

УДК 661.848; 541.49

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТНОМ, 2,3,4,5- И 2,3,5,6-ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТНЫХ АНИОНАХ НА СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ

© 2024 г. М. А. Шмелев¹, Г. А. Разгоняева¹, Д. С. Ямбулатов¹, А. Г. Стариков²,
А. А. Сидоров^{1,*}, И. Л. Еременко¹

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

²НИИ физической и органической химии Южного федерального университета Ростов-на-Дону, Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Синтезированы новые 2,3,4,5-тетрафторбензоатные (6HTfb) и 2,3,5,6-тетрафторбензоатные (4HTfb) комплексы кадмия состава $[\text{Cd}(\text{6HTfb})(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot (\text{6HTfb}) \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cd}_3(\text{Phen})_2(\text{6HTfb})_6]$ (II, Phen = 1,10-фенантролин), $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{4HTfb})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Cd}(\text{Phen})_2(\text{4HTfb})_2]$ (IV). Анализ полученных нами результатов и литературных данных показал, что для формирования координационных полимеров со стопочной упаковкой чередующихся фторированных и нефторированных ароматических фрагментов неблагоприятным фактором является уменьшение количества фторных заместителей. Так, в случае 2,4,5-трифторбензоатного комплекса наблюдается формирование типичной “тривиальной” структуры биядерного комплекса кадмия с экранированным лигандами металлоостовом. Синтез 2,3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных комплексов позволил зафиксировать пограничную ситуацию и показать, что на строение продуктов комплексообразования влияет не только количество, но и положение фторных заместителей. С использованием данных квантово-химических расчетов было показано, что для формирования координационных полимеров необходимо образование устойчивого в растворе молекулярного прекурсора со структурой “китайского фонарика”, а для формирования необычных “сплюснутых” биядерных комплексов с дополнительно координированными молекулами воды – образование двухмостиковых биядерных комплексов, способных переходить в конформацию с разблокированными координационно ненасыщенными металлоцентрами.

Ключевые слова: кадмий, тетрафторбензоаты, пентафторбензоаты, координационные полимеры, нековалентные взаимодействия, квантовохимические расчеты

DOI: 10.31857/S0132344X24040022 EDN: NQCTRL

Химическое поведение карбоксилатных комплексов 3d-металлов и кадмия имеет много общих черт. Отличия прежде всего связаны с большими координационными числами и большими длинами связей, которые ионы кадмия образуют с донорными атомами координационного окружения. Это, в свою очередь, отражается в заметно более выраженной по сравнению с 3d-металлами склонностью кадмия к образованию координационных полимеров [1–3]. Вклад различных нековалентных взаимодействий в стабилизацию полимерных структур может заметно усиливать эту тенденцию [4, 5], а появление стерических затруднений – ей препятствовать [6–10]. В качестве одного из типов нековалентных взаимодействий можно указать стэкинг-взаимодействия ареновых и перфторареновых

фрагментов. Эти взаимодействия были изучены на примере сокристаллизатов гексафторбензола с бензолом и других систем арен–перфторарен [11–13]. При одновременной координации гетероциклических ароматических N-донорных лигандов и пентафторбензоатных анионов к одному иону металла мы наблюдали формирование аналогичных нековалентных взаимодействий [14–17], как и в случае вышеупомянутых органических сокристаллизатов. При этом фиксация лигандов на металлоцентрах позволяет достичь большего структурного разнообразия по сравнению с сокристаллизатами свободных органических молекул, а сам процесс создания заданных сочетаний ароматических фрагментов разной природы становится в гораздо большей степени управляемым. Сочетание пентафторбензоатных

анионов и *N*-донорных ароматических лигандов в гомометаллических или гетерометаллических комплексах кадмия, как правило, приводит к сближению и параллельному, стопочному расположению ароматических фрагментов, что, в свою очередь, приводит к разблокированию металлоцентров и формированию координационных полимеров различного состава и строения [14–17]. Особенностью этих полимеров является то, что они сформированы из мономерных фрагментов, имеющих состав характерный для известных молекулярных комплексов [18–24]. Однако эти структурные блоки имеют совершенно иное строение и искажены так, чтобы лиганды не препятствовали формированию цепи координационного полимера, они как бы “сплющены” и предорганизованы для связывания в полимерную структуру. Совершенно очевидно, что такие “сплюснутые” фрагменты не могут существовать в форме соответствующих устойчивых молекулярных комплексов, поскольку металлоцентры в местах обрыва полимерной цепи окажутся координационно ненасыщенными. Показателен пример 2,3,4,5-тетрафторбензоатных (**6Htfb**) комплексов кадмия $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(H_2O)_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ (Phen = 1,10-фенантролин; Quin = хинолин), ароматические циклы лигандов ориентированы параллельно, а биядерные металлофрагменты $\{Cd_2(Hphen)_2(6Htfb)_4\}$ и $\{Cd_2(Quin)_2(6Htfb)_4\}$ имеют аналогичное строение, что и пентафторбензоатные фрагменты [14]. Но вместо образования координационных полимеров происходила координация молекул воды к разблокированным металлоцентрам, а также образование биядерных молекулярных комплексов.

Анализ строения комплексов на основе данных рентгеноструктурного анализа позволяет исследовать геометрию молекулы в кристалле, но не всегда способен объяснить, почему наличие одинаковых структурных мотивов при очень близком составе соединений может приводить к формированию совершенно разного молекулярного строения. Квантовохимические расчеты дают возможность установить, какое строение могла бы иметь изолированная молекула, т.е. охарактеризовать другие ее возможные изомеры или конформации, некоторые из которых могут существовать, например, в растворах или газовой фазе. Выявление таких структур расчетными методами способно дать объяснение полученным экспериментальным данным. Поэтому квантовохимические расчеты, выполняемые параллельно с синтезом и исследова-

нием строения новых соединений, фактически выступают наравне с другими физическими методами исследования, позволяя увидеть те состояния молекул, которые не всегда удается зафиксировать экспериментально. Цель нашей работы – анализ экспериментальных данных и нахождение на основе результатов химических экспериментов и квантово-химических расчетов возможных причин формирования соединений аналогичных пентафторбензоатным координационным полимерам и объяснение различного строения пентафторбензоатных, 2,3,4,5-тетрафторбензоатных и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов **I**, **III**, **IV**, выполняли на воздухе с использованием дистиллированной воды и этанола (96%). Синтез и выделение продукта **II** проводили в безводной среде с использованием стандартной техники Шленка, толуол (“х.ч.”, “Химмед”) сушили над металлическим натрием и хранили над комплексом натрия с бензофеноном, отбирали конденсацией непосредственно перед синтезом. Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%, Acros organics), KOH (“ч.д.а.”), 2,3,4,5-тетрафторбензойная кислота (**H(6Htfb)**, 98%, P&M Invest), 2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (**H(4Htfb)**, 98%, P&M Invest), Phen (99%, Alfa Aesar). $Cd(OH)_2$ получали реакцией стехиометрических количеств KOH и $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в воде.

ИК-спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 cm^{-1} . Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе EuroEA 3000 (EuroVector).

Синтез $[Cd(6Htfb)(H_2O)_3]_n \cdot n(6Htfb) \cdot 2nH_2O$ (I). К суспензии 0.300 г (2.049 ммоль) свежесозданного $Cd(OH)_2$ в 30 мл воды добавляли 0.795 г (4.098 ммоль) **H(6Htfb)**. Реакционную смесь перемешивали до полного растворения $Cd(OH)_2$, после чего полученный раствор оставляли испаряться при комнатной температуре. Выпавшие через 2 сут бесцветные кристаллы отделяли от раствора фильтрованием на бумажном фильтре. Выход соединения **I** – 99.6% (1.017 г) в расчете на $Cd(OH)_2$.

Найдено, %: С 29.8; Н 2.0.
Для $C_{14}H_{10}O_8F_8Cd$
вычислено, %: С 29.5; Н 1.8.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3405 ср, 1526 с, 1472 ср, 1400 с, 1270 ср, 1194 ср, 1106 ср, 1034 с, 924 ср, 880 ср, 780 с., 713 ср, 626 ср, 529 ср, 432 ср.

Синтез $[Cd_3(Phen)_2(6Htfb)_6]$ (II). Безводный 2,3,4,5-тетрафторбензоат кадмия получали из тетрафторбензоата кадмия I нагреванием при $100^\circ C$ в течение 10 ч в динамическом вакууме. В стеклянную ампулу помещали навески безводного 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия (0.498 г, 1 ммоль) и 1,10-фенантролина (0.180 г, 1 ммоль), дегазировали в динамическом вакууме в течение 30 мин, конденсировали толуол (30 мл), ампулу запаивали и нагревали на масляной бане при температуре $120^\circ C$ до полного растворения реагентов (5 ч). Реакционную смесь охлаждали ($10^\circ C/ч$) до $90^\circ C$ и наблюдали образование кристаллов. Термостатирование (3 ч) и дальнейшее охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры приводили к образованию бесцветных кристаллов в форме параллелепипедов. Выход соединения II – 0.495 г (80%) в расчете на безводный 2,3,4,5-тетрафторбензоат кадмия.

Найдено, %: С 42.6; Н 1.1; N 2.9.
Для $C_{66}H_{22}N_4O_{12}F_{24}Cd_3$
вычислено, %: С 42.7; Н 1.2; N 3.0.

ИК-спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3079 сл, 3066 сл, 1639 сл, 1585 ср, 1520 с, 1476 ср, 1429 ср, 1396 ср, 1368 ср, 1349 ср, 1326 ср, 1286 сл, 1261 сл, 1255 ср, 1225 сл, 1207 сл, 1183 сл, 1144 ср, 1095 ср, 1026 с, 994 сл, 965 сл, 910 ср, 883 ср, 864 ср, 843 ср, 801 ср, 797 ср, 771 с, 753 с, 725 о.с, 704 с, 692 ср, 639 сл, 618 сл, 555 сл, 521 сл, 509 сл, 490 сл, 471 сл, 456 сл, 444 сл, 423 ср, 406 ср.

Синтез $[Cd_2(Phen)_2(4Htfb)_4]_n \cdot 2nH_2O$ (III). К суспензии $Cd(OH)_2$ (0.050 г, 0.342 ммоль) в 20 мл воды добавляли $H(4Htfb)$ (0.133 г, 0.685 ммоль) и перемешивали при $80^\circ C$ до полного растворения реагентов. Полученный бесцветный раствор упаривали досуха и образовавшийся осадок растворяли в 25 мл EtOH при $70^\circ C$. К полученному раствору добавляли Phen (0.062 г, 0.342 ммоль) и перемешивали 10 мин при $70^\circ C$. Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 5 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ($T \approx 5^\circ C$) и сушили на воздухе. Вы-

ход соединения III – 0.180 г (75.6%) в расчете на $Cd(OH)_2$.

Найдено, %: С 44.5; Н 1.8; N 3.8.
Для $C_{52}H_{24}N_4O_{10}F_{16}Cd_2$
вычислено, %: С 44.8; Н 1.7; N 4.0.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3080 сл, 1976 сл, 1582 с, 1518 с, 1473 с, 1429 с, 1396 с, 1361 с, 1322 ср, 1286 сл, 1255 с, 1224 сл, 1204 ср, 1184 сл, 1143 ср, 1096 ср, 1025 с, 909 ср, 883 ср, 864 ср, 844 с, 802 с, 795 с, 772 с, 754 с, 726 с, 704 с, 692 ср, 639 сл, 619 сл, 598 сл, 575 сл, 552 сл.

Синтез $[Cd(Phen)_2(4Htfb)_2]$ (IV) проводили по методу, аналогичному для III, с использованием 0.124 г Phen (0.685 ммоль). Бесцветный раствор выдерживали при комнатной температуре и медленном испарении. Образовавшиеся через 2 сут бесцветные кристаллы, пригодные для PCA, отделяли декантацией, промывали холодным EtOH ($T \approx 5^\circ C$) и сушили на воздухе. Выход соединения IV – 0.202 г (68.9%) в расчете на $Cd(OH)_2$.

Найдено, %: С 53.3; Н 1.9; N 6.1.
Для $C_{76}H_{36}N_8O_8F_{16}Cd_2$
вычислено, %: С 53.1; Н 2.1; N 6.5.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3854 сл, 3838 сл, 3801 сл, 3674 сл, 2987 ср, 2971 ср, 2900 ср, 2360 сл, 2341 сл, 2161 ср, 1978 сл, 1741 сл, 1717 сл, 1588 с, 1519 ср, 1470 с, 1420 с, 1392 с, 1376 с, 1262 ср, 1222 ср, 1142 ср, 1093 с, 1077 ср, 1065 с, 1049 с, 1026 сл, 907 ср, 881 ср, 862 ср, 845 с, 799 сл, 769 ср, 727 с, 692 ср, 636 с, 620 ср, 576 сл, 566 сл, 556 ср.

PCA монокристаллов соединений I–IV выполнен на дифрактометре Bruker Apex II или Bruker D8 Venture, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [25]. Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [26]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”, атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [27] с использованием OLEX2 [28]. Геометрию полиэдров определяли по значению коэффициента Cshm с использованием программы SHAPE 2.1 [29]. Коэффициент Cshm показывает отклонение координат атомов в коор-

динационном окружении иона металла от вершин идеальных многогранников. Полное соответствие геометрии полиэдра с идеальными многогранниками достигается при значении C_{shm} , равном 0. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I–IV приведены в табл. 1, основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий – в табл. 2–4, их основные расстояния и углы – в табл. 5.

Координаты атомов и другие параметры соединений I–IV депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2090783, 2090788, 2090778, 2090782 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Гауссиан 16 [30] методом

теории функционала плотности (DFT) [31] с использованием функционала B3LYP [32], хорошо зарекомендовавшего себя при изучении аналогичных биядерных карбоксилатных комплексов металлов [33–35], и валентно-расщепленного базиса с включением поляризаационные и диффузные функций Def2-TZVP, обеспечивающего разумный компромисс между уровнем приближения и временем проведения расчетов. Вследствие высокой стереохимической нежесткости исследуемых комплексов для моделирования эффектов упаковки использовались эмпирические поправки Гримме D3BJ [36], функционал CAM-B3LYP [37], позволяющий описывать дальнедействующие взаимодействия, а также комбинация этих подходов. Обсуждаемые в статье структуры комплексов вычислены посредством полной оптимизации геометрии без наложения симметричных ограничений с проверкой

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

Параметр	I	II	III	IV
Брутто-формула	$C_{14}H_{10}CdF_8O_8$	$C_{66}H_{22}Cd_3F_{24}N_4O_{12}$	$C_{26}H_{12}CdF_8N_2O_5$	$C_{38}H_{18}CdF_8N_4O_4$
M	570.62	1856.07	696.78	858.96
T , К	100(2)	150(2)	296(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a , Å	37.387(3)	21.6817(10)	7.081(3)	12.916(3)
b , Å	6.5416(6)	20.8869(9)	13.396(3)	14.6722(17)
c , Å	14.2292(12)	14.4460(7)	14.016(5)	17.805(3)
α , град	90	90	108.103(11)	90
β , град	103.242(4)	94.028(2)	102.634(18)	91.588(8)
γ , град	90	90	99.993(16)	90
V , Å ³	3387.5(5)	6525.9(5)	1190.7(8)	3372.9(9)
Z	8	4	2	4
ρ (выч.), г/см ³	2.238	1.889	1.943	1.692
μ , мм ⁻¹	1.422	1.104	1.025	0.741
θ_{max} , град	24.403	25.996	24.407	25.998
T_{min} / T_{max}	0.5456 / 0.7461	0.689 / 0.782	0.749 / 0.904	0.5549 / 0.7453
Число измеренных рефлексов	11601	25864	6336	24299
Число независимых рефлексов	2771	6383	3790	6546
Число рефлексов с $I > 2\sigma I$	2349	5916	3140	4242
R_{int}	0.0555	0.0215	0.0384	0.1064
Число уточняемых параметров	691	989	6135	667
GOOF	1.049	1.042	1.077	0.965
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0360	0.0233	0.0566	0.0526
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0901	0.0591	0.1381	0.1505
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$, e Å ⁻³	–0.835/1.672	–0.394/0.478	–0.846/1.141	–0.822/0.884

Таблица 2. Параметры водородных связей в кристалле комплексов I–IV

Водородная связь	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Процент от суммы ВДВ радиусов D и A	Угол DHA, град
I					
O(5)–H(5A)···O(4)	0.88	1.97	2.730(4)	89.8	144
O(5)–H(5B)···O(3)	0.88	1.97	2.771(4)	91.1	150
O(6)–H(6A)···O(5)	0.83	1.98	2.778(5)	91.4	162
O(6)–H(6B)···O(3)	0.83	1.80	2.620(5)	86.2	170
O(7)–H(7A)···O(2)	0.87	1.90	2.712(4)	89.1	154
O(7)–H(7B)···O(1)	0.88	1.93	2.775(4)	91.1	160
O(8)–H(8)···O(4)	0.82	1.94	2.738(4)	90.0	166
O(9)–H(9)···O(4)	0.72	2.09	2.790(5)	91.7	165
C(14)–H(14)···O(3)	0.95	2.41	2.734(6)	84.7	100
II					
C(21B)–H(21B)···O(6)	0.95	2.34	2.688(5)	83.2	101
C(22)–H(22)···O(1)	0.95	2.59	3.146(3)	97.5	117
C(23)–H(23)···F(17B)	0.95	2.53	3.010(4)	94.9	112
III					
O(5)–H(5A)···O(4)	0.85	1.90	2.746(9)	90.3	173
C(12)–H(12)···O(5)	0.93	2.28	3.188(9)	99.0	165
IV					
C(17)–H(17)···O(4)	0.95	2.41	3.099(6)	95.9	129
C(32)–H(32)···F(3)	0.95	2.40	2.960(6)	93.3	117

Таблица 3. Таблица π··π-взаимодействий в кристаллической упаковке комплексов I–IV*

Взаимодействие	Cg···Cg, Å	Cg···Perp, Å	α, град	β, град	γ, град
I					
6Htfb···6Htfb	3.659(3)	3.200(2)	3.9(3)	25.6	29.0
II					
Phen···Phen	3.405(1)	3.404(1)	0.0(1)	1.4	1.4
Phen···Phen	3.535(7)	3.287(5)	3.0(6)	21.6	21.6
6Htfb···6Htfb	3.599(1)	3.388(1)	0.8(1)	18.9	17.7
6Htfb···6Htfb	3.530(1)	3.423(1)	1.1(1)	14.1	14.1
III					
Phen···4Htfb	3.484(5)	3.386(3)	6.3(4)	17.5	13.6
Phen···4Htfb	3.622(5)	3.384(3)	6.3(4)	26.0	20.9
IV					
Phen···Phen	3.553(3)	3.294(2)	9.5(2)	18.2	22.0
Phen···Phen	3.543(3)	3.378(2)	1.3(2)	18.9	17.6

*Cg – центроид ароматических колец; Perp – перпендикуляр к плоскости кольца; α – двугранный угол между плоскостями I и J; β – вектор угла Cg(I) → Cg(J) или Cg(I) → Me и нормаль к плоскости I; γ – вектор угла Cg(I) → Cg(J) и нормаль к плоскости J.

Таблица 4. Таблица C–F··π-взаимодействий в кристаллической упаковке комплексов I–IV

Взаимодействие	F···Cg, Å	F···Perp, Å	γ, град	CFCg, град	C···Cg, Å
I					
C(11)–F(11)···Cg(1)	3.319(4)	3.077	21.97	100.8(3)	3.808(6)
C(28)–H(28B)···Cg(2)	3.262(8)	3.066	19.98	99.0(4)	3.746(6)
II					
C(14)–F(10B)···Cg(3)	3.392(2)	3.327	11.18	143.6(1)	4.527(3)

Таблица 4. Окончание

Взаимодействие	F...Cg, Å	F...Perp, Å	γ, град	CFCg, град	C...Cg, Å
C(13)–F(13)···Cg(4)	3.292(2)	3.194	13.98	91.2(1)	3.583(3)
C(20B)–F(20B)···Cg(2)	3.464(6)	3.082	27.16	171.3(5)	4.822(5)
C(20A)–F(20A)···Cg(6)	3.609(10)	3.323	22.96	66.8(6)	3.319(12)
III					
C(6)–F(6)···Cg(6)	3.465(6)	3.210	22.14	84.0(4)	3.585(9)
C(7)–F(7)···Cg(6)	3.363(6)	3.076	23.82	85.1(4)	3.515(9)
C(14)–F(14)···Cg(2)	3.475(6)	3.264	20.05	134.6(5)	4.516(9)
IV					
C(3)–F(3)···Cg(4)	3.406(4)	3.345	10.88	95.7(3)	3.786(6)
C(4)–F(4)···Cg(8)	3.332(5)	3.312	6.31	125.4(3)	4.264(6)
C(11)–F(11)···Cg(7)	3.247(4)	2.982	23.33	106.0(3)	3.847(6)
C(14)–F(14)···Cg(6)	3.563(4)	3.359	19.51	101.1(3)	4.050(6)

Таблица 5. Основные геометрические характеристики комплексов I–IV

Связь	<i>d</i> , Å			
	I	II	III	IV
Cd–N (Phen)	–	2.294(2), 2.351(2)	2.298(6), 2.333(6)	2.338(4)–2.382(4)
Cd–O (H ₂ O)	2.296(3)–2.559(3)	–	–	–
Cd–O (RCOO [–])	2.305(3), 2.549(3)	2.220(1)–2.651(2)	2.203(5)–2.558(5)	2.258(3), 2.279(4)
Cd···Cd	3.845	3.538	4.213	8.903
Угол	ω, град			
CdCdCd	142.37	180.00	120.86	–

устойчивости волновой функции. На предварительном этапе расчеты были выполнены в базисе Def2-SVP, рассчитанные структуры получены с использованием валентно-расщепленного базиса Def2-TZVP. Графические изображения молекулярных структур получали с помощью программы ChemCraft [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что строение фрагмента {Cd₂(Phen)₂(6Htfb)₄} в 2,3,4,5-тетрафторбензойном комплексе [Cd₂(H₂O)₂(Phen)₂(6Htfb)₄] практически такое же, как у биядерного фрагмента пентафторбензоатного координационного полимера {Cd₂(Phen)₂(Pfb)₄}_n [14]. Представлялось интересным выяснить, приведет ли отсутствие воды в реакционной смеси к выделению соединения аналогичного пентафторбензоатному полимеру. Нами были предприняты попытки получения 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином из безводной соли, обезвоженного ацетонитрила и в инертной атмосфере. Безводный 2,3,4,5-тетрафторбензоат кадмия получали из соли [Cd(6Htfb)(H₂O)₃]_n · n(6Htfb)

· 2nH₂O (I) нагреванием при 100°C в течение 10 ч в динамическом вакууме. Однако удаление молекул воды из реакционной смеси привело к формированию молекулярного трехъядерного комплекса [Cd₃(Phen)₂(6Htfb)₆] (II).

Исследуемые нами системы, формирующиеся под влиянием стэкинг-взаимодействий арен–перфторарен, очень чувствительны к любым изменениям в строении фторпроизводного бензойной кислоты и N-донорного лиганда. Согласно литературным данным структурообразующие эффекты нековалентных взаимодействий типа арен–перфторарен уменьшаются при уменьшении количества атомов фторов в ароматическом фрагменте. Введение атомов фтора приводит к уменьшению π-плотности в кольце, в результате чего очень выгодными становятся стекинг-взаимодействия с π-насыщенными системами, не содержащими акцепторных заместителей либо содержащими донорные. Так, 2,4,5-трифторбензоатный [39], 2-фторбензоатный [40] имеют уже типичное для таких соединений двухмостиковое биядерное строение [Cd₂(Phen)₂(μ-OOCR)₂(OOCR)₂], как и бензо-

атный комплекс [41]. Очевидно, что уменьшение количества атомов фтора в карбоксилатном анионе уменьшает силу нековалентных взаимодействий между фторированными и незамещенными ароматическими фрагментами. Эти взаимодействия уже не могут обеспечить параллельного расположения координированных молекул 1,10-фенатролина и ароматических заместителей карбоксилатных анионов в комплексах $[Cd_2(L)_2(OOCR)_4]$, и эффекты, связанные с формированием полимерных структур, уже не проявляются. С этой точки зрения 2,3,4,5-тетрафторбензоатные комплексы иллюстрируют граничные условия проявления специфичных структурообразующих эффектов. Однако можно было ожидать, что на строение образующихся соединений будет влиять не только количество фторных заместителей, но и их положение. Поэтому было целесообразно получить и комплексы с другим, 2,3,5,6-тетрафторбензоатным (4Htfb), изомером аниона, в котором атом водорода находится в положении пара, а не орто. В отличие от 6Htfb в реакции с Phen при соотношения $Cd : Phen = 1 : 1$ формируется координационный полимер $[Cd_2(Phen)_2(4Htfb)_4]_n \cdot 2nH_2O$ (III), который не является аналогом пентафторбензоатного (Pfb) полимера $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4]_n$ [14]. При соотношении $Cd : Phen = 1 : 2$ был получен молекулярный комплекс $[Cd(Phen)_2(4Htfb)_2]$ (IV), имеющий такое же строение, что и известный пентафторбензоат $[Cd(Phen)_2(Pfb)_2]$ [14].

По данным рентгеноструктурного анализа ионное соединение $[Cd(6Htfb)(H_2O)_3]_n \cdot n(6Htfb) \cdot 2nH_2O$ (I) образовано катионным цепочным 1D-координационным полимером $\{Cd(H_2O)_4(6Htfb)\}_n^+$, в структуре которого соседние ионы кадмия связаны друг с другом двумя мостиковыми молекулами воды. Ионы кадмия достраивают свое окружение до квадратной антипризмы (CdO_8 , CShM = 1.445) координацией хелатно связанного аниона 6Htfb и двух монодентатно связанных молекул воды. Компенсация положительного заряда катионной цепочки происходит за счет не участвующего в координации к иону металла аниона 6Htfb, который связан водородными связями с координированными к ионам кадмия молекулами воды (см. табл. 2). Координированные и сольватные молекулы воды, а также атомы кислорода и фтора анионов 6Htfb задействованы в водородном связывании с формированием супрамолекулярного 2D-слоя (см. табл. 2, рис. 1). Также полимерная цепь дополнительно стабилизирована за счет C—F \cdots л-взаимодействий (см. табл. 4, рис. 2) и л \cdots л-взаимодей-

ствий между парами 6Htfb анионов. Основные длины связей и расстояния приведены в табл. 5.

Аналогичные по составу ионные соединения были получены в случае пентафторбензоата [41] и тетрафтортерефталата [42] кадмия. При сравнении идентичных по составу пентафторбензоата (Pfb) $[Cd(Pfb)(H_2O)_3]_n \cdot n(Pfb) \cdot 2nH_2O$ и 2,3,4,5-тетрафторбензоата кадмия I было выявлено, что замена Pfb аниона на 6Htfb приводит к сокращению длин связей Cd—O в среднем на 0.1 Å, а также расстояний Cd...Cd в полимерной цепи на 0.05 Å. Также наблюдается большее перекрытие и значительное сокращение расстояний между плоскостями ароматических фрагментов в случае соединения I по сравнению с пентафторбензоатным комплексом (расстояние между центроидами составляет 3.659(3) Å в случае комплекса I и 4.192(4) Å в случае комплекса $[Cd(Pfb)(H_2O)_3]_n \cdot n(Pfb) \cdot 2nH_2O$). При этом каких-то очевидных выводов об отличии в поведении пентафторбензоатных и 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов на основании строения исходных аквадикарбоксилатов сделать нельзя.

Комплекс II кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$ с центром инверсии на центральном ионе кадмия. В структуре II каждый концевой ион кадмия связан с центральным ионом металла двумя хелатно-мостиковыми и одним мостиковым 6Htfb анионами (рис. 3) с формированием линейного трехъядерного металлоостова (угол Cd—Cd—Cd составляет 180°). Концевые атомы кадмия достраивают свое окружение до одношапочной тригональной призмы координацией хелатно-связанной молекулы Phen (CdO_5N_2 , CShM = 4.483). Геометрия центрального иона Cd соответствует октаэдру (CdO_6 , CShM = 0.213). Основные длины связей и углы представлены в табл. 5.

В упаковке соединения II наблюдается формирование межмолекулярных л \cdots л-взаимодействий между парами молекул Phen и 6Htfb (см. табл. 3, рис. 4), что приводит к образованию супрамолекулярных стопок, направленных вдоль оси *a* (Phen \cdots Phen) и вдоль оси *c* (6Htfb \cdots 6Htfb). Также кристаллическая упаковка II дополнительно стабилизирована рядом взаимодействий C—F \cdots л, C—F \cdots H и C—H \cdots O с формированием супрамолекулярной каркасной структуры (см. табл. 2, 4).

По данным КБСД для комплексов кадмия с анионами монокарбоновых кислот и 1,10-фена-

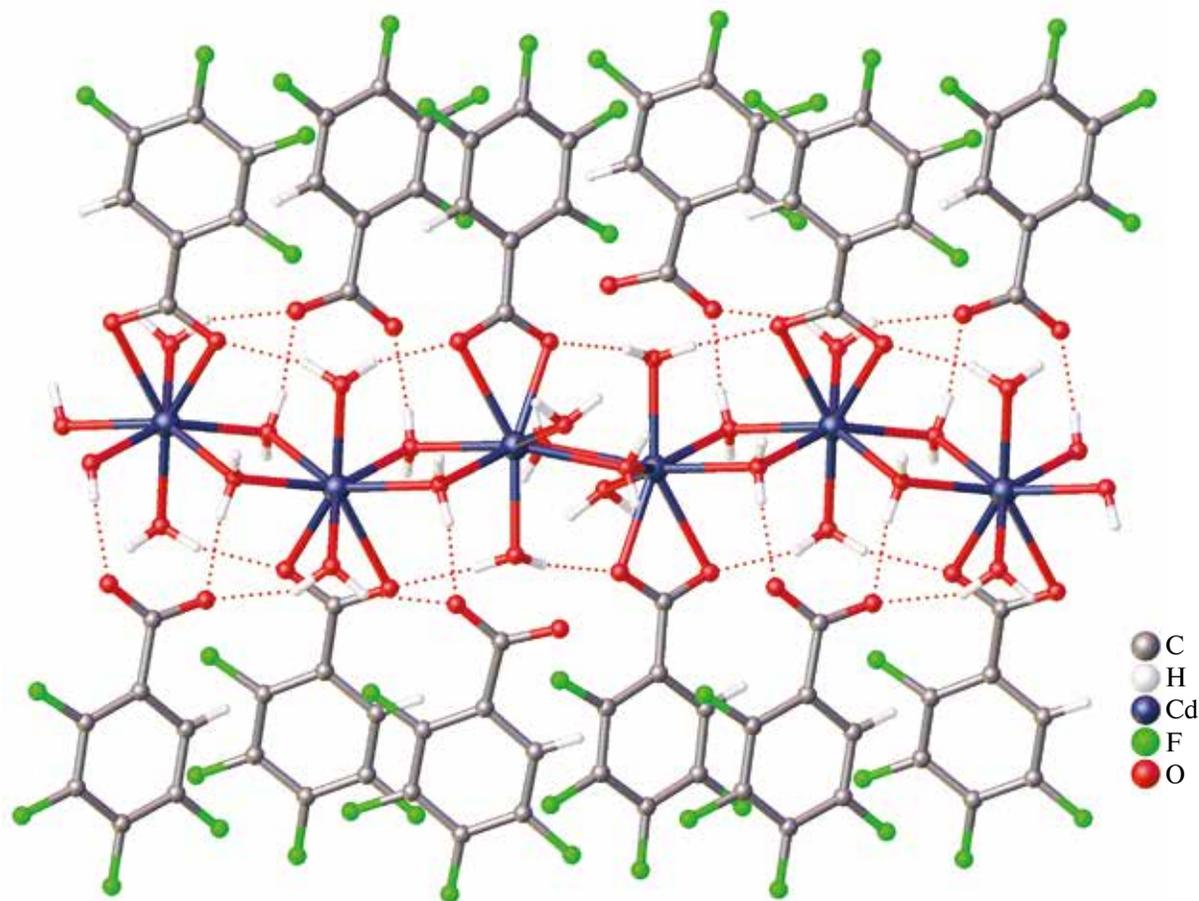


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи соединения I. Сольватные молекулы воды не показаны. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

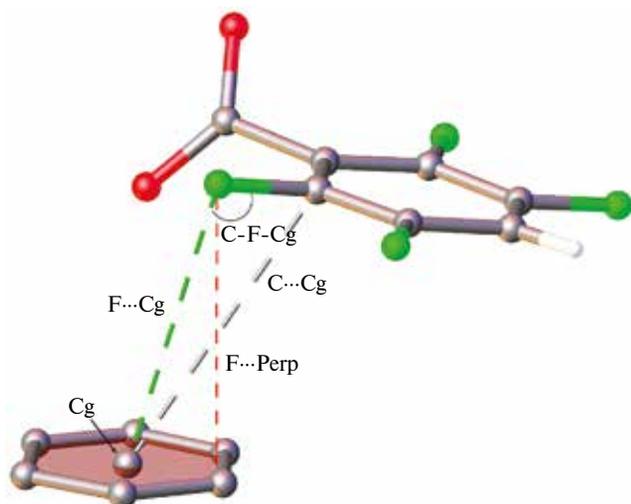


Рис. 2. Иллюстрация рассматриваемых углов и расстояний в табл. 4.

тролином или его производными формирование трехъядерных комплексов не очень типично, как и для $3d$ -металлов. Ранее был описан только один

пример трехъядерного комплекса с производным 1,10-фенантролина $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(3,5\text{-NO}_2\text{bz})_6]$ ($3,5\text{-NO}_2\text{bz}$ = анион 3,5-динитробензойной кислоты, $\text{L} = 2\text{-(3-пиридил)имидазо[4,5-f]-1,10-фенантролин}$) [43]), также известны трехъядерные комплексы $[\text{Cd}_3(\text{L})_2(\text{OOCR})_6]$ (OOCR^- = анион 9-антраценкарбоновой кислоты, $\text{L} =$ метанол или этанол), в которых атомы кадмия достраивают свое окружение за счет координации молекул метанола или этанола [44].

Следует указать, что трехстиковая структура практически всегда формируется в случае карбоксилатных комплексов кадмия или $3d$ -металлов, если центральную позицию в линейном трехъядерном металлоостове занимает ион магния или щелочноземельного металла [8, 45–48].

Координационный полимер III кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Полимерная цепь III построена из моноядерных фрагментов $\{\text{Cd}(\text{4Htfb})_2(\text{Phen})\}$, связанных между собой $\mu_3\text{-}\eta^2$: $\eta^2\text{-4Htfb}$ -анионами (рис. 5).

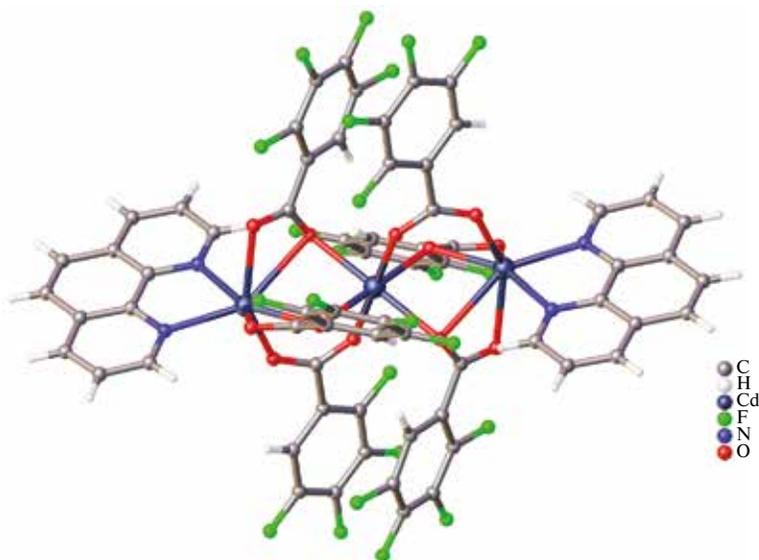


Рис. 3. Строение молекулы II.

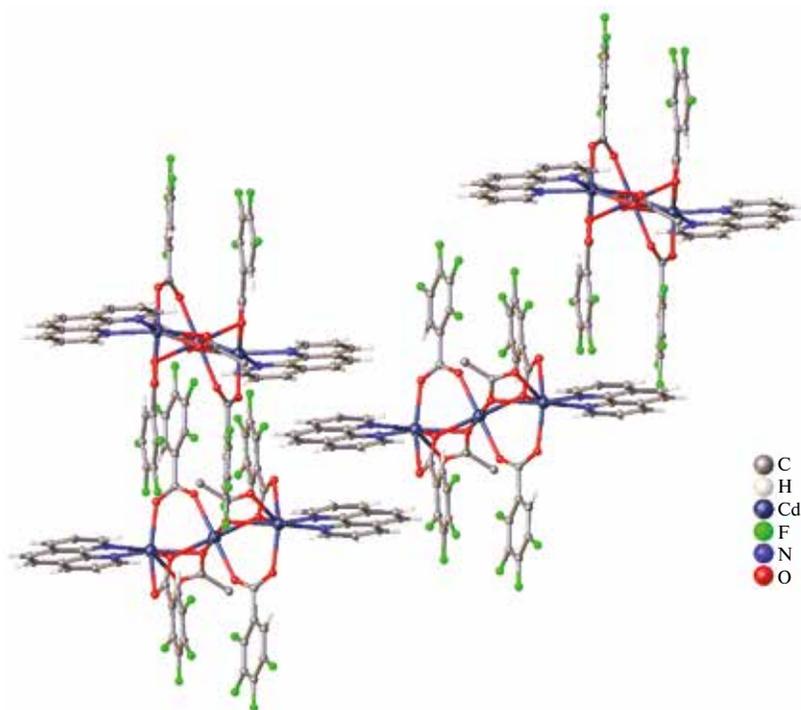


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса II. Показаны только ароматические фрагменты, задействованные в $\pi\cdots\pi$ -взаимодействиях.

Каждый ион кадмия достраивает свое окружение до незначительно искаженной одношапочной тригональной призмы (CdN_2O_5 , $\text{CShM} = 4.485$) за счет координации молекулы Phen и η^1 -4Htfb-аниона.

Значительный вклад в стабилизацию полимерной цепи вносят $\pi\cdots\pi$ - и $\text{C}-\text{F}\cdots\pi$ - взаимодействия между анионами 4Htfb и молекулами

Phen, направленные вдоль оси a (см. табл. 2–4). По-видимому, данные взаимодействия способствуют стабилизации структуры координационного полимера. Основные расстояния и углы для комплекса III представлены в табл. 5. Атомы водорода молекулы Phen задействованы в ряде нековалентных межмолекулярных взаимодействий $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, что приводит к формированию супрамолекулярной слоистой структуры

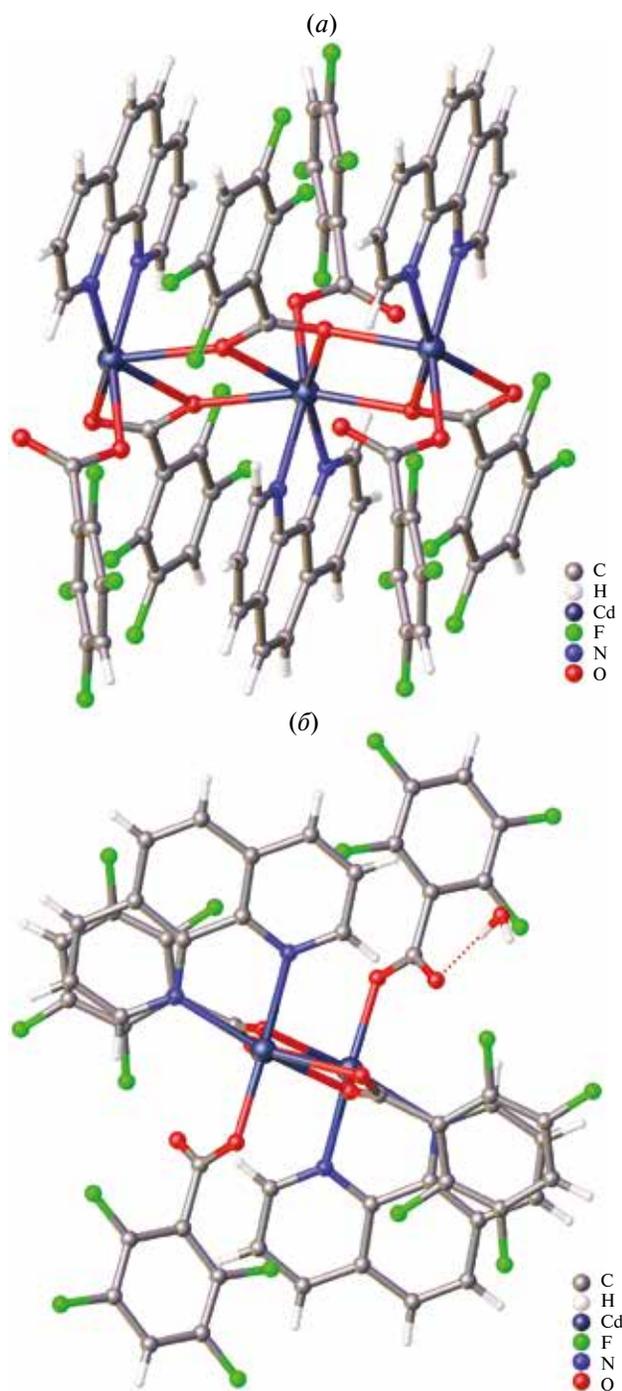


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи комплекса III. Показаны проекции вдоль осей *b* (а) и *a* (б).

(см. табл. 2). Сольватная молекула воды задействована в водородном связывании с атомами водорода 2,3,5,6-тетрафторфенильных заместителей и атомом кислорода η^1 -4Htfb-аниона, не участвующего в координации (см. табл. 2).

При сравнении ранее синтезированного пентафторбензоатного полимера $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$

и 2,3,5,6-тетрафторбензоатного полимера III наблюдается довольно сильное изменение геометрии полимерной цепи. Так, если в случае пентафторбензоатного полимера все анионы Pfb задействованы в формировании полимерной цепи, а каждый ион кадмия связан с соседними ионами металлов четырьмя μ_2 - η^2 : η^1 -Pfb анионами, то в случае полимерной цепи III только половина анионов участвует в формировании полимерной цепи, а каждый ион кадмия связан в полимерную цепь тремя μ_3 - η^2 : η^2 -4Htfb-анионами. Также при переходе от пентафторбензоатного к 2,3,5,6-тетрафторбензоатному полимеру наблюдается сокращение расстояния Cd...Cd (расстояние Cd...Cd составляет 3.925(2) Å для комплекса III и 4.008(1) Å для полимера $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$), а также уменьшение угла Cd—Cd—Cd с 120.90(4) для комплекса III до 136.48(1) для комплекса $[\text{Cd}_2(\text{Pphen})_2(\text{Pfb})_4]_n$. В случае 2,3,5,6-тетрафторбензоатного полимера III по сравнению с соединением $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\text{Pfb})_4]_n$ расположение ароматических лигандов приводит к значительному увеличению площади перекрывания фторбензоатных анионов и молекул Phen и сокращению расстояний между центроидами ароматических лигандов на 0.3 Å до 3.484 Å, что может свидетельствовать о наличии более сильных π ... π -взаимодействий. Похожее строение полимерной цепи мы зафиксировали при замене половины пентафторбензоатных анионов на компактные нитратные в гетероанионном координационном полимере $[\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})(\text{NO}_3)]_n$ [17]. Водородная связь протона сольватной молекулы воды стабилизирует структуру полимерной цепи, в которой половина 2,3,5,6-тетрафторфенильных заместителей выведена в сторону из стопки, в которой чередуются координированные молекулы 1,10-фенантролина и ароматические заместители карбоксилатного аниона. Это, вероятно, создает более выгодные условия для реализации стэкинга арен—перфторарен, что отражается в сокращении расстояний между центроидами ароматических фрагментов и в более сильном их перекрывании по сравнению с пентафторбензоатным полимером $[\text{Cd}(\text{Phen})(\text{Pfb})_2]_n$ [14].

Действие еще одним молекул 1,10-фенантролина на соединение III или использование в синтезе соотношения Cd : Phen = 1 : 2 приводит к образованию моноядерного комплекса $[\text{Cd}(\text{Phen})_2(4\text{Htfb})_2]$ (IV, рис. 6). Аналогичные превращения наблюдались нами и в случае пентафторбензоатов кадмия [14]. Такие “три-

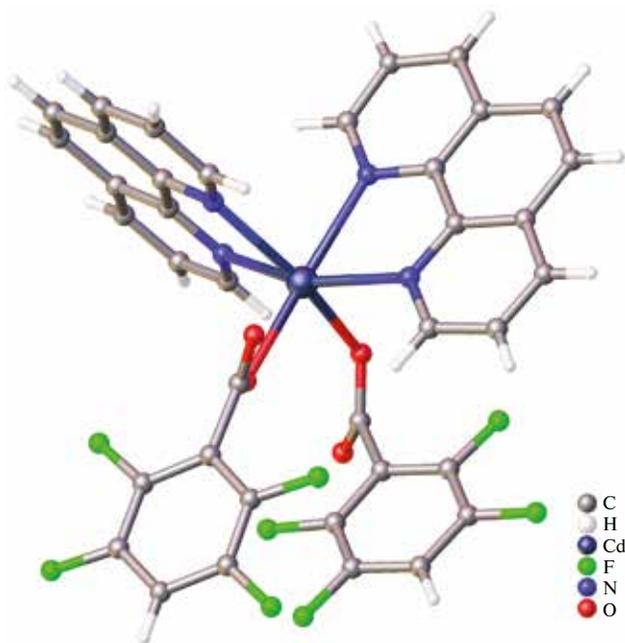


Рис. 6. Строение молекулы IV.

виальные” соединения аналогичного состава и строения образуют ионы Cd^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} и Zn^{II} со многими анионами монокарбоновых кислот [49–54]. В данном случае образование таких соединений демонстрирует относительно небольшую прочность координационных полимеров, которые легко разрушаются стехиометрическим количеством хелатирующего лиганда.

В структуре комплекса IV ион Cd достраивает свое окружение до искаженного октаэдра координацией четырех атомов N двух молекул Phen и двух монодентатно связанных η^1 -4Htfb-анионов (см. рис. 6, CdO_2N_4 , $\text{CShM} = 2.962$). Основные расстояния и углы комплекса IV представлены в табл. 5. Координированные молекулы Phen участвуют в стэкинг-взаимодействиях с двумя ароматическими фрагментами Phen двух соседних молекул комплекса, тогда как анионы 4Htfb не задействованы в формировании $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий (см. табл. 3). Кристаллическая упаковка комплекса дополнительно стабилизирована рядом нековалентных взаимодействий $\text{C} \cdots \text{F}$, $\text{C} \cdots \text{H}$ и $\text{C} \cdots \text{O}$, что приводит к стабилизации супрамолекулярной каркасной структуры (см. табл. 2, 4). Введение в координационное окружение иона кадмия второй молекулы Phen приводит к формированию неблагоприятной геометрии для образования полядных или полимерных структур, что, по-видимому, связано с уменьшением возможности разблокирования

металлоцентра.

Для получения координационных полимеров, имеющих состав $\{\text{Cd}_2(\text{L})_2(\text{OOCR})_4\}_n$ (RCOO^- = анион монокарбоновой кислоты; $\text{L} = 1,10$ -фенантролин или другие хелатирующие N-донорные лиганды), необходимы определенные условия, например отсутствие стерических затруднений, которые могли бы препятствовать сближению и взаимодействию существующих в растворе низкомолекулярных форм. На данный момент описано только четыре примера координационных полимеров кадмия с анионами 2,4-динитробензойной [55], 3-(2-фурил)акриловой [56], 2,4,6-триметилбензойной [57], пентафторбензойной [14] кислот, в которых все карбоксилатные анионы мостиковые и задействованы в формировании полимерной цепочки. В этих полимерных структурах наблюдаются внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия между ароматическими заместителями карбоксилатных анионов и молекулами 1,10-фенантролина. Вероятно, данные нековалентные взаимодействия играют важную роль в формировании и стабилизации полимерных цепочек. Следует подчеркнуть, что, несмотря на участие в мостиковом связывании только половины анионов, соединение III имеет столь же плотное строение, что и пентафторбензоатный полимер.

Неожиданным и требующим объяснения оказалось поведение упомянутых выше 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов кадмия. Вместо координационного полимера наблюдается образование молекулярных комплексов необычного состава и строения. Нетипичность их строения можно проиллюстрировать тем, что среди огромного количества биядерных карбоксилатных комплексов, в состав которых входят 1,10-фенантролин и вода, известно всего несколько таких примеров: $[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\text{OOCR})_4]$ с анионами 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты ($\text{M} = \text{Mn}$ [57], Zn [58], Cd [59]) и 2,4-дигидроксибензоатный комплекс кадмия [7]. Как правило, присоединение молекулы воды к $[\text{M}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-OOCR})_2(\text{OOCR})_2]$ приводит к образованию трехмостиковых комплексов $[\text{M}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-OOCR})_2(\text{OOCR})_2]$ [60–67], а присоединение второй молекулы сопровождается мономеризацией с образованием $[\text{M}(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{OOCR})_2]$ [19, 68–73].

При дальнейшем обсуждении нами использованы данные предыдущей работы, посвя-

ценные анализу строения изомеров биядерных карбоксилатных комплексов кадмия с анионами монокарбоновых кислот и N-донорными гетероциклическими лигандами [74]. В этих системах существует равновесие между биядерными двухмостиковыми комплексами и четырехмостиковыми со структурой “китайского фонарика”. Можно предположить, что образование пентафторбензоатных координационных полимеров или биядерных 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(H_2O)_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ является дальнейшей трансформацией указанных типов биядерных соединений.

Квантовохимические расчеты показали, что для ранее рассмотренных биядерных пивалатных комплексов $[Cd_2L_2(Piv)_4]$ (Piv^- = анион пивалиновой кислоты, L = 2,4-лутидин, 2,3-циклододеценопиридин, 2,2'-дипиридил) и пентафторфенилацетатного (Pfaa) комплекса $[Cd_2(Phen)_2(\mu-Pfaa)_4]$ [74] энергия стабилизации одной формы относительно другой не превышала 10 ккал/моль. При этом строение вещества в кристалле может не совпадать с наиболее выгодным изомером для свободной молекулы.

Похожий результат расчетов получился и для гипотетического димера $[Cd_2(Phen)_2(\mu-Pfb)_4]$ с пентафторбензоатными лигандами, но предсказанная разность энергий оказалась заметно ниже, чем в случае пентафторфенилацетата $[Cd_2(Phen)_2(\mu-Pfaa)_4]$ (табл. 6).

В то же время при использовании в расчетах дисперсионных поправок D3BJ 2,3,4,5-тетрафторбензоатный [14] и известный [39] 2,4,5-трифторбензоатный (3,6-Htfb) комплексы демонстрируют хоть и незначительную, но большую устойчивость изомеров с двумя мостиковыми лигандами, причем 2,4,5-трифторбензоатный комплекс именно в такой форме был выделен и структурно охарактеризован. Таким образом, на основании приведенных результатов расчетов можно сделать вывод о том, что расчеты с

использованием дисперсионных поправок, моделирующих эффекты упаковки, указывают на смещение равновесия между двумя изомерами при изменении количества атомов фтора в лигандах, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Хотя мы не можем детально описать механизм формирования конечных соединений, структуры которых были установлены экспериментально, можно предположить, что конформационно подвижные двухмостиковые молекулы с анионами 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты “сплющиваются” под действием внутримолекулярных стэкинг-взаимодействий, а разблокированные в результате этого металлоцентры достраиваются молекулами воды. В итоге двухмостиковые комплексы $[Cd_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ выводятся из равновесия с четырехмостиковой формой, а образование акватированных форм $[Cd_2(H_2O)_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ и $[Cd_2(H_2O)_2(Quin)_2(6Htfb)_4]$ становится количественным. Интересно, что подобные “сплющенные” молекулы в определенных условиях могут быть устойчивы. Такое строение имеют комплексы меди $[Cu_2(Phen)_2(OOCR)_4]$ (OOCR = пентафторбензоат, 2-нитробензоат и 3,5-динитробензоат) [35, 75, 76]. Ничем не экранированный ион металла оказывается координационно насыщенным из-за тетрагонально-пирамидального окружения.

Уменьшение количества фторных заместителей до трех уже не обеспечивает, по-видимому, необходимой энергии внутримолекулярных нековалентных взаимодействий для “сплющивания” структуры, и двухмостиковая молекула $[Cd_2(Phen)_2(3,6-Htfb)_4]$ имеет обычное строение, обеспечивающее экранирование металлоцентров лигандами.

Следует обратить внимание на проблему корректного воспроизведения геометрии 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса различными приближениями (рис. 7). Наиболее близкие к

Таблица 6. Разница энергий, ккал/моль, между изомерами комплексов кадмия (“китайский фонарик” и два мостиковых лиганда), вычисленные методом DFT в базе Def2-TZVP

RCOO ⁻	B3LYP	CAM-B3LYP	B3LYP + D3BJ	CAM-B3LYP + D3BJ
Пентафторфенилацетат	6.5	9.8	9.4	5.8
Пентафторбензоат	5.3	7.6	3.8	2.0
2,3,4,5-тетрафторбензоат	6.1	7.7	-3.3	-1.1
2,4,5-трифторбензоат	5.2	10.7	-3.2	-1.2

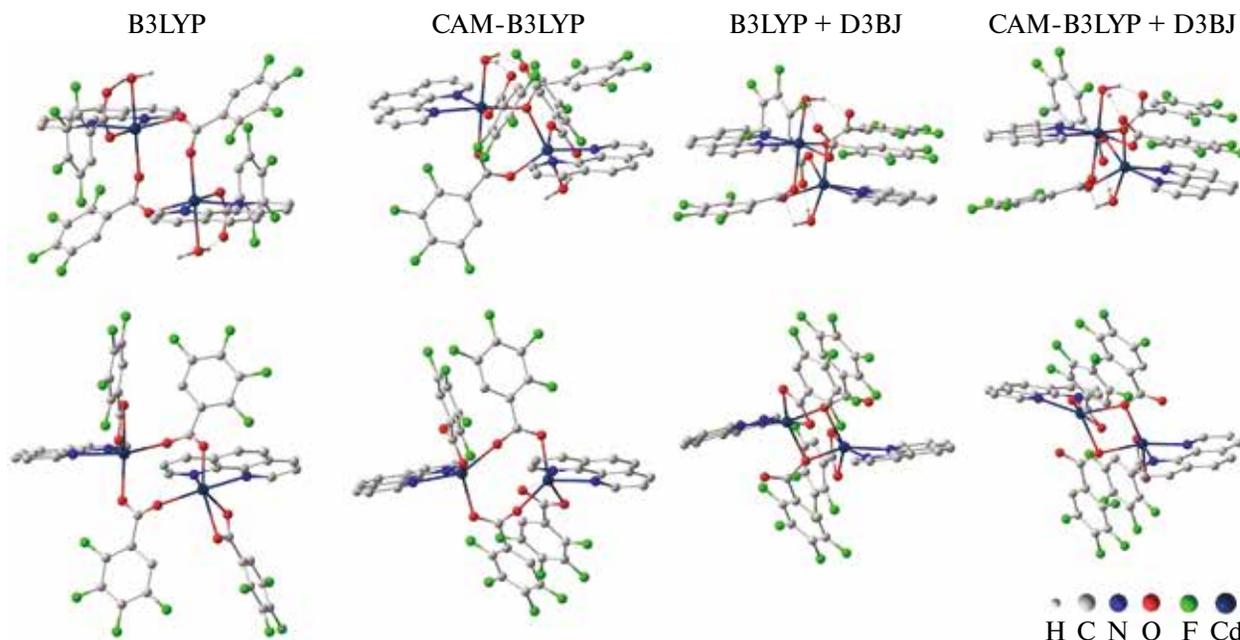


Рис. 7. Пространственное строение димерного 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином и его бис-аквакомплекса по данным DFT-расчетов в различных приближениях. Атомы водорода показаны только в молекулах воды.

данным рентгеноструктурного эксперимента результаты получены посредством использования комбинации функционала CAM-B3LYP с включением дисперсионных поправок Grimme D3BJ и триплетно-расщепленного базиса Def2-TZVP. Как можно заметить, неучет близко- и дальнедействующих дисперсионных взаимодействий также приводит к структурам с координированными молекулами воды, в то же время одновременное включение поправок D3BJ и использование CAM-B3LYP приводит к резкому сжатию (упрочнению) комплекса в результате формирования молекулами воды дополнительных водородных связей. Вероятно, наблюдаемая геометрия комплекса в значительной степени формируется при взаимодействии с молекулами растворителя.

В нижней части рис. 7 показано возможное строение этого комплекса после удаления молекул воды. Здесь дисперсионные поправки также играют существенную роль, их неучет приводит к изменению положения фторированных фенильных групп. В этом случае одновременное включение поправок D3BJ и CAM также приводит к резкому сжатию комплекса. Атом кадмия в таком комплексе будет координационно ненасыщен и доступен для дополнительной координации, т.е. получится биядерный комплекс, имеющий строение вышеупомянутого фрагмента. Подобная

структура может быть стабилизирована только будучи изолированной. При наличии донорных молекул, например воды в растворителе, будет происходить образование $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(6\text{Htfb})_4]$ или $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Quin})_2(6\text{Htfb})_4]$, накопление их в растворе и кристаллизация. Таким образом, объяснение причин образования этих 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов получается достаточно простым и соответствует данным расчетов и эксперимента.

На рис. 8 показаны некоторые геометрические характеристики биядерных комплексов по данным квантово-химических расчетов. Это комплекс $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2]$ и гипотетические молекулы пентафторбензоатного комплекса со структурой “китайского фонарика” $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-Pfb})_4]$, а также биядерный двухмостиковый 2,3,4,5-тетрафторбензоатный комплекс – $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$. Хотя существование биядерного комплекса кадмия $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-}6\text{Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$ с разблокированными металлоцентрами в реальных системах практически исключено, однако можно допустить, что в случае создания каких-то стерических затруднений, например за счет заместителей в положениях 2 и 9 у молекулы 1,10-фенантролина, подобная молекула может быть стабилизирована. Существование условий, в которых мож-

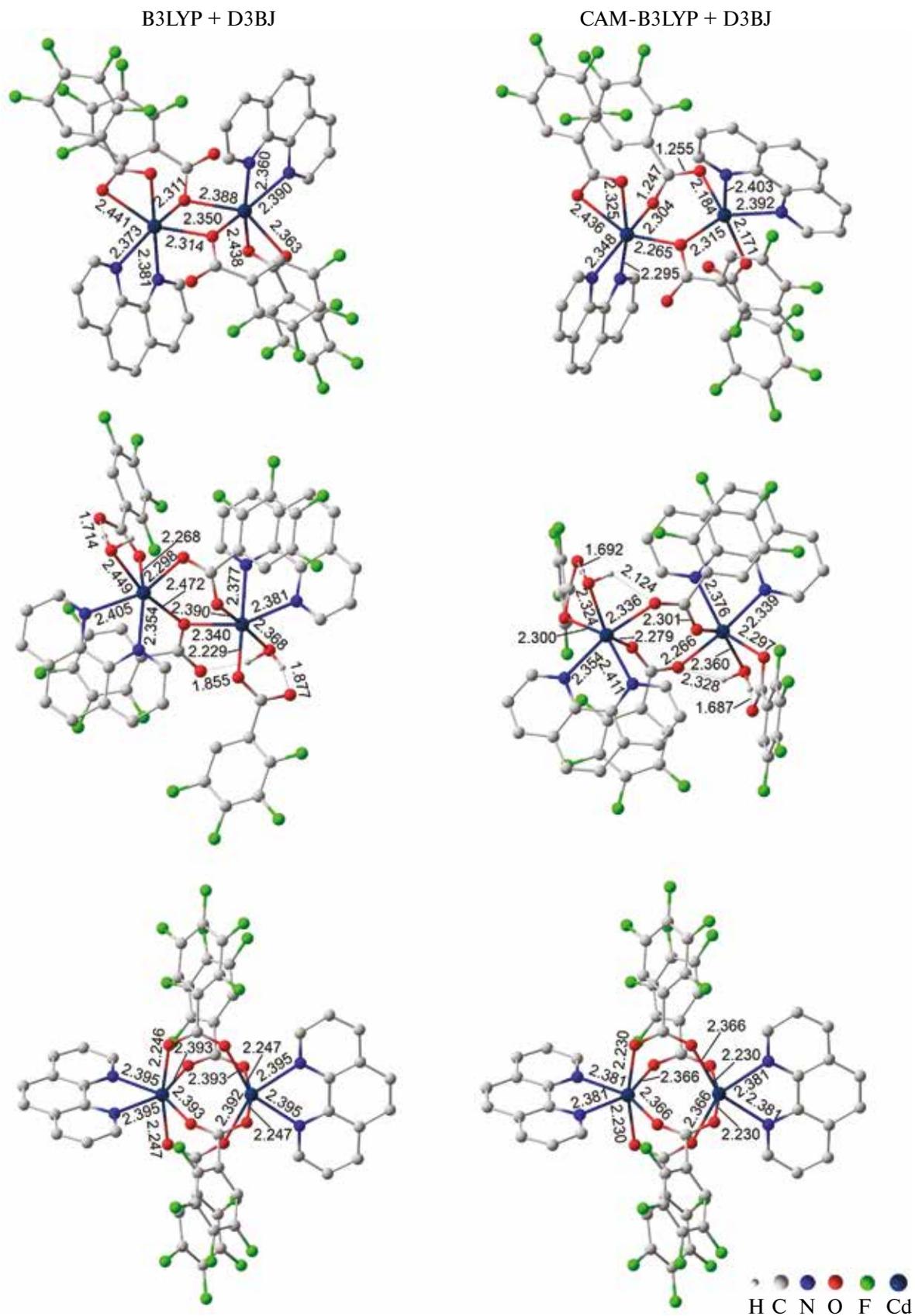


Рис. 8. Некоторые длины связей в комплексах кадмия по данным квантово-химических расчетов: $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-6Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$ (a), $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-6Htfb})_2(6\text{Htfb})_2]$ (б), $[\text{Cd}_2(\text{Phen})_2(\mu\text{-Pfb})_4]$ (в).

но будет выделить комплекс со структурой “китайского фонарика”, вполне можно допустить. В пользу этого в какой-то степени свидетельствует получение нами молекулярного комплекса $[Cd_2Tb_2(Phen)_2(Pfb)_{10}]$ и координационного полимера $\{Cd_2Tb_2(Phen)_2(Pfb)_{10}\}_n$ на основе такого же по составу фрагмента [16].

В приближениях V3LYP/Def2-TZVP + D3BJ и SAM-V3LYP/Def2-TZVP + D3BJ для гипотетического безводного 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса $[Cd_2(Phen)_2(6Htfb)_4]$ более выгодна двухмостиковая структура, для которой можно ожидать конформационного превращения, приводящего к “сплюсненному” строению. Чтобы установить возможность такого процесса в реальном реакционном растворе, как было показано выше, мы осуществили синтез 2,3,4,5-тетрафторбензоатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином в обезвоженном ацетонитриле и получили линейный трехъядерный комплекс $[Cd_3(Phen)_2(6Htfb)_6]$ (II). На первый взгляд, этот экспериментальный результат никак не соотносится с выводом о том, что более выгодной оказывается двухмостиковая структура. Однако следует учитывать, что расчетами охарактеризована изолированная молекула. При возникновении неизолированных молекул в такой конформации металлоцентры будут достраивать свое координационное окружение за счет взаимодействия с какими-либо донорными молекулами, не исключая взаимодействия между собой. Вероятно, именно это и приводит к наблюдаемому результату.

Несколько сложнее объяснить формирование ранее полученного нами пентафторбензоатного координационного полимера $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_{4n}]_n$. Как было уже указано выше, в случае гипотетического пентафторбензоатного комплекса $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4]$, независимо от используемого приближения, термодинамически более выгодной оказывается четырехмостиковая структура “китайского фонарика”, однако данные рентгеноструктурного анализа показали, что соединение является координационным полимером на основе двухмостиковых фрагментов $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4]_n$ [14]. Вероятно, образование двухмостикового изомера, его “сплющивание” с формированием полимерной цепи происходит на стадии формирования твердой фазы. С чем-то подобным мы столкнулись при проведении квантовохимических расчетов для биядерных пивалатов кадмия [74]. Данные показали, что при примерно таких же, как в случае обсужда-

емого пентафторбензоата, значениях энергии дестабилизации двухмостиковых структур относительно четырехмостиковых в кристалле мы наблюдаем кристаллизацию двухмостиковых пивалатов кадмия даже с 2,4-лутидином и фенантридином, которые используются в химии карбоксилатов как “классические” α -замещенные пиридины для получения четырехмостиковых комплексов со структурой “китайского фонарика”. Подобный переход четырехмостикового изомера в двухмостиковый можно допустить и при кристаллизации координационного полимера $[Cd_2(Phen)_2(Pfb)_4]_n$.

Таким образом, если в рассматриваемых системах в равновесии в растворе находятся двухмостиковый и четырехмостиковый изомеры биядерных комплексов, то смещение равновесия в сторону двухмостиковой формы может приводить к образованию и последующей кристаллизации известных “тривиальных” соединений с экранированным металлоостовом. В качестве подобных примеров мы указывали выше трифторбензоат, монофторбензоат и бензоат [19].

Смещение равновесия в сторону четырехмостиковых комплексов со структурой “китайского фонарика” при небольшой энергии стабилизации относительно двухмостикового изомера может приводить также к кристаллизации двухмостикового изомера, как это наблюдалось в случае пивалатных комплексов кадмия с 2,4-лутидином и фенантридином [30]. Однако при большей выгоды “сплюснутой” конформации двухмостикового комплекса можно ожидать при кристаллизации молекул-интермедиатов, которые будут собираться в полимерную цепь. Такой тип превращений можно предположить для пентафторбензоатов. При увеличении энергии стабилизации четырехмостикового изомера будет наблюдаться кристаллизация в форме этого изомера, как это наблюдается в случае пивалатного комплекса кадмия с 2,3-циклододеценопиридином [77] или пентафторфенилацетатного комплекса кадмия с 1,10-фенантролином [14].

Следует подчеркнуть условность объяснения, при котором мы говорим о формировании “сплюсненных” биядерных фрагментов в рассматриваемых процессах. В случае кристаллизации координационных полимеров это, скорее, соответствует только тому, что относительно устойчивое в растворе соединение перестраивает свою геометрию при формировании твердой фазы.

Если такое превращение происходит в растворе, то речь, по-видимому, должна идти о формировании какого-то интермедиата, способного к присоединению молекул воды или другого растворителя.

Различное строение пентафторбензоатного и 2,3,5,6-тетрафторбензоатного полимеров показывает, насколько чувствительны к любым изменениям рассматриваемые системы, стабилизированные множественными слабыми нековалентными взаимодействиями. Так, включение в систему нековалентных взаимодействий сольватных молекул воды привело к формированию иной по сравнению с пентафторбензоатом структуры. Легкость разрушения координационных полимеров стехиометрическим количеством хелатирующего лиганда также показывает небольшую величину энергий стабилизации рассмотренных координационных полимеров.

Мы попытались дать объяснение тому, почему в одних случаях стэкинг-взаимодействия типа арен-перфторарен приводят к формированию имеющих специфичное строение соединений, которые в одних случаях являются координационными полимерами, а в других – молекулярными комплексами. По-видимому, именно существование в растворе достаточно устойчивого соединения с экранированным лигандами металлоостовом, как в случае четырехмостикового комплекса со структурой “китайского фонарика”, является необходимым условием для самосборки полимеров, а формирование таких фрагментов происходит на стадии образования кристаллической фазы. Формирование в растворе конформационно подвижных структур, способных принимать сплюснутую конформацию, будет приводить, как для 2,3,4,5-тетрафторбензоатов, к координации дополнительных молекул и стабилизации биядерных комплексов. Таким образом, в случае проявления структурообразующих эффектов стэкинг-взаимодействий координированных анионов фторпроизводных бензойной кислоты и молекул 1,10-фенантролина вместо “тривиального” равновесия между двумостиковой и четырехмостиковой формой биядерных комплексов могут наблюдаться более глубокие превращения карбоксилатных комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, РФА, ИК-спектроскопия и элементный

анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Комплексы I, III получены и исследованы в рамках гранта Президента Российской Федерации МК-94.2022.1.3, комплекс II, IV – государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saxena P., Thirupathi N. // *Polyhedron*. 2015. V. 98. № 1. P. 238.
2. Pryma O.V., Petrusenko S.R., Kokozay V.N. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2003. V. 6. № 7. P. 896.
3. Zhao Q.-H., Ma Y.-P., Wang Q.-H., Fang R.-B. // *Chin. J. Struct. Chem.* 2002. V. 21. P. 513.
4. Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Gogoleva N.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. № 5. P. 830 (Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Гоголева Н.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. Т. 70. № 5. С. 830).
5. Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 508.
6. Yang Y.-Q., Li C.-H., Li W., Kuang Y.-F. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 25. P. 1120.
7. Nie J.-J., Pan T.-T., Su J.-R., Xu D.-J. // *Acta Crystallogr. E*. 2010. V. 66. P. m760.
8. Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Evstifeev I.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 181 (Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Евстифеев И.С. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. V. 65. № 1. P. 171).
9. Li W., Li C.-H., Yang Y.-Q., Li Y.-L. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 26. P. 166.
10. Кузнецова Г.Н., Ямбулатов Д.С., Кускин М.А. и др. // *Коорд. химия*. 2020. V. 46. № 8. P. 493 (Kuznetsova G.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 553). <https://doi.org/10.1134/S1070328420080047>
11. Itoh T., Kondo M., Kanaike M., Masaoka S. // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. P. 6122.
12. Cockcroft J.K., Rosu-Finsen A., Fitch A.N., Williams J.H. // *CrystEngComm*. 2018. V. 20. P. 6677.
13. Lee G.Y., Hu E., Rheingold A.L., Houk K.N., Sletten E.M. // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. P. 8425.
14. Шмелев М.А., Кузнецова Г.Н., Долгушин Ф.М. и др. // *Коорд. химия*. 2021. Т. 47. № 2. С. 92 (Shmelev M.A., Kuznetsova G.N., Dolgushin F.M. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. P. 127). <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
15. Shmelev M.A., Voronina J.K., Evtukhin M.A. et al. // *Inorganics*. 2022. V. 10. P. 194.

16. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K. et al. // *Materials*. 2020. V. 13. № 24. P. 5689.
17. Voronina J.K., Yambulatov D.S., Chistyakov A.S. et al. // *Crystals*. 2023. V. 13. P. 678.
18. Li J.-X., Du Z.-X. // *J. Cluster Sci.* 2020. V. 31. P. 507.
19. Wu W.P., Wang J., Lu L., Xie B., Wu Y., Kumar A. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2016. V. 42. P. 71.
20. Corradi A.B., Menabue L., Saladini M., Sola M., Battaglia L.P. // *Dalton Trans.* 1992. P. 2623.
21. Nikolaevskii S.A., Evstifeev I.S., Kiskin M.A. et al. // *Polyhedron*. 2018. V. 152. P. 61.
22. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Долгушин Ф.М. и др. // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 7. С. 437 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Dolgushin F.M. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 7. P. 493).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
23. Yang Y.-Q., Li C.-H., Li W., Kuang Y.-F. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 26. P. 1890.
24. Zha M.-Q., Li X., Bing Y. // *Acta Crystallogr. E*. 2010. V. 67. P. m8.
25. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
26. Sheldrick G.M. // *SADABS*. Madison (WI, USA): BrukerAXSInc., 1997.
27. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
29. Casanova D., Llunell M., Alemany P., Alvarez S. // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. P. 1479.
30. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // *Gaussian 16*. Revision A. 03, Wallingford: Gaussian, 2016.
31. Kohn W., Sham L.J. // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 140. P. 1133.
32. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
33. Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikova A.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65. P. 2812.
34. Николаевский С.А., Кискин М.А., Стариков А.Г. и др. // *Коорд. химия*. 2019. Т. 45. № 4. С. 219 (Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Starikov A.G. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2019. V. 45. № 4. P. 273).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
35. Гоголева Н.В., Шмелев М.А., Кискин М.А. и др. // *Коорд. химия*. 2021. Т. 47. № 4. С. 226 (Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Kiskin M.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 4. P. 261).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421040035>
36. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.L. // *J. Comp. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
37. Yanai T., Tew D., Handy N. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 51.
38. Chemcraft – Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. Version 1.8. Build 682. <https://www.chemcraftprog.com>
39. Ge C.-H., Zhang R., Fan P., Zhang X.-D. et al. // *Chin. Chem. Lett.* 2013. V. 24. P. 73.
40. Lou Q.-Z. // *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 2007. V. 222. P. 105.
41. Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Кузнецова Г.Н. и др. // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 8. С. 497 (Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Kuznetsova G.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 8. P. 557).
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2008006X>
42. Dankhar S.S., Nagaraja C.M. // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 290. P. 121560.
43. Wang X.L., Zhang J.X., Liu G.C. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2010. V. 36. P. 662.
44. Bu X.-H., Tong M.-L., Li J.-R. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* 2005. V. 7. P. 411.
45. Clegg W., Little I.R., Straughan B.P. // *Inorg. Chem.* 1988. V. 27. P. 1916.
46. Clegg W., Harbron D.R., Straughan B.P. // *Acta Crystallogr. C*. 1991. V. 47. P. 267.
47. Escobedo-Martinez C., Lozada M.C., Gnecco D. // *J. Chem. Cryst.* 2012. V. 42. P. 794.
48. Pramanik A., Fronczek F.R., Venkatraman R., Hossain M.A. // *Acta Crystallogr. E*. 2013. V. 69. P. m643.
49. Necefoglu H., Clegg W., Scott A.J. // *Acta Crystallogr. E*. 2002. V. 58. P. m123.
50. Jin Z.-N., Zhang B.-S. // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* 2018. V. 233. P. 179.
51. Carballo R., Covelo B., Fernandez-Hermida N. et al. // *J. Chem. Cryst.* 2011. V. 41. P. 1949.
52. Tunsrichon S., Sukpattanacharoen C., Escudero D. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 6176.
53. Carballo R., Covelo B., Garcia-Martinez E. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2004. V. 18. P. 201.
54. Sen S., Saha M.K., Kundu P. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 1999. V. 288. P. 118.
55. Roy S., Bauza A., Frontera A. et al. // *CrystEngComm*. 2015. V. 17. P. 3912.
56. Bai H., Gao H., Hu M. // *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 997. P. 140.
57. Li W., Li C.-H., Yang Y.-Q., Li D.-P. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 24. P. 2060.
58. Li W., Li C.-H., Yang Y.-Q. et al. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 23. P. 2013.
59. Li W.-W., Bing Y., Zha M.-Q. et al. // *Acta Crystallogr. E*. 2011. V. 67. P. m1464.
60. Bing Y., Li X., Zha M.-Q., Wang D.-J. // *Nano-Met. Chem.* 2011. V. 41. P. 798.
61. Zha M.-Q., Li X., Bing Y. // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. P. 473.
62. Pruchnik F.P., Dawid U., Kochel A. // *Polyhedron*. 2006. V. 25. P. 3647.
63. Liu C.-S., Sanudo E.C., Yan L.-F. et al. // *Transition Met. Chem.* 2009. V. 34. P. 51.
64. Song W.-D., Yan J.-B., Hao X.-M. // *Acta Crystallogr. E*. 2008. V. 64. P. m919.
65. Liu G.-C., Qu Y., Wang X.-L., Zhang J.-W. et al. //

- Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 1696.
66. Feng S. // Acta Crystallogr. E. 2008. V. 64. P. m817.
67. Uvarova M.A., Kushan E.V., Andreev M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1314.
68. Gomez V., Corbella M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. P. 4471.
69. Kruszynski R., Malinowska A., Czakis-Sulikowska D., Lamparska A. // J. Coord. Chem. 2009. V. 62. P. 911.
70. Shao C.-Y., Song S., Song M. et al. // Chin. Chem. Res. 2011. V. 22. P. 29.
71. Deng Z.-P., Gao S., Huo L.-H., Zhao H. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m2694.
72. Li W., Li C.-h., Yang Y.-Q. et al. // Chin. J. Inorg. Chem. 2008. V. 24. P. 1360.
73. Yang Y.-Q., Li C.-H., Li W. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2006. V. 25. P. 1409.
74. Tabrizi L., McArdle P., Ektefan M., Chiniforoshan H. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 439. P. 138.
75. Ge C., Zhang X., Yin J., Zhang R. // Chin. J. Chem. 2010. V. 28. P. 2083.
76. Torres J.F., Bello-Vieda N.J., Macias M.A et al. // Acta Crystallogr. B. 2020. V. 76. P. 166.
77. Baur A., Bustin K.A., Aguilera E. et al. // Org. Chem. Front. 2017. V. 4. P. 519.
78. Gogoleva N.V., Shmelev M.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. P. 1198. (Гоголева Н.В., Шме-

лев М.А., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. ХИМ. 2016. Т. 5. С. 1198).

Effect of Substituents in the Pentafluorobenzoate and 2,3,4,5- and 2,3,5,6-Tetrafluorobenzoate Anions on the Structure of Cadmium Complexes

M. A. Shmelev¹, G. A. Razgonyaeva¹, D. S. Yambulatov¹, A. G. Starikov²,
A. A. Sidorov^{1, *}, and I. L. Eremenko¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Research Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

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

New cadmium 2,3,4,5-tetrafluorobenzoate (6HTfb) and 2,3,5,6-tetrafluorobenzoate (4Htfb) complexes, [Cd(6HTfb)(H₂O)₃]_n(6HTfb)·2nH₂O (I), [Cd₂(Phen)₂(6HTfb)₆] (II, Phen = 1,10-phenanthroline), [Cd₂(Phen)₂(4Htfb)₄]_n·2nH₂O (III), and [Cd(Phen)₂(4Htfb)₂] (IV), were synthesized. Analysis of the obtained results and published data demonstrated that a decrease in the number of fluorine substituents is unfavorable for the formation of coordination polymers comprising stacked alternating fluorinated and nonfluorinated aromatic moieties. In the case of 2,4,5-trifluorobenzoate complex, a typical trival structure of the binuclear cadmium complex with ligand-shielded metal core is formed. The synthesis of 2,3,4,5- and 2,3,5,6-tetrafluorobenzoate complexes produced an intermediate situation and demonstrated that the structure of complex formation products is affected by not only the number, but also the positions of fluorine substituents. Using quantum chemical calculations, it was shown that the formation of coordination polymers requires a molecular precursor with a Chinese lantern structure stable in solutions, while the formation of unusual flattened binuclear complexes with additionally coordinated water molecules requires doubly bridged binuclear complexes able to switch to a conformation with exposed coordinatively unsaturated metal centers.

Keywords: cadmium, tetrafluorobenzoates, pentafluorobenzoates, coordination polymers, non-covalent interactions, quantum chemical calculations

REFERENCES

- Saxena, P. and Thirupathi, N., Polyhedron, 2015, vol. 98, no. 1, p. 238.
- Pryma, O.V., Petrusenko, S.R., Kokozay, V.N., et al., Inorg. Chem. Commun., 2003, vol. 6, no. 7, p. 896.
- Zhao, Q.-H., Ma, Y.-P., Wang, Q.-H., and Fang, R.-B., Chin. J. Struct. Chem., 2002, vol. 21, p. 513.
- Shmelev, M.A., Kuznetsova, G.N., Gogoleva, N.V., et al., Russ. Chem. Bull., 2021, vol. 70, no. 5, p. 830.
- Shmelev, M.A., Chistyakov, A.S., Razgonyaeva, G.A., et al., Crystals, 2022, vol. 12, p. 508.
- Yang, Y.-Q., Li, C.-H., Li, W., and Kuang, Y.-F., Chin. J. Inorg. Chem., 2009, vol. 25, p. 1120.
- Nie, J.-J., Pan, T.-T., Su, J.-R., and Xu, D.-J., Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2010, vol. 66, p. m760.
- Gogoleva, N.V., Shmelev, M.A., Evstifeev, I.S., et al., Russ. Chem. Bull., 2016, vol. 65, p. 181.
- Li, W., Li, C.-H., Yang, Y.-Q., and Li, Y.-L., Chin. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 26, p. 166.
- Kuznetsova, G.N., Yambulatov, D.S., Kiskin, M.A., et al., Russ. J. Coord. Chem., 2020, vol. 46, p. 553. <https://doi.org/10.1134/S1070328420080047>
- Itoh, T., Kondo, M., Kanaïke, M., and Masaoka, S., CrystEngComm, 2013, vol. 15, p. 6122.
- Cockcroft, J.K., Rosu-Finsen, A., Fitch, A.N., and Williams, J.H., CrystEngComm, 2018, vol. 20, p. 6677.

13. Lee, G.Y., Hu, E., Rheingold, A.L., Houk, K.N., and Sletten, E.M., *Org. Chem.*, 2021, vol. 86, p. 8425.
14. Shmelev, M.A., Kuznetsova, G.N., Dolgushin, F.M., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, vol. 47, p. 127. <https://doi.org/10.1134/S1070328421020068>
15. Shmelev, M.A., Voronina, J.K., Evtyukhin, M.A., et al., *Inorganics*, 2022, vol. 10, p. 194.
16. Shmelev, M.A., Kiskin, M.A., Voronina, J.K., et al., *Materials*, 2020, vol. 13, no. 24, p. 5689.
17. Voronina, J.K., Yambulatov, D.S., Chistyakov, A.S., et al., *Crystals*, 2023, vol. 13, p. 678.
18. Li, J.-X. and Du, Z.-X., *J. Cluster Sci.*, 2020, vol. 31, p. 507.
19. Wu, W.P., Wang, J., Lu, L., Xie, B., Wu, Y., and Kumar, A., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2016, vol. 42, p. 71.
20. Corradi, A.B., Menabue, L., Saladini, M., Sola, M., and Battaglia, L.P., *Dalton Trans.*, 1992, p. 2623.
21. Nikolaevskii, S.A., Evstifeev, I.S., and Kiskin, M.A., et al., *Polyhedron*, 2018, vol. 152, p. 61.
22. Shmelev, M.A., Gogoleva, N.V., Dolgushin, F.M., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 7, p. 493. <https://doi.org/10.1134/S1070328420070076>
23. Yang, Y.-Q., Li, C.-H., Li, W., and Kuang, Y.-F., *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 26, p. 1890.
24. Zha, M.-Q., Li, X., and Bing, Y., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2010, vol. 67, p. m8.
25. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0, Madison: Bruker AXS Inc., 1997.
26. Sheldrick, G.M., SADABS, Madison: Bruker AXS Inc., 1997.
27. Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, vol. 71, p. 3.
28. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., and Puschmann, H., *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, p. 339.
29. Casanova, D., Llundell, M., Alemany, P., and Alvarez, S., *Chem.-Eur. J.*, 2005, vol. 11, p. 1479.
30. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., et al., *Gaussian 16. Revision A. 03*, Wallingford: Gaussian, 2016.
31. Kohn, W. and Sham, L.J., *Phys. Rev. A*, 1965, vol. 140, p. 1133.
32. Becke, A.D., *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 5648.
33. Nikolaevskii, S.A., Kiskin, M.A., Starikova, A.A., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, p. 2812.
34. Nikolaevskii, S.A., Kiskin, M.A., Starikov, A.G., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2019, vol. 45, no. 4, p. 273. <https://doi.org/10.1134/S1070328419040067>
35. Gogoleva, N.V., Shmelev, M.A., Kiskin, M.A., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2021, vol. 47, no. 4, p. 261. <https://doi.org/10.1134/S1070328421040035>
36. Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L.L., *J. Comput. Chem.*, 2011, vol. 32, p. 1456.
37. Yanai, T., Tew, D., and Handy, N., *Chem. Phys. Lett.*, 2004, vol. 393, p. 51.
38. Chemcraft—Graphical Software for Visualization of Quantum Chemistry Computations. Version 1.8. Build 682, <https://www.chemcraftprog.com>.
39. Ge, C.-H., Zhang, R., Fan, P., Zhang, X.-D., et al., *Chin. Chem. Lett.*, 2013, vol. 24, p. 73.
40. Lou, Q.-Z., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2007, vol. 222, p. 105.
41. Shmelev, M.A., Gogoleva, N.V., Kuznetsova, G.N., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2020, vol. 46, no. 8, p. 557. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2008006X>
42. Dankhar, S.S. and Nagaraja, C.M., *J. Solid State Chem.*, 2020, vol. 290, p. 121560.
43. Wang, X.L., Zhang, J.X., Liu, G.C., et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, 2010, vol. 36, p. 662.
44. Bu, X.-H., Tong, M.-L., Li, J.-R., et al., *Cryst. Eng. Comm.*, 2005, vol. 7, p. 411.
45. Clegg, W., Little, I.R., and Straughan, B.P., *Inorg. Chem.*, 1988, vol. 27, p. 1916.
46. Clegg, W., Harbron, D.R., and Straughan, B.P., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1991, vol. 47, p. 267.
47. Escobedo-Martinez, C., Lozada, M.C., and Gnecco, D., *J. Chem. Cryst.*, 2012, vol. 42, p. 794.
48. Pramanik, A., Fronczek, F.R., Venkatraman, R., and Hossain, M.A., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2013, vol. 69, p. m643.
49. Necefoglu, H., Clegg, W., and Scott, A.J., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2002, vol. 58, p. m123.
50. Jin, Z.-N. and Zhang, B.-S., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2018, vol. 233, p. 179.
51. Carballo, R., Covelo, B., Fernandez-Hermida, N., et al., *J. Chem. Cryst.*, 2011, vol. 41, p. 1949.
52. Tunsrichon, S., Sukpattanacharoen, C., Escudero, D., et al., *Inorg. Chem.*, 2020, vol. 59, p. 6176.
53. Carballo, R., Covelo, B., Garcia-Martinez, E., et al., *Appl. Organomet. Chem.*, 2004, vol. 18, p. 201.
54. Sen, S., Saha, M.K., Kundu, P., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 1999, vol. 288, p. 118.
55. Roy, S., Bauza, A., Frontera, A., et al., *CrystEngComm*, 2015, vol. 17, p. 3912.
56. Bai, H., Gao, H., and Hu, M., *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 997, p. 140.
57. Li, W., Li, C.-H., Yang, Y.-Q., and Li, D.-P., *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 24, p. 2060.
58. Li, W., Li, C.-H., Yang, Y.-Q., et al., *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 23, p. 2013.
59. Li, W.-W., Bing, Y., Zha, M.-Q., et al., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2011, vol. 67, p. m1464.
60. Bing, Y., Li, X., Zha, M.-Q., and Wang, D.-J., *Nano-Met. Chem.*, 2011, vol. 41, p. 798.
61. Zha, M.-Q., Li, X., and Bing, Y., *J. Coord. Chem.*, 2011, vol. 64, p. 473.
62. Pruchnik, F.P., Dawid, U., and Kochel, A., *Polyhedron*,

- 2006, vol. 25, p. 3647.
63. Liu, C.-S., Sanudo, E.C., Yan, L.-F., *et al.*, *Transition Met. Chem.*, 2009, vol. 34, p. 51.
64. Song, W.-D., Yan, J.-B., and Hao, X.-M., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, p. m919.
65. Liu, G.-C., Qu, Y., Wang, X.-L., Zhang, J.-W., *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, vol. 640, p. 1696.
66. Feng, S., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, vol. 64, p. m817.
67. Uvarova, M.A., Kushan, E.V., Andreev, M.V., *et al.*, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, p. 1314.
68. Gomez, V. and Corbella, M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, p. 4471.
69. Kruszynski, R., Malinowska, A., Czakis-Sulikowska, D., and Lamparska, A., *J. Coord. Chem.*, 2009, vol. 62, p. 911.
70. Shao, C.-Y., Song, S., Song, M., *et al.*, *Chin. Chem. Res.*, 2011, vol. 22, p. 29.
71. Deng, Z.-P., Gao, S., Huo, L.-H., and Zhao, H., *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2007, vol. 63, p. m2694.
72. Li Zuo, Li Zuohong, Yang Yingqun, Chen Zhimin, and Wang Ying, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 24, p. 1360.
73. Yang, Y.-Q., Li, C.-H., Li, W., *et al.*, *Chin. J. Struct. Chem.*, 2006, vol. 25, p. 1409.
74. Tabrizi, L., McArdle, P., Ektefan, M., and Chini-foroshan, H., *Inorg. Chim. Acta*, 2016, vol. 439, p. 138.
75. Ge, C., Zhang, X., Yin, J., and Zhang, R., *Chin. J. Chem.*, 2010, vol. 28, p. 2083.
76. Torres, J.F., Bello-Vieda, N.J., Macias, M.A., *et al.*, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2020, vol. 76, p. 166.
77. Baur, A., Bustin, K.A., Aguilera, E., *et al.*, *Org. Chem. Front.*, 2017, vol. 4, p. 519.
78. Gogoleva, N.V., Shmelev, M.A., Kiskin, M.A., *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, vol. 65, p. 1198.