

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

541.49:548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

© 2010 Л.А. Глинская\*, Т.Г. Леонова, Р.Ф. Клевцова, С.В. Ларионов

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 10 июня 2009 г.

Получено соединение состава  $\text{Nd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I). Выращены монокристаллы и проведено рентгеноструктурное исследование соединения  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II). Кристаллы триклинные:  $a = 7,693(2)$ ,  $b = 9,394(2)$ ,  $c = 18,203(4)$  Å,  $\alpha = 81,91(3)$ ,  $\beta = 84,41(3)$ ,  $\gamma = 88,97(3)^\circ$ ,  $Z = 1$ ,  $d_x = 2,223$  г/см<sup>3</sup>. Структура образована из симметричных молекул биядерного комплекса  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$  и молекул кристаллизационной воды. Лиганды  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$  являются монодентатными и тридентатными мостико-хелатообразующими, что приводит к замыканию двух четырехчленных хелатных циклов  $\text{NdO}_2\text{C}$  и четырехчленного металлоцикла  $\text{Nd}_2\text{O}_2$ . Полиэдр  $\text{NdO}_9$  — искаженная одношапочная тетрагональная антипризма.

**Ключевые слова:** неодим(III), биядерный комплекс, кристаллическая и молекулярная структура, пентафторбензоат-ионы.

Синтез комплексов лантаноидов (Ln) с органическими лигандами, обладающих люминесцентными свойствами, относится к актуальным направлениям координационной химии [1, 2]. Известно, что введение атомов F в состав органического лиганда приводит к усилению люминесценции [3–6]. В связи с этим перспективно изучение комплексов Ln с ароматическими перфторкарбонowymi кислотами. Ранее синтезированы соединения  $\text{Eu}(\text{III})$  [7],  $\text{Gd}(\text{III})$ ,  $\text{Tb}(\text{III})$  и  $\text{Dy}(\text{III})$  [8] с анионами пентафторбензойной кислоты. Недавно получены соединения  $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$ ) [9]. Найдено, что вышеперечисленные соединения  $\text{Tb}(\text{III})$  и  $\text{Eu}(\text{III})$  обладают фотолюминесценцией, а также определена кристаллическая структура биядерного комплекса  $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$  (III) [9]. Актуальны синтез, исследование структуры и фотолюминесценции комплексов других Ln, содержащих лиганды  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$ .

Цель данной работы — изучение методом РСА структуры продукта кристаллизации синтезированного соединения  $\text{Nd}(\text{III})$  с пентафторбензоат-ионами из водного раствора.

**Экспериментальная часть. Синтез  $\text{Nd}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I).** К свежеприготовленному  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  (1,7 ммоль) добавляли 1 г (4,7 ммоль)  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$ , перемешивали смесь, затем добавляли 40 мл смеси ацетон—метанол (3:1) и продолжали перемешивать в течение 10 ч. Осадок отфильтровывали на стеклянном, затем на плотном бумажном фильтре, промывали смесью ацетон—метанол (3:1) (2×10 мл). Фильтрат испаряли досуха, сиренево-розовый осадок сушили сначала на воздухе, затем в вакууме над ангидроном. Выход ~35 %. Найдено, %: С 31,9, Н 0,3, F 35,4. Для  $\text{C}_{21}\text{H}_6\text{F}_{15}\text{NdO}_9$  вычислено, %: С 31,7, Н 0,25, F 35,8. Элементный анализ выполняли по методикам [7]. Соединение I обладает очень слабой фотолюминесценцией.

При медленном испарении водного раствора соединения I на воздухе при комнатной температуре были выращены кристаллы соединения  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II), содержащего по данным РСА большее количество воды.

\* E-mail: glinsk@niic.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

## Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры II

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| Эмпирическая формула  | $C_{42}H_{20}F_{30}Nd_2O_{22}$ |
| Молекулярная масса  | 867,53                         |
| Сингония  | Триклинная                     |
| Пространственная группа   | $P\bar{1}$                     |
| $a, b, c, \text{Å}$   | 7,693(2), 9,394(2), 18,203(4)  |
| $\alpha, \beta, \gamma, \text{град.}$                                 | 81,91(3), 84,41(3), 88,97(3)   |
| $V, \text{Å}^3$   | 1296,2(5)                      |
| $Z; d_x, \text{г/см}^3$   | 1; 2,223                       |
| $\mu, \text{мм}^{-1}$   | 2,172                          |
| Размер кристалла, мм  | 0,28 × 0,14 × 0,08             |
| Область сканирования, $\theta$ , град.                                | 2,19—30,00                     |
| Число изм. / число незав. отражений / $R(\text{int})$                 | 11493 / 7353 / 0,0140          |
| Число отражений с $I > 2\sigma(I)$                                    | 6915                           |
| Метод уточнения   | Полноматричный МНК по $F^2$    |
| Число уточняемых параметров   | 433                            |
| GOOF по $F^2$   | 0,631                          |
| $R$ -фактор, $I > 2\sigma(I)$   | $R_1 = 0,0180, wR_2 = 0,0638$  |
| $R$ -фактор (по всем $I_{hkl}$ )                                      | $R_1 = 0,0202, wR_2 = 0,0691$  |
| Остаточная электронная плотность (max / min), $e \cdot \text{Å}^{-3}$ | 0,761 / -0,615                 |

Параметры элементарной ячейки и интенсивности рефлексов для РСА соединения II измеряли на автодифрактометре Bruker X8 APEX CCD, оснащенный двухкоординатным детектором, по стандартной методике при комнатной температуре (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Детали эксперимента и кристаллографические характеристики соединения II приведены в табл. 1. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [10]. Атомы H молекул воды в структуре соединения II локализованы из разностного синтеза электронной плотности и уточнены в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Полные таблицы координат базисных атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC, № 729234) и могут быть получены у авторов. Основные межатомные расстояния и валентные углы для соединения II приведены в табл. 2. Перекрытие фрагментов C<sub>7</sub>F<sub>5</sub> и параметры их взаимодействий приведены в табл. 3.

**Результаты и их обсуждение.** Кристаллическая структура соединения II составлена из centrosymmetric молекул биядерного комплекса [Nd<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO)<sub>6</sub>] и молекул кристаллизационной воды (рис. 1). Каждый ион Nd<sup>3+</sup> координирует 4 атома O молекул воды, 2 атома O двух монодентатных и 3 атома O двух тридентатных мостиково-хелатообразующих лигандов C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>. В результате координации образуются два четырехчленных хелатных цикла NdO<sub>2</sub>C и четырехчленный металлоцикл Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Наиболее короткими связями Nd—O являются связи атомов Nd с атомами O монодентатных лигандов C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>: Nd(1)—O(11) 2,389(1) и Nd(1)—O(12) 2,421(4) Å. Связи между атомами Nd и мостиковыми атомами O(13) и O(13') тридентатных лигандов значительно длиннее, причем они сильно различаются (2,782(1) и 2,543(1) Å,  $\Delta = 0,239 \text{ Å}$ ). Расстояния Nd(1)—O(23) и Nd(1')—O(23') имеют промежуточное значение 2,588(1) Å. Широкий интервал расстояний Ln—O характерен для соединений Ln с карбоксильными лигандами, так же как образование centrosymmetric биядерных фрагментов за счет тридентатной мостиково-хелатообразующей функции карбоксильных групп [11]. Так, на-

Т а б л и ц а 2

Основные межзатомные расстояния  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град. в структуре соединения II

| Связь             | $d$       | Связь              | $d$       | Связь              | $d$       |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| Nd(1)—O(11)       | 2,389(1)  | Nd(1)—O(13)'       | 2,543(1)  | O(21)—C(11)        | 1,244(2)  |
| Nd(1)—O(12)       | 2,421(1)  | Nd(1)—O(23)        | 2,588(1)  | O(22)—C(12)        | 1,242(2)  |
| Nd(1)—O(1)        | 2,432(1)  | Nd(1)—O(13)        | 2,782(1)  | O(23)—C(13)        | 1,249(2)  |
| Nd(1)—O(3)        | 2,482(1)  | O(11)—C(11)        | 1,256(2)  | C(11)—C(21)        | 1,515(2)  |
| Nd(1)—O(2)        | 2,505(1)  | O(12)—C(12)        | 1,259(2)  | C(12)—C(22)        | 1,516(2)  |
| Nd(1)—O(4)        | 2,508(1)  | O(13)—C(13)        | 1,257(2)  | C(13)—C(23)        | 1,509(2)  |
| Угол              | $\omega$  | Угол               | $\omega$  | Угол               | $\omega$  |
| O(11)—Nd(1)—O(12) | 106,59(5) | O(4)—Nd(1)—O(23)   | 82,54(4)  | O(3)—Nd(1)—O(13)'  | 75,76(4)  |
| O(11)—Nd(1)—O(1)  | 75,48(5)  | O(13)'—Nd(1)—O(13) | 61,76(4)  | O(2)—Nd(1)—O(13)'  | 146,74(4) |
| O(12)—Nd(1)—O(1)  | 135,43(5) | O(23)—Nd(1)—O(13)  | 48,14(4)  | O(13)'—Nd(1)—O(23) | 109,56(4) |
| O(11)—Nd(1)—O(3)  | 73,47(5)  | O(11)—Nd(1)—C(13)  | 103,84(4) | O(11)—Nd(1)—O(13)  | 124,15(4) |
| O(12)—Nd(1)—O(3)  | 66,86(4)  | O(12)—Nd(1)—C(13)  | 144,47(4) | O(12)—Nd(1)—O(13)  | 129,14(4) |
| O(1)—Nd(1)—O(3)   | 71,62(5)  | O(1)—Nd(1)—C(13)   | 70,19(4)  | O(1)—Nd(1)—O(13)   | 68,08(4)  |
| O(11)—Nd(1)—O(2)  | 71,75(5)  | O(3)—Nd(1)—C(13)   | 141,03(4) | O(3)—Nd(1)—O(13)   | 127,81(4) |
| O(12)—Nd(1)—O(2)  | 83,40(5)  | O(11)—Nd(1)—O(4)   | 142,95(5) | O(2)—Nd(1)—O(13)   | 107,53(4) |
| O(1)—Nd(1)—O(2)   | 135,39(4) | O(12)—Nd(1)—O(4)   | 71,17(4)  | O(4)—Nd(1)—O(13)   | 66,51(4)  |
| O(3)—Nd(1)—O(2)   | 124,43(5) | O(1)—Nd(1)—O(4)    | 133,03(4) | O(2)—Nd(1)—C(13)   | 89,12(4)  |
| O(4)—Nd(1)—O(13)' | 75,80(4)  | O(3)—Nd(1)—O(4)    | 131,77(4) | O(4)—Nd(1)—C(13)   | 73,53(4)  |
| O(11)—Nd(1)—O(23) | 83,50(5)  | O(2)—Nd(1)—O(4)    | 71,26(4)  | O(13)'—Nd(1)—C(13) | 85,88(4)  |
| O(12)—Nd(1)—O(23) | 148,00(5) | O(11)—Nd(1)—O(13)' | 141,24(5) | O(23)—Nd(1)—C(13)  | 23,81(4)  |
| O(1)—Nd(1)—O(23)  | 76,19(5)  | O(12)—Nd(1)—O(13)' | 81,83(4)  | O(13)—Nd(1)—C(13)  | 24,33(4)  |
| O(3)—Nd(1)—O(23)  | 144,07(5) | O(1)—Nd(1)—O(13)'  | 72,85(4)  | Nd(1)'—O(13)—Nd(1) | 118,24(4) |
| O(2)—Nd(1)—O(23)  | 70,83(4)  |                    |           |                    |           |

Примечание. Длины связей C—C и C—F изменяются в интервалах 1,369(3)—1,399(2) и 1,331(2)—1,343(2) Å соответственно.

пример, в комплексе III также выявлено большое различие в длинах связей Tb—O с мостиковыми атомами O (2,765(4) и 2,401(5) Å,  $\Delta = 0,364$  Å), при этом удлинённая связь была включена в координацию (КЧ 9). Мы считаем, что в полученном соединении II КЧ ионов Nd<sup>3+</sup> также рав-

Т а б л и ц а 3

Характеристики фрагментов C<sub>7</sub>F<sub>5</sub> и параметры их взаимодействий в кристаллической структуре II

| № фрагмента и составляющие его атомы | $\Delta$ , Å | Взаимодействующие плоскости | $\varphi$ , град. | $d$ , Å | $r$ , Å |
|--------------------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------|---------|---------|
| 1. C(11)—F(71)                       | 0,010        | $l-2$                       | 5,5               | 2,790   | 6,030   |
| 1'. C(11)'—F(71)'                    | 0,010        | $l'-2$                      | 5,5               | 3,293   | 4,451   |
| 2. C(12)—F(72)                       | 0,006        | $2-3$                       | 2,7               | 3,321   | 4,526   |
| 3. C(13)—F(73)                       | 0,019        | $l'-3$                      | 5,6               | 3,229   | 4,468   |

Примечание.  $\Delta$  — среднее отклонение атомов от плоскости фрагмента C<sub>7</sub>F<sub>5</sub>;  $\varphi$  — угол;  $d$  — среднее расстояние между плоскостями фрагментов;  $r$  — межцентровое расстояние;  $l'$  — трансляционно-идентичный фрагмент вдоль оси  $a$ .

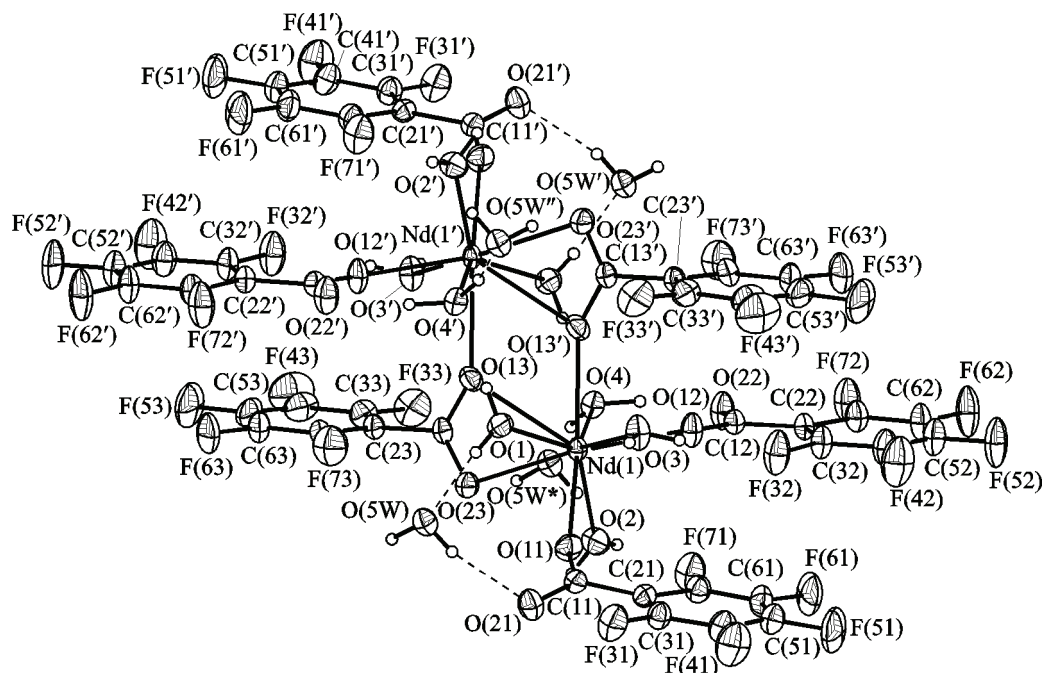


Рис. 1. Строение соединения II с обозначениями атомов. Термические эллипсоиды показаны на уровне 50%-й вероятности

но 9. Координационный полиэдр  $\text{NdO}_9$  можно представить в форме искаженной одношапочной тетрагональной антипризмы. Оба основания антипризмы — неплоские, среднее отклонение от плоскости атомов  $\text{O}(2)\text{O}(11)\text{O}(3)\text{O}(12)$  составляет  $0,133 \text{ \AA}$ . Другое основание антипризмы из атомов  $\text{O}(1)\text{O}(23)\text{O}(4)\text{O}(13')$  центрировано атомом  $\text{O}(13)$ . Для двух координационных полиэдров  $\text{NdO}_9$ , связанных центром симметрии, ребро  $\text{O}(13)\dots\text{O}(13')$   $2,741(2) \text{ \AA}$  является общим, расстояние  $\text{Nd}\dots\text{Nd}$  равно  $4,572(2) \text{ \AA}$ . Расстояние  $\text{Tb}\dots\text{Tb}$  в комплексе III равно  $4,437(2) \text{ \AA}$ . Несколько увеличенное расстояние  $\text{Ln}\dots\text{Ln}$  ( $\Delta = 0,135 \text{ \AA}$ ) в соединении II, по сравнению с комплексом III, по-видимому, можно объяснить наличием молекул кристаллизационной воды, образующей Н-связи с атомами О биядерного комплекса  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$ .

На рис. 2 в проекции на плоскость (100) показана упаковка биядерных молекул вдоль направления  $y$ . Молекулы воды образуют короткие Н-связи с атомами  $\text{O}(1)$  и  $\text{O}(4)$  комплекса, равные  $2,670(2)$  и  $2,685(3) \text{ \AA}$ , и более длинные с атомами  $\text{O}(21)$  монодентатных лигандов  $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$ , равные  $2,777(3)$  и  $2,784(2) \text{ \AA}$ . При этом молекулы воды играют роль "мостиков", связывая между собой трансляционно-идентичные биядерные комплексы.

В структуре соединения II фрагменты  $\text{C}_7\text{F}_5$ , включающие атом С карбоксильной группы, имеют плоское строение и располагаются почти параллельно друг другу, что является предпосылкой возможного  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия между соседними фрагментами [12]. Результаты проведенного расчета представлены в табл. 3, там же приведены средние отклонения атомов С и F от плоскостей фрагментов. На рис. 3 показаны перекрытия соседних фрагментов в соответствии с данными табл. 3. Следует отметить, что фрагменты  $\text{C}(11)\text{—F}(71)$  и  $\text{C}(12)\text{—F}(72)$ , относящиеся к одному биядерному комплексу, не перекрываются, заметное перекрытие фрагмента  $\text{C}(12)\text{—F}(72)$  происходит лишь с трансляционно-идентичным вдоль оси  $a$  фрагментом  $\text{C}(11)'\text{—F}(71)'$  (см. рис. 3, а). Перекрытие фрагментов  $\text{C}(12)\text{—F}(72)$  с  $\text{C}(13)\text{—F}(73)$  и  $\text{C}(11)'\text{—F}(71)'$  с  $\text{C}(13)\text{—F}(73)$  показаны на рис. 3, б и в соответственно.

В структуре можно выделить слои, параллельные плоскости (001). Они образованы трансляционно-идентичными биядерными комплексами за счет Н-связей молекул воды и  $\pi$ — $\pi$ -взаимо-

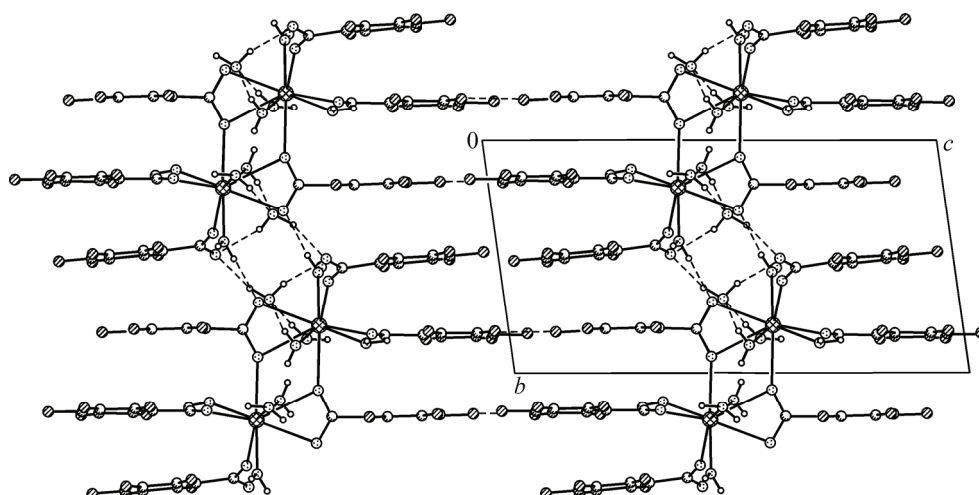


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры II на плоскость (100)

действий. На элементарную ячейку приходится один слой, следующий слой трансляционно-идентичный (см. рис. 2). Слои между собой связаны невалентными контактами F(63)...F(52) 2,863(3), F(42)...F(53) 2,869(3) Å (при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов F 2,91 Å).

Таким образом, нами получен и структурно охарактеризован гидрат биядерного комплекса Nd(III) с пентафторбензоат-ионами, что дополнило данные о биядерных комплексах Ln.

Авторы благодарят Д.Ю. Наумова за съемку и обработку данных с монокристалльного дифрактометра, В.Е. Платонова и В.М. Карпова за образец  $C_6F_5COOH$ , В.П. Фадееву за данные элементного анализа, Е.М. Ускова за данные по фотолюминесценции.

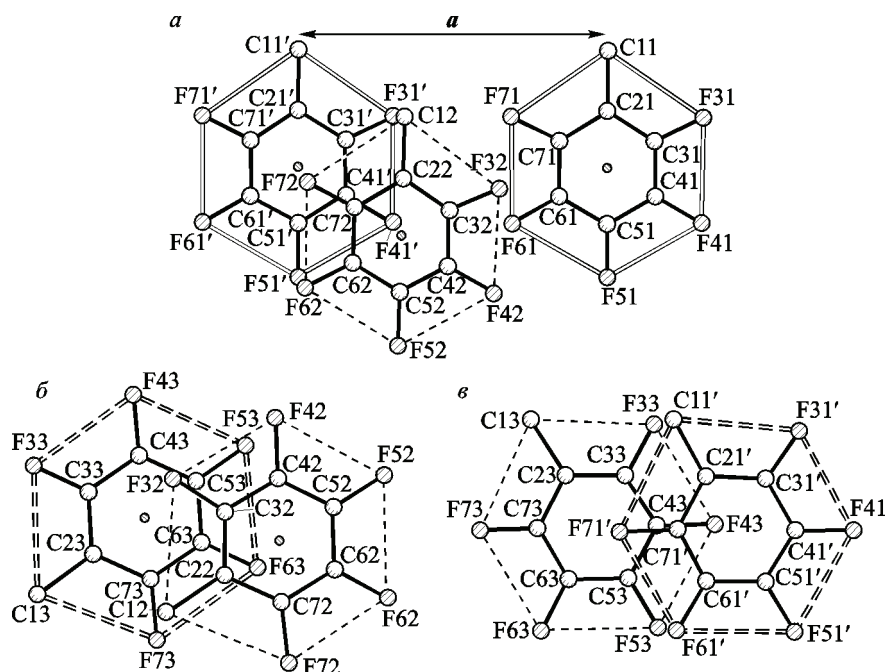


Рис. 3. Степень перекрытия соседних фрагментов  $C_7F_5$  в проекции на их среднестатистические плоскости: а — перекрытие фрагмента 2 с 1 и 2 с 1' (трансляционно-идентичным), б — перекрытие фрагментов 2 и 3, в — перекрытие фрагментов 1' и 3

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жаботинский М.Е., Левкин Л.В.* Справочник по лазерам. Т. 1. – М.: Советское радио, 1978.
2. *Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.* // Усп. химии. – 2005. – **74**, № 12. – С. 1193 – 1215.
3. *Мешкова С.Б., Топилова З.М., Лозинский О.М. и др.* // Журн. аналит. химии. – 1997. – **52**, № 9. – С. 939 – 943.
4. *Топилова З.М., Мешкова С.Б., Большой Д.В. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1997. – **42**, № 1. – С. 99 – 104.
5. *Мешкова С.Б., Кузьмин В.Е., Юданова И.В. и др.* // Там же. – 1999. – **44**, № 10. – С. 1671 – 1678.
6. *Цвирко М.П., Мешкова С.Б., Венчиков В.Я. и др.* // Оптика и спектроскоп. – 1999. – **87**, № 6. – С. 950 – 955.
7. *Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Расторгуев А.А. и др.* // Координационная химия. – 1997. – **23**, № 6. – С. 465 – 471.
8. *Мячина Л.И., Шелудякова Л.А., Икорский В.Н. и др.* // Журн. общей химии. – 1998. – **68**, № 6. – С. 885 – 886.
9. *Ларионов С.В., Глинская Л.А., Леонова Т.Г. и др.* // Координационная химия. – 2009. – **35**, № 11. – С. 808 – 816.
10. *Sheldrick G.M.* SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. Göttingen University. – Göttingen. Germany, 1997.
11. *Порай-Кошиц М.А.* Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1981. – **15**. – С. 3 – 129.
12. *Hunter C.A., Sanders J.K.M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**, N 15. – P. 5525 – 5534.