic Ligand / Y. Li, F.-K. Zheng, X. Liu, W.-Q. Zou, Guo, C.-Z. Lu, J.-S. Huang // *Inorg. Chem.* – 2006. – T. 45 – № 16 – 6308–6316c.

80. Liu Y. Intermolecular Hydrogen Bonds Induce Highly Emissive Excimers: Enhancement of Solid-State Luminescence / Y. Liu, X. Tao, F. Wang, J. Shi, J. Sun, W. Yu, Y. Ren, D. Zou, M. Jiang // *J. Phys. Chem. C* – 2007. – T. 111 – № 17 – 6544–6549c.

81. Lucky M. V. Lanthanide Luminescent Coordination Polymer Constructed from Unsymmetrical Dinuclear Building Blocks Based on 4-((1H-Benzo[d]imidazol-1-yl)methyl)benzoic Acid / M. V. Lucky, S. Sivakumar, M. L. P. Reddy, A. K. Paul, S. Natarajan // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – T. 11 – № 3 – 857–864c.

82. Luo Z. Spectroscopy of solid-state laser and luminescent materials / Z. Luo, Y. Huang, X. Chen – New York: Nova Publishers, 2006.

83. Matos M.A.R. Thermochemistry of biphenylcarboxylic and dicarboxylic acids. A combined experimental and theoretical study This paper is dedicated to Kurt Mislow, a pioneering biphenyl stereochemist, on the occasion of his 80th birthday. / M. A. R. Matos, M. S. Miranda, D. V. S. S. Martins, N. A. B. Pinto, V. M. F. Morais, J. F. Liebman // *Org. Biomol. Chem.* – 2004. – T. 2 – № 9 – 1353c.

84. Mautner F.A. Synthesis, characterization and luminescent properties of polymeric cadmium(II) bridged-thiocyanato and mononuclear thiocyanato-zinc(II) complexes of pyridine-N-oxide derivatives / F. A. Mautner, C. Berger, R. C. Fischer, S. S. Massoud // *Polyhedron* – 2016. – T. 111 – 86–93c.

85. Mikhalyova E.A. Manifestation of π - π Stacking Interactions in Luminescence Properties and Energy Transfer in Aromatically-Derived Tb, Eu and Gd Tris(pyrazolyl)borate Complexes / E. A. Mikhalyova, A. V. Yakovenko, M. Zeller, M. A. Kiskin, Y. V. Kolomzarov, I. L. Eremenko, A. W. Addison, V. V. Pavlishchuk // *Inorg. Chem.* – 2015. – T. 54 – № 7 – 3125–3133c.

86. Moreno Pineda E. Systematic Study of a Family of Butterfly-Like $\{\text{M}_2\text{Ln}_2\}$ Molecular Magnets (M = Mg II, Mn III, Co II, Ni II, and Cu II; Ln = Y III, Gd III, Tb III, Dy

- III, Ho III, and Er III) / E. Moreno Pineda, N. F. Chilton, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes // *Inorg. Chem.* – 2015. – T. 54 – № 12 – 5930–5941c.
87. Nikolaevskii S.A. Coordination capabilities of metal ions and steric features of organic ligands affecting formation of mono- or binuclear zinc(II) and cadmium(II) pivalates / S. A. Nikolaevskii, I. S. Evstifeev, M. A. Kiskin, A. A. Starikova, A. S. Goloveshkin, V. V. Novikov, N. V. Gogoleva, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // *Polyhedron* – 2018. – T. 152 – 61–72c.
88. Orlova E. V. Binuclear heterometallic {M-Ln} pivalate complexes (M = Co, Ni, Cu; Ln = Sm, Gd): synthesis, structure, and thermolysis / E. V. Orlova, A. E. Goldberg, M. A. Kiskin, P. S. Koroteev, A. L. Emelina, M. A. Bykov, G. G. Aleksandrov, Z. V. Dobrokhotova, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – T. 60 – № 11 – 2236–2250c.
89. Ouchi A. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms / A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi // *Coord. Chem. Rev.* – 1988. – T. 92 – 29–43c.
90. Pereg M. catena-Poly[[[tetrakis(μ -2-butenoato)dicopper(II)]- μ -2-butenoato-[diaqua(2-butenoato)holmium(III)]-di- μ -2-butenoato-[diaqua(2-butenoato)holmium(III)]- μ -2-butenoato] trihydrate] / M. Pereg, M. T. Garland, R. Baggio // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* – 2008. – T. 64 – № 11 – m1463–m1464c.
91. Ramya A.R. Tunable white-light emission from mixed lanthanide (Eu 3+, Gd 3+, Tb 3+) coordination polymers derived from 4-(dipyridin-2-yl)aminobenzoate / A. R. Ramya, S. Varughese, M. L. P. Reddy // *Dalt. Trans.* – 2014. – T. 43 – № 28 – 10940–10946c.
92. Raphael S. Synthesis, crystal structure and photophysical properties of lanthanide coordination polymers of 4-[4-(9H-carbazol-9-yl)butoxy]benzoate: the effect of bidentate nitrogen donors on luminescence / S. Raphael, M. L. P. Reddy, K. V. Vasudevan, A. H. Cowley // *Dalt. Trans.* – 2012. – T. 41 – № 48 – 14671c.
93. Rechkemmer Y. Comprehensive Spectroscopic Determination of the Crystal Field Splitting in an Erbium Single-Ion Magnet / Y. Rechkemmer, J. E. Fischer, R. Marx, M. Dörfel, P. Neugebauer, S. Horvath, M. Gysler, T. Brock-Nannestad, W. Frey, M. F. Reid, J. van Slageren // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – T. 137 – № 40 – 13114–13120c.
94. Reddy M.L.P. Lanthanide benzoates: a versatile building block for the construction of efficient light emitting materials / M. L. P. Reddy, S. Sivakumar // *Dalt. Trans.* – 2013. – T. 42 – № 8 – 2663–2678c.
95. Rosado Piquer L. Heterometallic 3d–4f single-molecule magnets / L. Rosado Piquer, E. C. Sañudo // *Dalt. Trans.* – 2015. – T. 44 – № 19 – 8771–8780c.
96. Ruiz-Martínez A. Polyhedral structures with an odd number of vertices: nine-atom clusters and supramolecular architectures / A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez // *Dalt. Trans.* – 2008. – № 19 – 2583c.
97. Ruiz-Martínez A. Polyhedral Structures with an Odd Number of Vertices: Nine-Coordinate Metal Compounds / A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez // *Chem. - A Eur. J.* – 2008. – T. 14 – № 4 – 1291–1303c.
98. Sabbatini N. Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions / под ред. K.A. Gschneidner, J.L. Eyring. Amsterdam, 1996. – 69–119c.
99. Sato O. Dynamic molecular crystals with switchable physical properties / O. Sato // *Nat. Chem.* – 2016. – T. 8 – № 7 – 644–656c.
100. Sato S. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates / S. Sato, M. Wada // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – T. 43 – № 7 – 1955–1962c.
101. Sayapin Y.A. Synthesis, structure, and photoluminescence properties of bis[2-(1,3-benzoxazol-2-yl- κ N)-4,5-dichloro-3-(ethoxycarbonyl)phenolato- κ O]zinc(II) / Y. A. Sayapin, S. A. Nikolaevskii, N. I. Makarova, E. A. Gusakov, I. O. Tupaeva, I. V. Dorogan, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin // *Russ. J. Org. Chem.* – 2016. – T. 52 – № 7 – 1018–1021c.
102. She S. Slow magnetic relaxation in a carboxylate-bridged one dimensional dysprosium complex / S. She, B. Liu, Y. Yang, Z. Ba, L. Gong, B. Wang, S. Min // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – T. 61 – 132–135c.

103. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* – 2008. – T. 64 – № 1 – 112–122c.
104. Sivchik V. V. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex / V. V. Sivchik, A. I. Solomatina, Y.-T. Chen, A. J. Karttunen, S. P. Tunik, P.-T. Chou, I. O. Koshevoy // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2015. – T. 54 – № 47 – 14057–14060c.
105. Stringer B.D. Electrochemically Sensitized Luminescence from Lanthanides in d-/f-Block Heteronuclear Arrays / B. D. Stringer, L. M. Quan, P. J. Barnard, C. F. Hogan // *ChemPhotoChem* – 2018. – T. 2 – № 1 – 27–33c.
106. Suisalu A.P. Low-temperature phosphorescence and ODMR study of 2,2'-bipyridine and Rh(bpy)₃³⁺ / A. P. Suisalu, A. L. Kamyshnyi, V. N. Zakharov, L. A. Aslanov, R. A. Avarmaa // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – T. 134 – № 6 – 617–621c.
107. Sun C.-Y. Syntheses, Structures, and Fluorescent Properties of -Lanthanide Complexes Based on the Ligand Benzotriazole-5-carboxylic Acid / C.-Y. Sun, D. Zhou, Y. Li, W.-J. Li, Z.-T. Kang // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* – 2014. – T. 640 – № 12–13 – 2498–2502c.
108. Tan X. Two tetranuclear 3d–4f complexes: Syntheses, structures and magnetic properties / X. Tan, Y. Che, J. Zheng // *Inorg. Chem. Commun.* – 2013. – T. 37 – 17–20c.
109. Tan X. Heterometallic tetranuclear 3d–4f complexes: Syntheses, structures and magnetic properties / X. Tan, X. Ji, J.-M. Zheng // *Inorg. Chem. Commun.* – 2015. – T. 60 – 27–32c.
110. Tanner P.A. Lanthanide Luminescence in Solids, 2010. – 183–233c.
111. Tong M.L. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Novel Carboxylato bridged Pentanuclear Copper(II)-Lanthanoid(III) Complexes / M. L. Tong, Y. L. Wu, X. M. Chen, Z. M. Sun, D. N. Hendrickson // *Chem. Res. Chinese U.* – 1998. – T. 14 – № 3 – 230–235c.
112. Tsaryuk V. Structures and manifestation of ortho-, meta-, and para-NH₂-substitution in the optical spectra of europium and terbium aminobenzoates / V. Tsaryuk, A. Vologzhanina, K. Zhuravlev, V. Kudryashova, R. Szostak, V. Zolin // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2014. – T. 285 – 52–61c.
113. Tsaryuk V. Regulation of excitation and luminescence efficiencies of europium and terbium benzoates and 8-oxyquinolates by modification of ligands / V. Tsaryuk, K. Zhuravlev, V. Zolin, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz, V. Kudryashova, I. Pekareva // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* – 2006. – T. 177 – № 2–3 – 314–323c.
114. Varughese S. Non-covalent routes to tune the optical properties of molecular materials / S. Varughese // *J. Mater. Chem. C* – 2014. – T. 2 – № 18 – 3499c.
115. Voronkova V.K. Exchange interaction and spin dynamics in pentanuclear clusters, Cu₃Ln₂(ClCH₂COO)₁₂(H₂O)₈ (Ln = Nd³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) / V. K. Voronkova, R. T. Galeev, S. Shova, G. Novitchi, C. I. Turta, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Lipkowski, Y. A. Simonov // *Appl. Magn. Reson.* – 2003. – T. 25 – № 2 – 227–247c.
116. Wang Y. Slow Relaxation Processes and Single-Ion Magnetic Behaviors in Dysprosium-Containing Complexes / Y. Wang, X.-L. Li, T.-W. Wang, Y. Song, X.-Z. You // *Inorg. Chem.* – 2010. – T. 49 – № 3 – 969–976c.
117. Wang Z.-L. Synthesis, Structure and Photophysical Properties of Zn-Ln(III)(Ln=Eu, Tb) Heterometallic Coordination Complexes / Z.-L. Wang, S.-Y. Niu, J. Jin, C.-X. Lu, Y.-X. Chi, G.-D. Yang, L. Ye // *Chem. J. Chin. Univ. (Chinese Ed.)* – 2007. – T. 28 – 811–815c.
118. Wu B. A tetranuclear zinc–cerium complex: diaquaocta-μ-α-methylacrylato-di-α-methylacrylatodipyridinediceriumdizinc / B. Wu, Y. Guo // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* – 2004. – T. 60 – № 9 – m1261–m1263c.
119. Wu B. A trinuclear zinc–cerium complex: [CeZn₂{CH₂C(CH₃)COO}₆(NO₃)(2,2'-bipyridine)₂] / B. Wu, Y. Guo // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* – 2004. – T. 60 – № 10 – m1356–m1358c.
120. Wu B. Crystal Structure and Magnetic Property of Heteronuclear Copper-Lanthanum

Carboxylate Complex / B. Wu, W.-M. Lu, X.-M. Zheng // Chinese J. Chem. – 2010. – T. 20 – № 9 – 846–850c.

121. Wu B. Structure and magnetic properties of diaqua (4,4'-bipyridine) terbium (III) and the zinc (II) carboxylate dimer [Tb₂Zn₂(CH₂C(CH₃)COO)₁₀(bipy)(H₂O)₂]₂ / B. Wu, W. Lu, F. Wu, X. Zheng – 2003. – T. 2 – № 111 – 694–697c.

122. Wu B. Synthesis and Structure of A Carboxyl-Bridged Heteronuclear Copper-Terbium Complex: [CuTb(CH₂C(CH₃)COO)₅(PHEN)(H₂O)]₂ / B. Wu, W. Lu, X. Zheng // J. Coord. Chem. – 2002. – T. 55 – № 5 – 497–503c.

123. Wu B. Synthesis and crystal structure of Nd (III)–Zn (II) complex / B. Wu, W. Lu, X. Zheng – 2003. – T. 33 – № 3 – 1–5c.

124. Wu B. X-ray crystal structure and magnetic properties of a heteronuclear copper-neodymium unsaturated carboxylate complex / B. Wu, W. Lu, X. Zheng // Transit. Met. Chem. – 2003. – T. 28 – № 3 – 323–325c.

125. Wu B. Tetraaquabis(μ₂-4,4'-bipyridine)dodecakis(μ₂-2-methylprop-2-enoato)octakis(2-methylprop-2-enoato)tetraytterbium(III)tetrazinc(II) / B. Wu, C. Zhao // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online – 2010. – T. 66 – № 10 – m1204–m1204c.

126. Wu B. Preparation, structure and magnetic study of a new linear 1-D Cu(II)–Gd(III) coordination polymer / B. Wu, Y. Zheng, S. W. Ng // J. Coord. Chem. – 2008. – T. 61 – № 22 – 3674–3678c.

127. Yang Y.-Y. Synthesis and Crystal Structures of Three Carboxylate-Bridged Tetranuclear Copper(II)–Lanthanide(III) Complexes of Ph₃P+CH₂CH₂CO₂⁻ / Y.-Y. Yang, X.-M. Chen, S. W. Ng // Aust. J. Chem. – 1999. – T. 52 – № 10 – 983c.

128. Yang Y.-Y. Two New Octadecanuclear Copper(II)–Lanthanide(III) Clusters Encapsulating μ₉-NO₃⁻ Anions. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of [Cu₁₂Ln₆(μ₃-OH)₂₄(C₅H₅NCH₂CO₂)₁₂(H₂O)₁₈(μ₉-NO₃)](PF₆)₁₀(NO₃)₇·12H₂O (Ln^{III}=Sm^{III} or Gd^{III}) / Y.-Y. Yang, X.-M. Chen, S. W. Ng // J. Solid State Chem. – 2001. – T. 161 – № 2 – 214–224c.

129. Yang Y.-Y. A New Octadecanuclear Copper(II)-Lanthanide(III) Cluster Complex: Synthesis and Structural Characterization of [Cu₁₂Nd₆(OH)₂₄(betaine)₁₆(NO₃)₃(H₂O)₁₀](NO₃)[PF₆]₁₄·5H₂O / Y.-Y. Yang, Z.-Q. Huang, F. He, X.-M. Chen, S. W. Ng // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie – 2004. – T. 630 – № 2 – 286–290c.

130. Yang Y. Synthesis and structures of carboxylate-bridged polynuclear copper(II)–lanthanide(III) complexes [CuLn(C₅H₅N+CH₂CO₂⁻)₅(H₂O)₅][ClO₄]₅·2H₂O (Ln = La or Nd) and [Cu₃Nd₂(C₅H₅N+CH₂CO₂⁻)₁₀(NO₃)₂(H₂O)₈][ClO₄]₁₀·4H₂O / Y. Yang, Y. Wu, L. Long, X. Chen // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1999. – T. 1688 – № 12 – 2005–2008c.

131. Yin M. Syntheses, crystal structure and luminescence property of novel 4f-3d heterometallic one-dimensional coordination polymers / M. Yin, X. Lei, M. Li, L. Yuan, J. Sun // J. Phys. Chem. Solids – 2006. – T. 67 – № 7 – 1372–1378c.

132. Yin M. Synthesis and characterization of two tetranuclear heterometallic Tb(III)–Zn(II) complexes / M. Yin, J. Sun // J. Coord. Chem. – 2005. – T. 58 – № 4 – 335–342c.

133. Zadrozny J.M. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes / J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Reinken, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long // Chem. Sci. – 2013. – T. 4 – № 1 – 125–138c.

134. Zhao J. Bis-Zn II salphen complexes bearing pyridyl functionalized ligands for efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) / J. Zhao, F. Dang, B. Liu, Y. Wu, X. Yang, G. Zhou, Z. Wu, W.-Y. Wong // Dalt. Trans. – 2017. – T. 46 – № 18 – 6098–6110c.

135. Zhu Y. A zinc–lanthanum carboxylate complex, [LaZn₂L₆(NO₃)(bipy)₂]₂ (L = α-methylacrylate and bipy = 2,2'-bipyridine) / Y. Zhu, W.-M. Lu, F. Chen // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online – 2004. – T. 60 – № 7 – m963–m965c.

136. Zhu Y. Bis(2,2'-bipyridine)-1κ²N:N';3κ²N:N'-tris(μ-α-methylacrylato-1:2κ²O:O')tris(μ-α-methylacrylato-2:3κ²O:O')(nitrate-2κ²O:O')dizinc(II)praseodymium(III) / Y. Zhu, W. Lu, F. Chen // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online – 2004. – T. 60 – № 10

– m1459–m1461c.

137. Zhu Y. Bis(2,2'-bipyridine)-1κ 2 N : N ' ; 3κ 2 N : N '-hexakis(μ-α-methylacrylato)-1:2κ 6 O : O ' ; 2:3κ 6 O : O '-nitrate-2κ 2 O : O '-dizinc(II)neodymium(III) / Y. Zhu, W. Lu, M. Ma, F. Chen // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online – 2005. – Т. 61 – № 8 – m1610–m1612c.

138. Zhu Y. A series of 1D Dy(III) compound showing slow magnetic relaxation: synthesis, structure, and magnetic studies / Y. Zhu, F. Luo, Y. Song, H. Huang, G. Sun, X. Tian, Z.-Z. Yuan, Z. Liao, M. Luo, S. Liu, W. Xu, X.-F. Feng // Dalton Trans. – 2012. – Т. 41 – № 22 – 6749c.

139. Беккер Г. Органикум. Практикум по органической химии. Том 2. / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке. – М.: Мир, 1979. – 353–377с.

140. Гольдберг А.Е. Синтез и исследование гомо- и гетероядерных комплексов d-, s- и f-элементов с анионами ароматических монокарбоновых кислот : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / А. Е. Гольдберг – М., 2011. – 139с.

141. Егоров Е.Н. Синтез, строение и физико-химические свойства карбоксилатных комплексов цинка(II) и лантанидов(III) : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Е. Н. Егоров – М., 2013. – 182с.

142. Троянов С.И. Кристаллическое строение карбоксилатов меди(II): безводного $Cu_2(i-C_4H_9COO)_4$ и аддукта $Cu_2(Me_3CCOO)_4 \cdot 2Me_3CCOOH$ / С. И. Троянов, Е. Г. Ильина, К. М. Дунаева // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17 – № 12 – 1692–1697с.

143. Фомина И.Г. Биядерные ацетаты и пивалаты La(III), Sm(III), Eu(III) и Tm(III): синтез, строение, магнитные свойства и твердофазный термолиз / И. Г. Фомина, М. А. Кискин, А. Г. Мартынов, Г. Г. Александров, Ж. В. Доброхотова, Ю. Г. Горбунова, Ю. Г. Шведенков, А. Ю. Цивадзе, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко // Журн. неорг. химии. – 2004. – Т. 49 – № 9 – 1463–1474с.

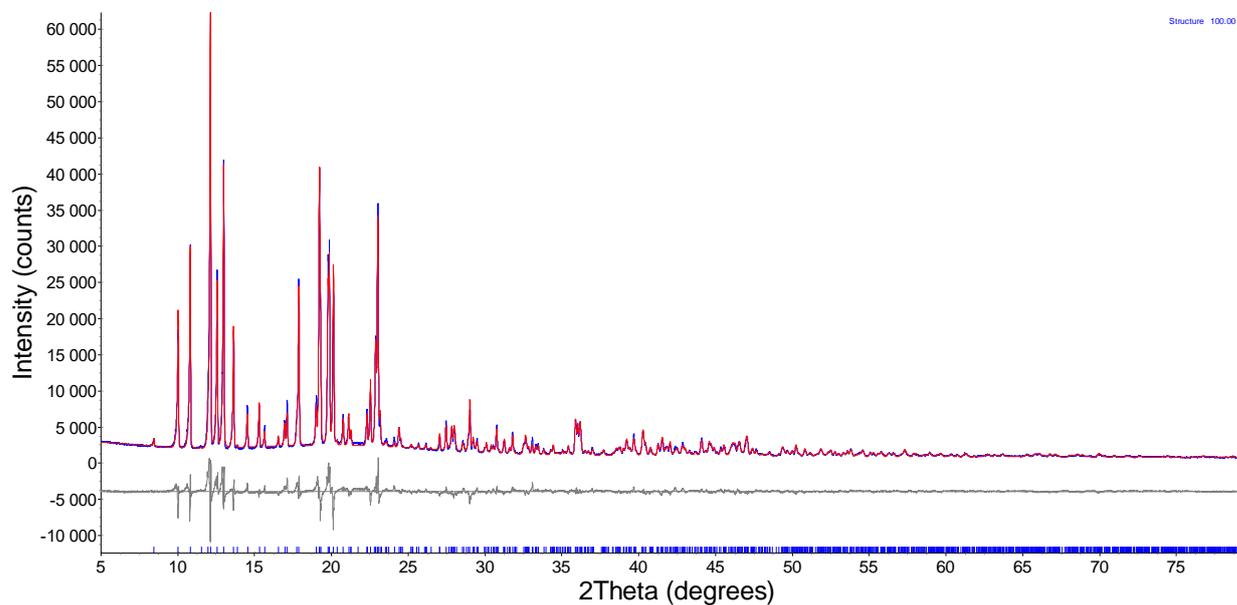
144. G.M. Sheldrick. SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen University. Göttingen. Germany. – 2004.

145. Frish M.G. et al. Gaussian 09 (Revision E.01), Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

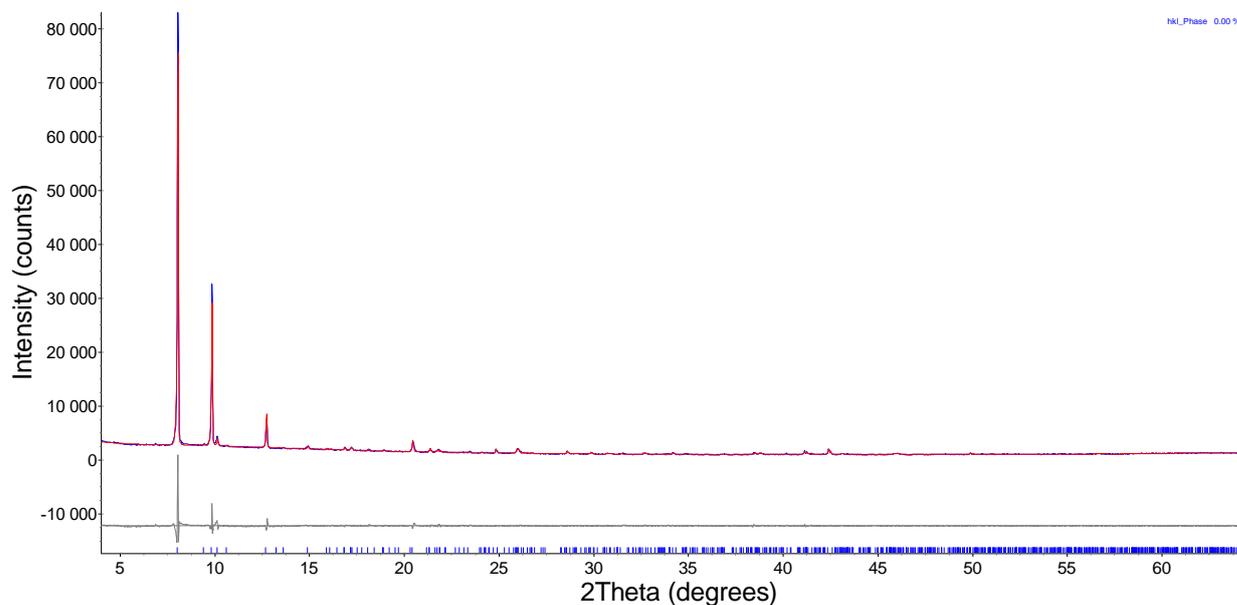
146. Phosphor Handbook // под ред. S. Shionoya, W.M. Yen, H. Yamamoto. – Boca Raton: CRC Press, 2007.

Приложения

Данные порошковой рентгеновской дифракции:

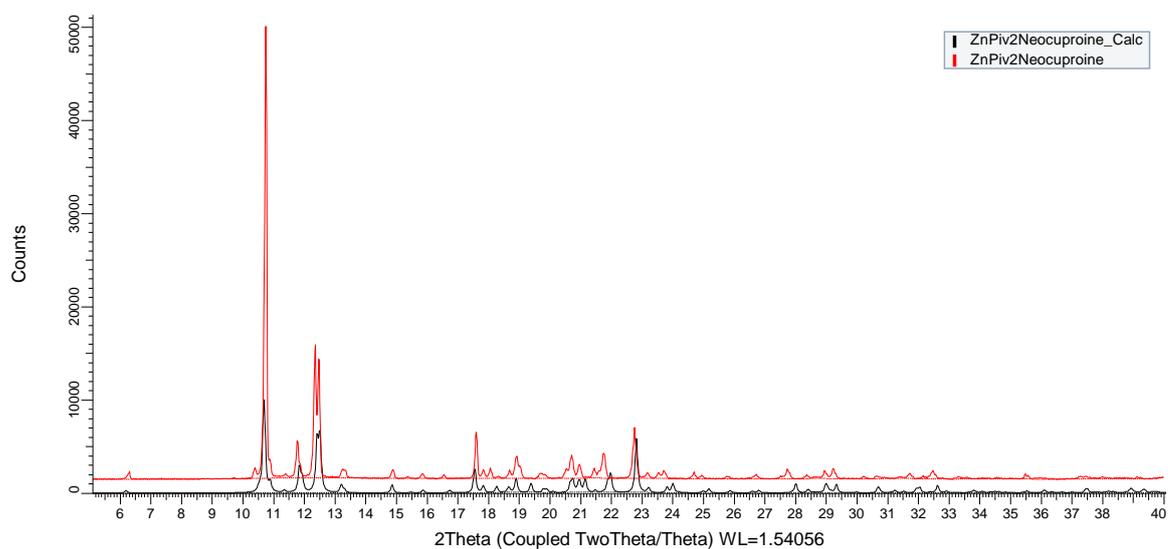


84

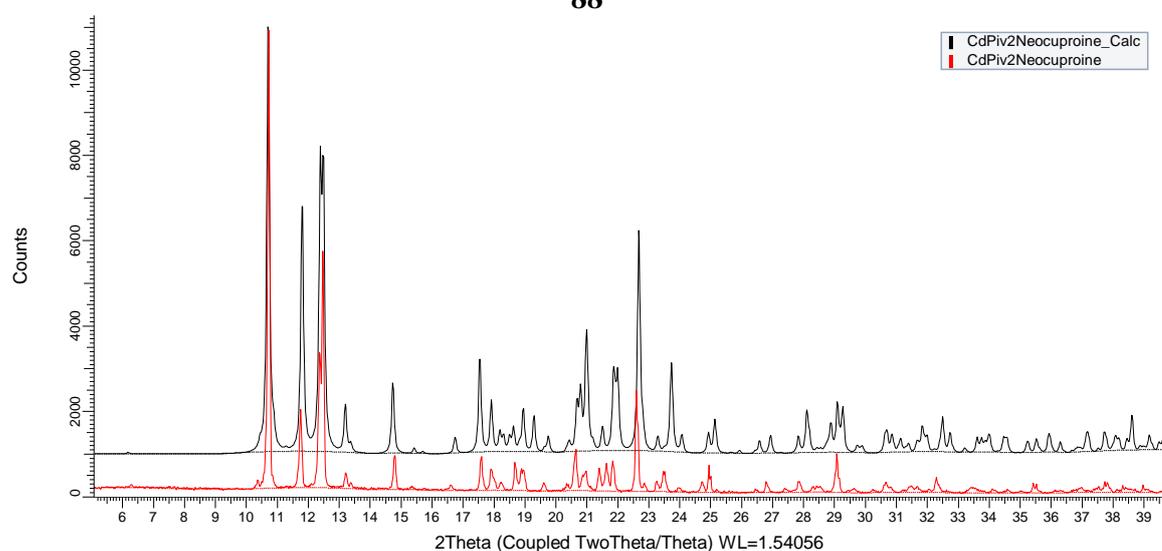


85

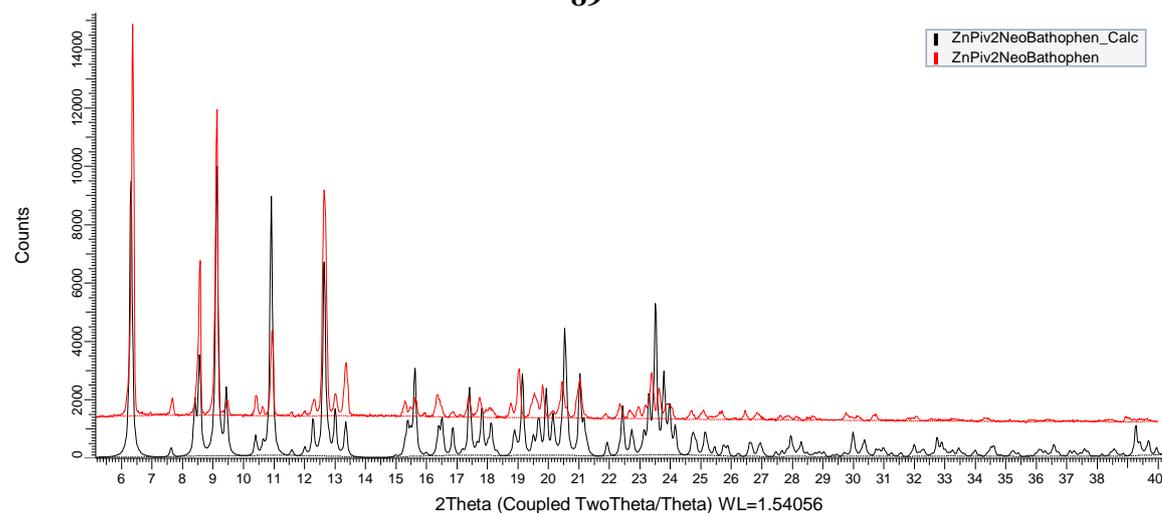
Рисунок П1. Данные порошкового рентгеноструктурного анализа для соединений **84** и **85**, полученные в эксперименте (черная или голубая линия) и рассчитанные на основании кристаллической структуры (красная линия), а также их разность (серая линия). Голубые отсечки указывают на расположение пиков в рентгенограмме.



88

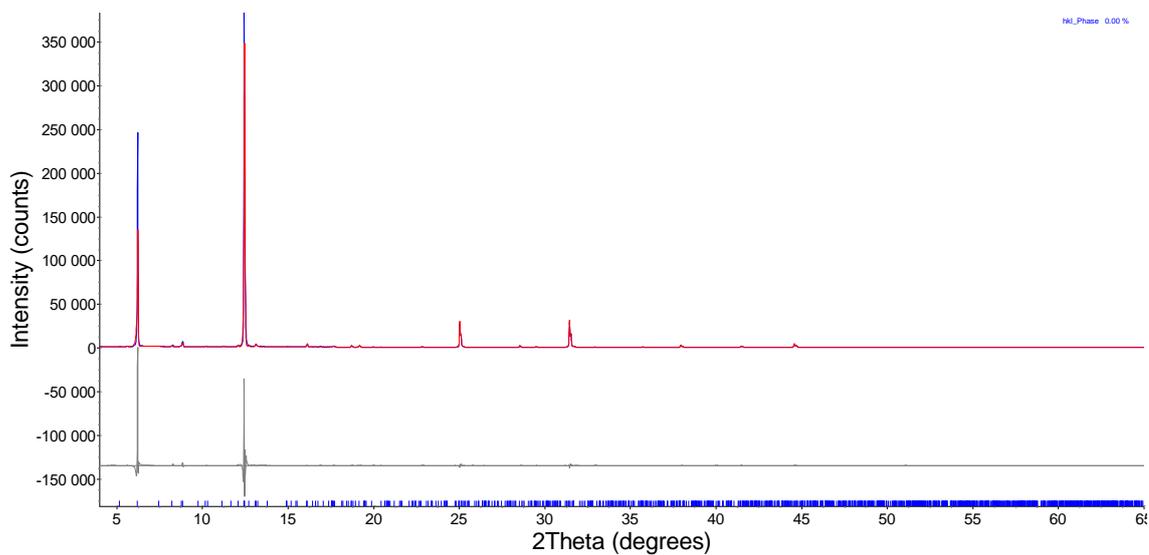


89

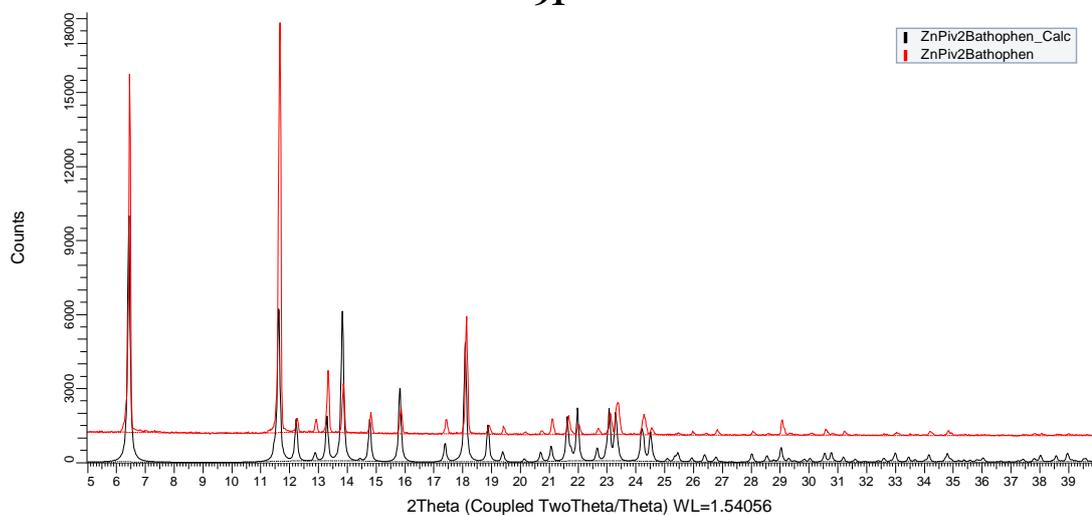


90

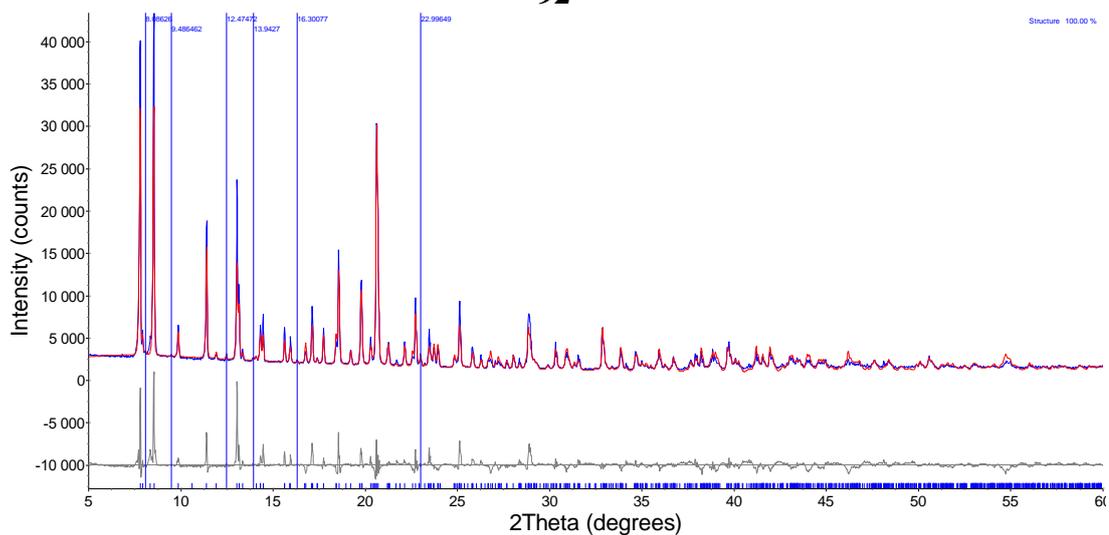
Рисунок П2. Данные порошкового рентгеноструктурного анализа для соединений **88**, **89** и **90**, полученные в эксперименте (красная линия) и рассчитанные на основании кристаллической структуры (черная линия).



91

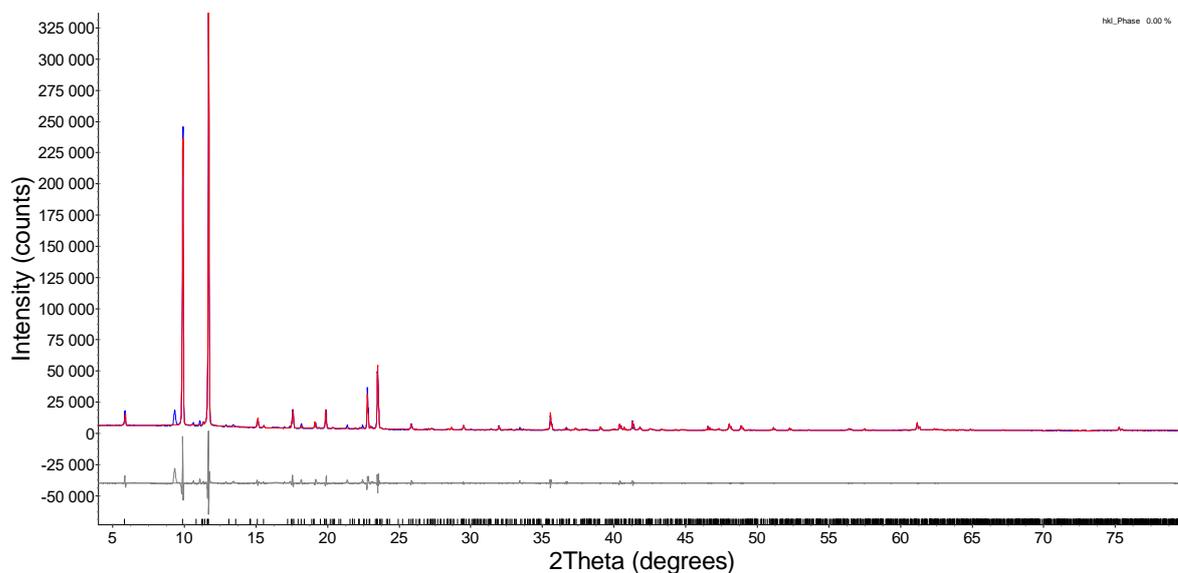


92



93

Рисунок ПЗ. Данные порошкового рентгеноструктурного анализа для соединений **91**, **92** и **93**, полученные в эксперименте (черная или голубая линия) и рассчитанные на основании кристаллической структуры (красная линия), а также их разность (серая линия). Голубые отсечки указывают на расположение пиков в рентгенограмме.



95

Рисунок П4. Данные порошкового рентгеноструктурного анализа для соединений **95**, полученные в эксперименте (черная или голубая линия) и рассчитанные на основании кристаллической структуры (красная линия), а также их разность (серая линия). Голубые отсечки указывают на расположение пиков в рентгенограмме.

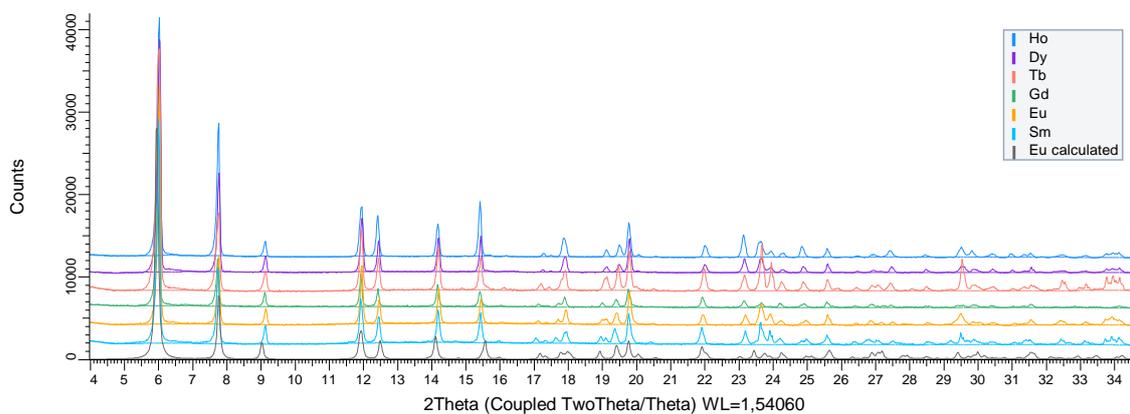


Рисунок П5. Данные порошковой рентгеновской дифракции для соединений $[\text{Ln}(4\text{-phbz})_3]_n$ ($106 \cdot \text{Ln}$, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

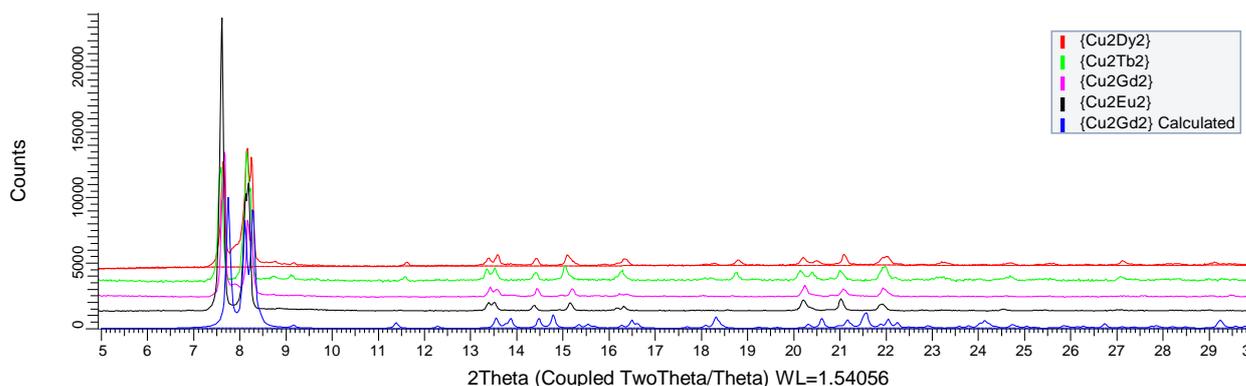


Рисунок Пб. Расчетная рентгенограмма для соединения **107·Gd** (синий) и экспериментальные данные порошкового рентгеновского анализа для соединений **107·Ln** (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy)

Строение соединений $[\text{Zn}(\text{4-phbz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**100**) и $[\text{Zn}(\text{4-phbz})_2(2,2'\text{-Вру})]$ (**103**).

Комплекс **100** кристаллизуется в триклинной пространственной группе P-1 и представляет из себя координационную полимерную цепь (Zn..Zn 5.06-5.08 Å, угол Zn2-Zn1-Zn2 157.74°), в которой каждый атом цинка(II) связан с двумя соседними атомами цинка(II) карбоксилатным мостиком (Zn-O 2.0266(6)-2.1288(8) Å) и достраивает свое координационное окружение до искаженного октаэдра (параметр $S_Q(P) = 2.221$ для Zn1 и $S_Q(P) = 2.305$ для Zn2) двумя атомами O от хелатного карбоксилат-аниона (Zn-O 2.1430(7)-2.1737(8)) и двумя атомами O двух терминально координированных молекул воды (Zn-O 2.0436(6)-2.1517(7) Å, рис. П7а). Анализ кристаллической упаковки не выявил в соединении **100** π-стекинг-взаимодействий.

Моноядерное соединение **103** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе P21/c в виде сольвата с 0.75 молекулами воды на одну молекулу комплекса (рис. П7б). Атом цинка(II) находится в искаженном октаэдрическом (параметр $S_Q(P) = 7.023$) координационном окружении, состоящем из четырех атомов O двух хелатных карбоксилатных групп (Zn-O 2.051(5)- 2.289(6) Å) и двух атомов N хелатного Вру (Zn-N 2.099(7)-2.117(7) Å). В кристаллической структуре комплекса **103** наблюдаются межмолекулярные π-стекинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами Вру (рис. П7б,в), которые приводят к образованию супрамолекулярных цепочек (кратчайшее расстояние между атомами соседних молекул 2,2-бипиридила 3.6088(104) Å (C...N), расстояние между плоскостями взаимодействующих ароматических колец 3.599 Å; угол между их плоскостями 0.0°).

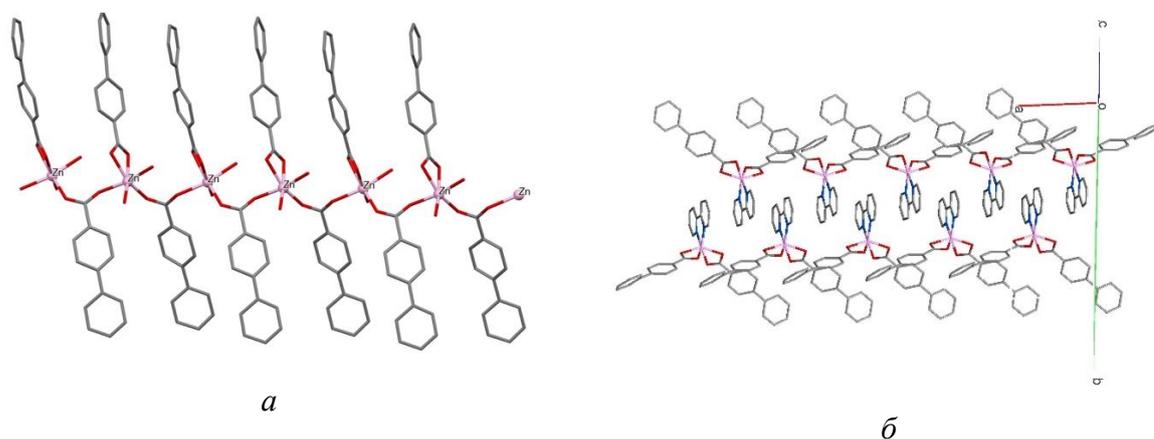


Рисунок П7. Строение фрагмента полимерной цепи соединения **100** (*a*) и фрагмент упаковки **103** в кристалле (*б*). Атомы водорода и сольватные группы не показаны.

Электронные спектры поглощения для комплексов Zn и Cd с хелатирующими лигандами

На рис. П8-П13 приведены спектры поглощения соединений **84-97** в УФ- и видимой областях для ацетонитрильных растворов при комнатной температуре.

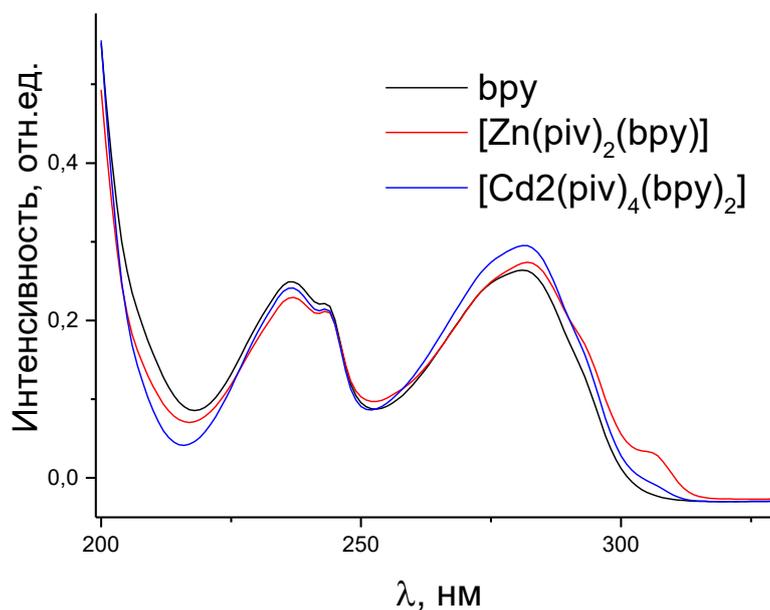


Рисунок П8. Спектры поглощения для соединений bpy (черная линия), **84** (красная линия), **85** (синяя линия).

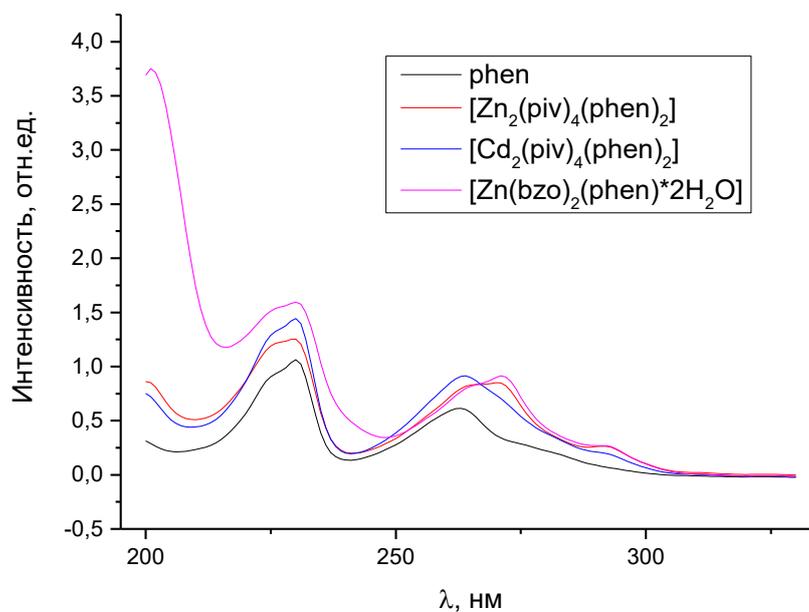


Рисунок П9. Спектры поглощения для соединений phen (черная линия), **86** (красная линия), **87** (синяя линия) и **96** (розовая линия).

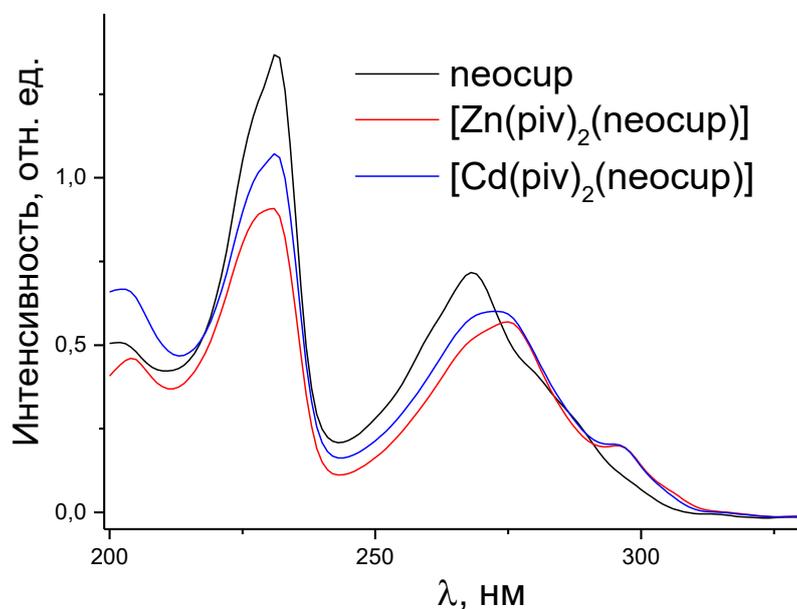


Рисунок П10. Спектры поглощения для соединений neocup (черная линия), **88** (красная линия) и **89** (синяя линия).

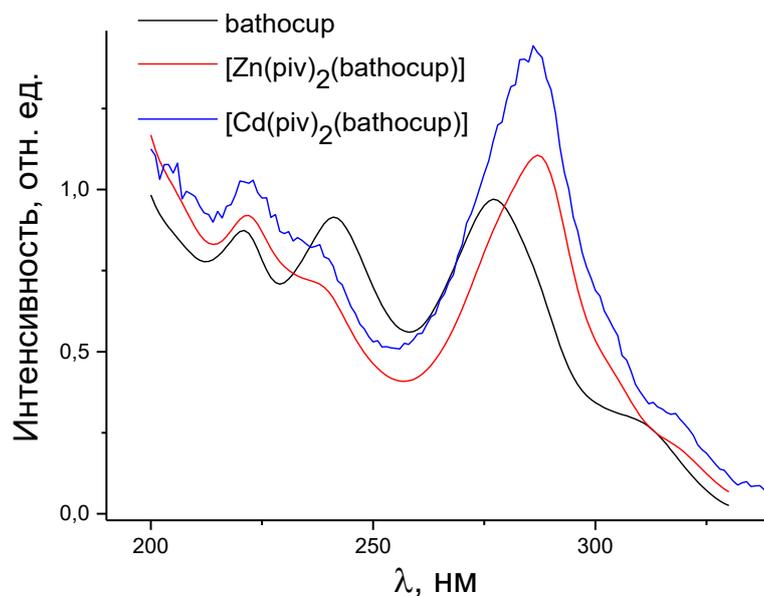


Рисунок П11. Спектры поглощения для соединений bathocup (черная линия), **90** (красная линия) и **91** (синяя линия).

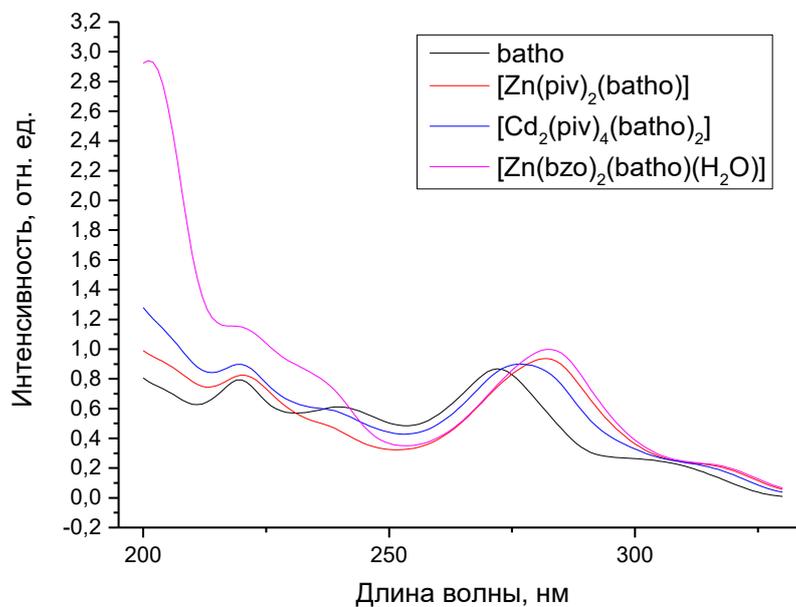


Рисунок П12. Спектры поглощения для соединений batho (черная линия), **92** (красная линия) и **93** (синяя линия).

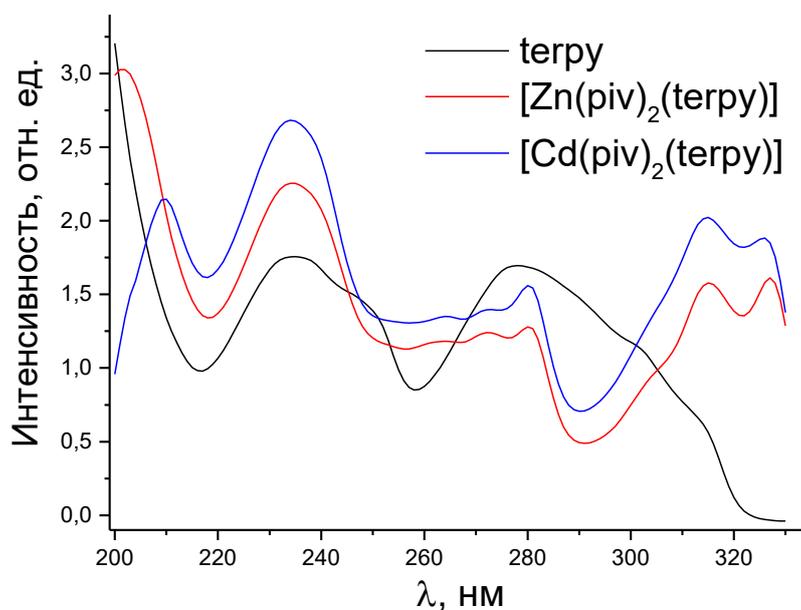


Рисунок П13. Спектры поглощения для соединений terpy (черная линия), **94** (красная линия) и **95** (синяя линия).

Люминесцентные свойства комплексов Zn и Cd с хелатирующими лигандами

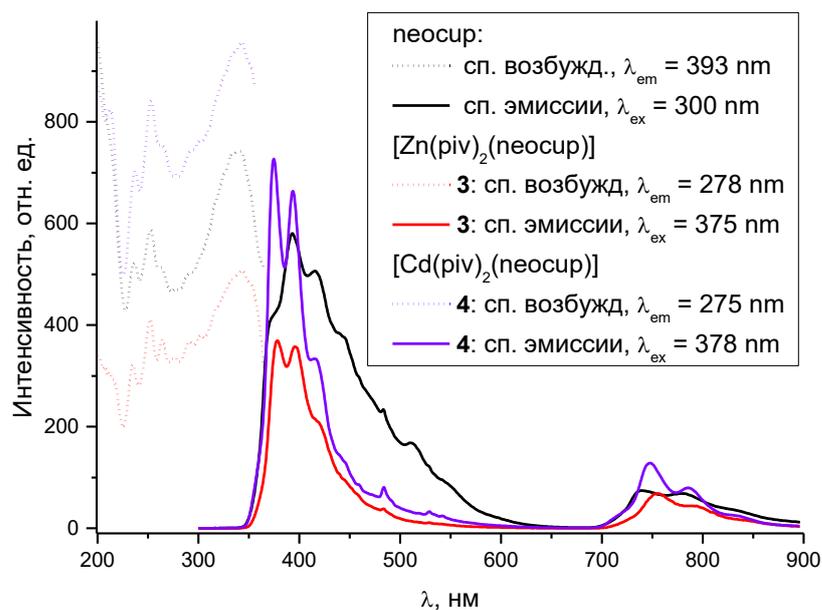


Рисунок П14. Спектры возбуждения и эмиссии для твердофазных образцов неосур (черная линия), **88** (красная линия) и **89** (синяя линия) при комнатной температуре.

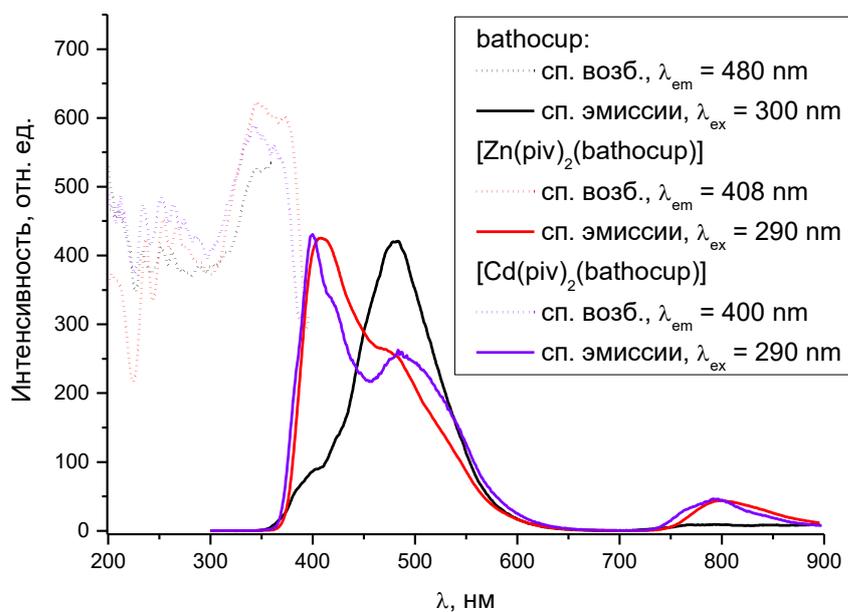


Рисунок П15. Спектры возбуждения и эмиссии для твердофазных образцов bathocup (черная линия), **90** (красная линия) и **91** (синяя линия) при комнатной температуре.

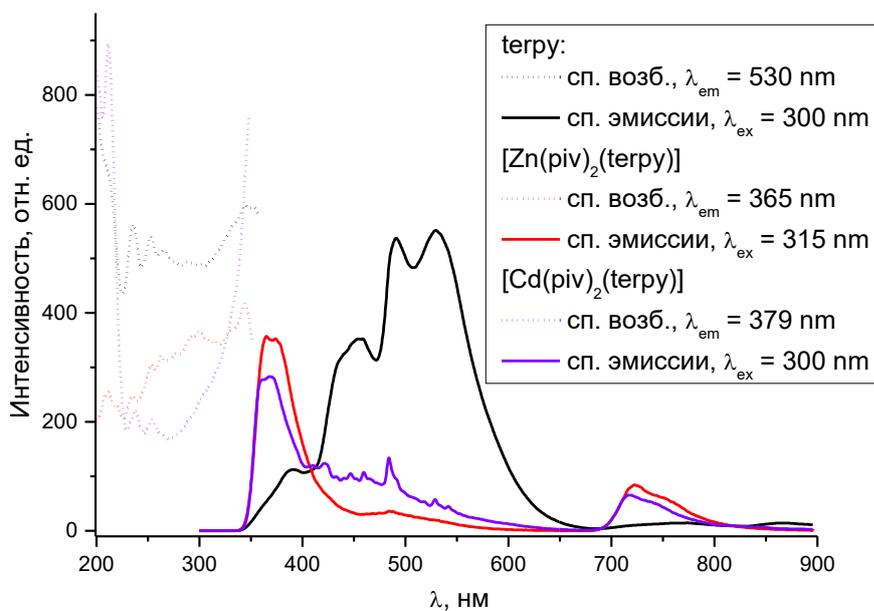


Рисунок П16. Спектры возбуждения и эмиссии для твердофазных образцов соединений terpy (черная линия), **94** (красная линия) и **95** (синяя линия) при комнатной температуре.