

УДК 547.442:546.65:548.314

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ТЕРБИЯ(III)  
И ЕГО АДДУКТОВ С Vipу И Phen**

© 2011 П.А. Стабников\*, Г.И. Жаркова, А.И. Смоленцев, Н.В. Первухина, В.В. Крисюк

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 4 марта 2010 г.**С доработки — 27 августа 2010 г.*

Синтезированы и исследованы методом рентгеноструктурного анализа комплекс тербия(III) с дипивалоилметаном (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом = Htmhd)  $[\text{Tb}(\text{tmdh})_3]_2$  (**1**) и два аддукта этого комплекса с бипиридилем (Vipу) —  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Vipу}$  (**2**) и фенантролином (Phen) —  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  (**3**). Кристаллы  $[\text{Tb}(\text{tmdh})_3]_2$  (**1**) относятся к моноклинной сингонии: пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 12,2238(2)$ ,  $b = 27,6369(5)$ ,  $c = 21,8740(4)$  Å,  $\beta = 105,146(1)^\circ$ ,  $V = 7133,0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ; кристаллы  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Vipу}$  (**2**) и  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  (**3**) принадлежат к триклинной сингонии с параметрами элементарных ячеек: (**2**) — пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 11,0554(6)$ ,  $b = 12,2761(7)$ ,  $c = 17,7096(8)$  Å,  $\alpha = 77,457(2)$ ,  $\beta = 85,557(2)$ ,  $\gamma = 69,659(2)^\circ$ ,  $V = 2199,8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ; (**3**) — пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,8814(3)$ ,  $b = 12,2852(4)$ ,  $c = 18,3590(6)$  Å,  $\alpha = 80,463(1)$ ,  $\beta = 87,587(1)$ ,  $\gamma = 68,640(1)^\circ$ ,  $V = 2253,6(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Структуры комплексов молекулярные, состоят из дискретных молекул  $[\text{Tb}_2(\text{tmhd})_6]$  (**1**),  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Vipу}$  (**2**) и  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  (**3**). Термические свойства полученных комплексов тербия изучались ТГ—ДТА методом.

**Ключевые слова:** лантаниды, тербий, дипивалоилметанаты, гетеролигандные комплексы, кристаллическая структура, летучесть.

**ВВЕДЕНИЕ**

Поиск новых перспективных электролюминесцентных материалов среди координационных соединений редкоземельных элементов с органическими лигандами для создания OLED-устройств и других фотофизических и фотохимических приложений остается актуальной задачей современной координационной химии и материаловедения [1–3]. Для подобных приложений комплексы РЗЭ должны обладать высокой интенсивностью фотолюминесценции, термической стабильностью, способностью образовывать пленочные покрытия — в наилучшем варианте они должны обладать летучестью, т.е. переходить в газовую фазу без разложения [4]. На данный момент исследовано множество подобных комплексов с β-дикетонатами, карбоксилатами и пиразолонатами с применением различных ароматических дополнительных лигандов. Для увеличения термической стабильности и летучести используются известные химические методы получения разнолигандных соединений РЗЭ с дополнительными органическими лигандами [5].

Производные Eu(III) и Tb(III) исследуются наиболее часто благодаря их отличным люминесцентным свойствам. Значительное внимание было уделено дикетонатным производным этих металлов. Среди летучих β-дикетонатов РЗЭ хелаты с дипивалоилметаном (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионом = Htmhd) обладают удачным сочетанием летучести и термической устойчивости. Поэтому свойства и строение этих комплексов изучены лучше других β-дикетонатов

---

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

Т а б л и ц а 1

Элементный анализ комплексов **1—3**  
(Vipy = битиридил, Phen = 1,10-фенантролин)

Соединение	Найдено/рассчитано, %		
	C	H	N
<b>1</b> Tb(tmhd) <sub>3</sub>	55,8/55,92	8,1/8,11	—
<b>2</b> Tb(tmhd) <sub>3</sub> ·Vipy	59,4/59,71	7,4/7,57	3,2/3,24
<b>3</b> Tb(tmhd) <sub>3</sub> ·Phen	59,9/60,8	7,2/7,37	3,1/3,15

РЗЭ. В Кембриджской базе структурных параметров приведены кристаллографические данные для [Pr(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [6], [Gd(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [7], Er(tmhd)<sub>3</sub> [8, 9] и Lu(tmhd)<sub>3</sub> [10]. Мы решили дополнить эти данные исследованием структуры и термических свойств [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**) и двух аддуктов Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Vipy (**2**), Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Phen (**3**). В качестве дополнительных нейтральных лигандов были выбраны Vipy и Phen, так как эти лиганды препятствуют димеризации молекул

в кристалле и не уменьшают термическую стабильность комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1).** Темно-коричневый оксид Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 7,48 г (0,0025 моль) растворяли в царской водке, упаривали, добавляли концентрированную HCl и упаривали до образования кристаллов. Остаток растворяли в 100 мл спирта и добавляли 7,4 г (0,04 моль, небольшой избыток) Htmhd, растворенного в 10 мл спирта. Водным раствором NaOH (ЧДА) довели pH среды до 7. Затем добавляли 200 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший белый осадок отфильтровывали и высушивали. Полученный белый порошок помещали в круглодонную колбу и под вакуумом нагревали до 120 °С. Выделяющийся избыточный лиганд улавливали ловушкой, охлаждаемой азотом. Полученный Tb(tmhd)<sub>3</sub> очищали двукратной сублимацией в вакуумной градиентной печи ( $T = 250$  °С,  $P = 1 \cdot 10^{-2}$  торр). Выход ~ 85 %. Температура плавления сублимированного Tb(tmhd)<sub>3</sub>, установленная на столике Боэтиуса, равна 182—183 °С, что близко к 177—180 °С [11].

**Синтез Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Vipy (2) и Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Phen (3)** проводили согласно методикам [12, 13]. Смешивали 0,035 г (0,00005 моль) Tb(tmhd)<sub>3</sub> и (0,00005 моль) соответствующего лиганда (Vipy или Phen) и растворяли в 10 мл спирта. По данным РФА после испарения растворителя остается белый однофазный осадок,  $T_{пл}$  для **2** 199—200 °С, для **3** 254—255 °С. Анализ комплексов на C и H проведен на приборе Carlo-Erba 1106 (Italy). Результаты приведены в табл. 1.

**Рентгеноструктурный анализ.** Параметры элементарных ячеек для [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**), Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Vipy (**2**) и Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Phen (**3**) и массивы экспериментальных интенсивностей при 150 К получены на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4 К CCD-детектором [14]. Дифракционные данные получены по стандартной методике ( $\lambda$ MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор). Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 2, основные длины связей в комплексах **1—3** даны в табл. 3.

Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов (SADABS) [12]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК по  $F^2$  в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELX97 [14]. Атомы водорода органических лигандов локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Структурные данные для **1—3** депонированы в КБСД (CCDC 755629, 755630, 755631).

**Термический анализ.** Термогравиметрические измерения проводили с использованием микротермовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 20 мг, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тигель, в атмосфере гелия, скорость потока газа 70 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [15].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Кристаллические структуры [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (1), Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Vipy (2), Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Phen (3).** Строение комплекса [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**) подобно строению исследованных ранее комплексов [Pr(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [6] и [Gd(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [7]. Кристаллическая структура **1** молекулярная и состоит из

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента для соединений 1—3

Параметр	1	2	3
Эмпирическая формула	C <sub>66</sub> H <sub>114</sub> O <sub>12</sub> Tb <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>65</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Tb	C <sub>45</sub> H <sub>65</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Tb
Молекулярный вес	1417,41	864,89	888,91
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Параметры элементарной ячейки			
<i>a</i> , Å	12,2238(2)	11,0554(6)	10,8814(3)
<i>b</i> , Å	27,6369(5)	12,2761(7)	12,2852(4)
<i>c</i> , Å	21,8740(4)	17,7096(8)	18,3590(6)
$\alpha$ , град.		77,457(2)	80,463(1)
$\beta$ , град.	105,146(1)	85,557(2)	87,587(1)
$\gamma$ , град.		69,659(2)	68,640(1)
Объем, Å <sup>3</sup>	7133,0(2)	2199,8(2)	2253,6(1)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,320	1,306	1,310
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2,020	1,652	1,614
<i>F</i> (000)	2944	900	924
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	2,27—26,38	2,17—26,37	2,32—26,37
Число измеренных рефлексов	50241	18921	19295
Число независимых рефлексов	14590 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0283]	8909 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0425]	9060 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0311]
Полнота сбора данных по $\theta$ , %	99,9	99,1	98,1
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>	Полноматричный МНК по <i>F</i> <sup>2</sup>
GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,048	0,762	1,110
<i>R</i> -фактор [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0350, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0902	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0359, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0898	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0391, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1090
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0462, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0944	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0492, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1005	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0483, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1121
№ КБСД	755629	755630	755631

дискретных димерных молекул [Tb<sub>2</sub>(tmhd)<sub>6</sub>] (рис. 1, *a*). Два tmhd-лиганда координируются к атомам Tb(III) бидентатным способом, а два других — бидентатно-циклическим способом, т.е. являются мостиками между двумя атомами тербия. Атом тербия таким образом координирует 7 атомов кислорода с координационным полиэдром в виде искаженной одношапочной тригональной призмы. Димерная структура образуется из двух таких призм с общей гранью (O(4)...O(7)) (см. рис. 1, *b*). Два атома тербия находятся на расстоянии 3,931 Å. Длины связей Tb—O (Tb(1)—O(4) 2,439(3), Tb(1)—O(7) 2,382(3), Tb(2)—O(4) 2,379(3) и Tb(2)—O(7) 2,440(3) Å) tmhd-лигандов с мостиковыми атомами кислорода длиннее, чем расстояния между атомами тербия и атомами кислорода хелатных лигандов (Tb(1)—O 2,285(3)—2,322(3) Å,  $\angle$ OTb(1)O 70,0(1)—120,3(1) и 123,5(1)—158,2(1)°, Tb(2)—O 2,272(3)—2,331(3) Å,  $\angle$ OTb(2)O 70,0(1)—

Основные длины связей  $d$  (Å) в  $[\text{Tb}(\text{tmhd})_3]_2$  (1),  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{Bipy}$  (2) и  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{Phen}$  (3)

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
<b>1</b>				<b>2</b>		<b>3</b>	
Tb(1)—O(2)	2,285(3)	Tb(2)—O(9)	2,272(3)	Tb—O(1)	2,315(3)	Tb—O(1)	2,312(3)
Tb(1)—O(5)	2,286(2)	Tb(2)—O(12)	2,278(3)	Tb—O(2)	2,315(3)	Tb—O(2)	2,325(3)
Tb(1)—O(1)	2,299(3)	Tb(2)—O(10)	2,283(3)	Tb—O(3)	2,359(3)	Tb—O(3)	2,287(3)
Tb(1)—O(6)	2,320(3)	Tb(2)—O(8)	2,323(3)	Tb—O(4)	2,352(3)	Tb—O(4)	2,336(3)
Tb(1)—O(3)	2,322(3)	Tb(2)—O(11)	2,331(3)	Tb—O(6)	2,290(3)	Tb—O(5)	2,365(3)
Tb(1)—O(7)	2,382(3)	Tb(2)—O(4)	2,379(3)	Tb—O(5)	2,353(3)	Tb—O(6)	2,340(3)
Tb(1)—O(4)	2,439(3)	Tb(2)—O(7)	2,440(3)	Tb—N(2)	2,607(3)	Tb—N(1)	2,604(4)
				Tb—N(1)	2,608(3)	Tb—N(2)	2,598(4)

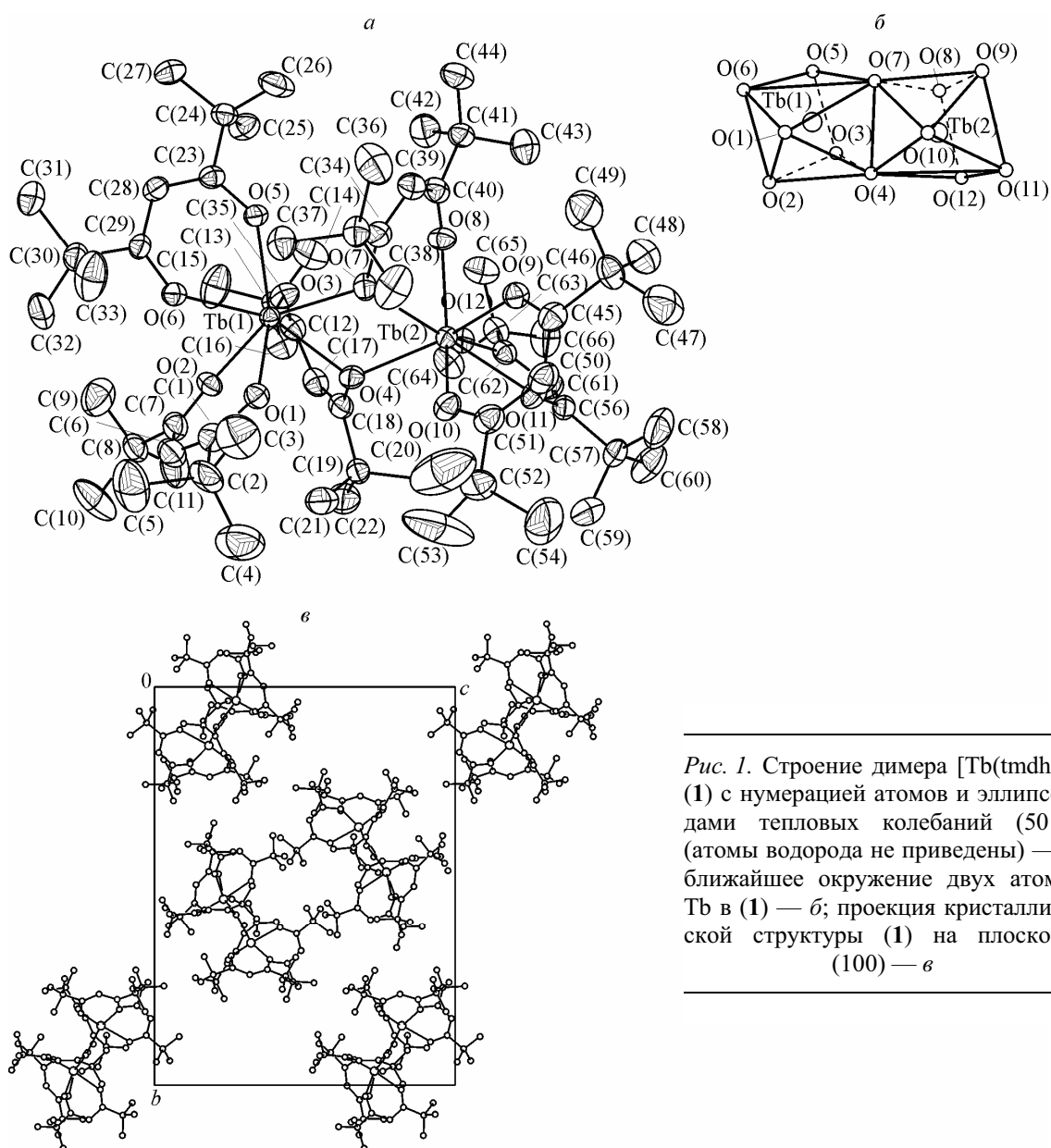


Рис. 1. Строение димера  $[\text{Tb}(\text{tmhd})_3]_2$  (1) с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50 %) (атомы водорода не приведены) —  $a$ ; ближайшее окружение двух атомов Tb в (1) —  $b$ ; проекция кристаллической структуры (1) на плоскость (100) —  $c$

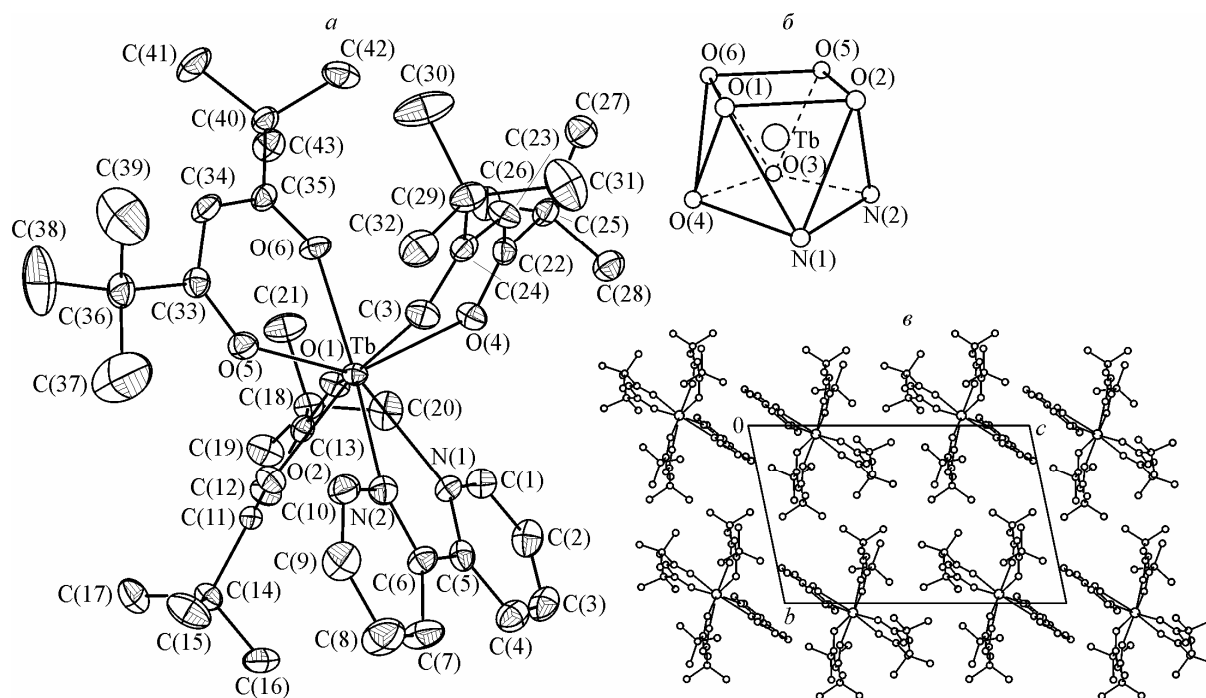


Рис. 2. Структура молекулы Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Bipu (**2**) с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50 %) (атомы водорода не приведены) — *a*; координационный полиэдр Tb(III) в (**2**) — *b*; проекция кристаллической структуры (**2**) на плоскость (100) — *c*

119,8(1) и 121,1(1)—156,7(1)° (см. табл. 3). Однако в димерном цикле Tb(1)O(4)Tb(2)O(7) длины мостиковых связей короче хелатных связей металл—кислород, что характерно и для других [Ln(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Длины связей в tmhd-лигандах следующие: O—C 1,238(5)—1,326(5), C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>2</sup>) 1,368(6)—1,431(6), C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) 1,530(5)—1,564(7), C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) 1,484(9)—1,554(8) Å. Необходимо отметить, что расстояния O—C в мостиковых tmhd-лигандах (O(4)—C(18) 1,322(5) и O(7)—C(34) 1,326(5) Å) несколько длиннее, чем расстояния O—C в хелатных tmhd-лигандах (O—C 1,238(5)—1,285(5) Å). Координация tmhd-лигандов атомами Tb(III) приводит к замыканию практически плоских шестичленных хелатных циклов TbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (среднеквадратичное отклонение атомов от плоскостей циклов не превышает 0,09 Å). Шестичленные хелатные циклы расположены друг к другу под углами: Tb(1)O(1)O(2)C(1)C(6)C(7) и Tb(1)O(3)O(4)C(12)C(17)C(18) 69,2, Tb(1)O(1)O(2)C(1)C(6)C(7) и Tb(1)O(5)O(6)C(23)C(28)C(29) 81,9, Tb(1)O(3)O(4)C(12)C(17)C(18) и Tb(1)O(5)O(6)C(23)C(28)C(29) 100,2, Tb(2)O(7)O(8)C(34)C(39)C(40) и Tb(2)O(9)O(10)C(45)C(50)C(51) 110,6, Tb(2)O(7)O(8)C(34)C(39)C(40) и Tb(2)O(11)O(12)C(56)C(61)C(62) 100,4, Tb(2)O(9)O(10)C(45)C(50)C(51) и Tb(2)O(11)O(12)C(56)C(61)C(62) 103,0°. Проекция структуры **1** на плоскость (100) показана на рис. 1, *в*.

Комплекс Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Bipu (**2**) изоструктурен исследованным ранее комплексам Gd(tmhd)<sub>3</sub>·Bipu [13] и Nd(tmhd)<sub>3</sub>·Bipu [16]. Структура комплекса **2** молекулярная, построена из изолированных молекул Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Bipu (рис. 2, *a*). Атом тербия связан с шестью атомами кислорода трех бидентатных (tmhd)-лигандов (Tb—O 2,290(3)—2,359(3) Å, ∠OTbO 71,9(1)—120,9(1) и 135,6(1)—152,0(1)°) и двумя атомами азота хелатной молекулы Bipu (Tb—N 2,607(3), 2,608(3) Å, ∠N(1)TbN(2) 61,6(1), ∠NTbO 70,0(1)—111,3(1) и 129,5(1)—148,1(1)°) (см. табл. 3) по вершинам искаженной квадратной антипризмы (см. рис. 2, *b*). Одна из четырехугольных граней полиэдра атома Tb(III) образована атомами кислорода двух tmhd-лигандов, вторая — атомами кислорода третьего tmhd-лиганда и атомами азота молекулы Bipu. Четырехугольные грани практически параллельны, угол между их плоскостями равен 0,3°. Длины ребер в полиэдре ме-

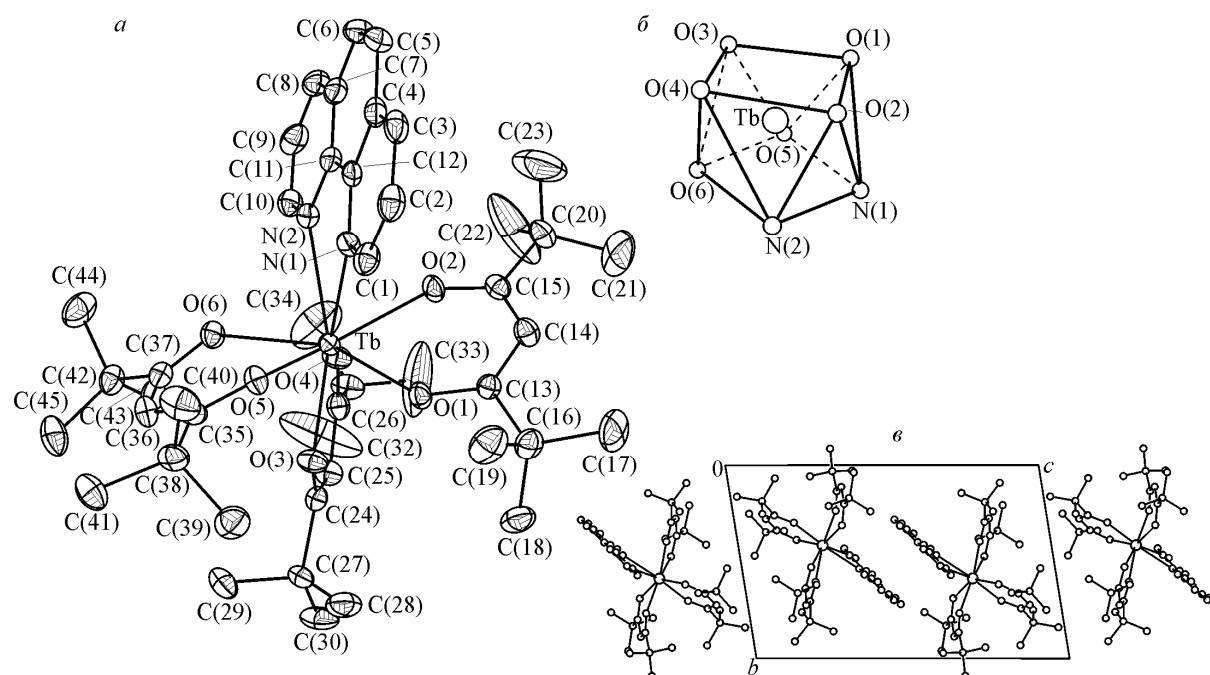


Рис. 3. Строение молекулы  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  (**3**) с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (50 %) (атомы водорода не приведены) — *a*; координационный полиэдр Tb(III) в (**3**) — *b*; проекция кристаллической структуры (**3**) на плоскость (100) — *в*

няются в интервале 2,671—3,259 Å, значения углов в квадратных гранях лежат в интервале 85,1—93,0°. Длины связей и валентные углы трех кристаллографически независимых tmdh-лигандов близки, значения длин связей лежат в интервале: O—C 1,264(5)—1,274(5),  $\text{C}(sp^2)$ — $\text{C}(sp^2)$  1,389(6)—1,413(6),  $\text{C}(sp^2)$ — $\text{C}(sp^3)$  1,539(5)—1,552(5),  $\text{C}(sp^3)$ — $\text{C}(sp^3)$  1,494(7)—1,538(6) Å. При координации металлом tmdh-лигандов происходит замыкание шестичленных металлоциклов  $\text{TbO}_2\text{C}_3$ . Два tmdh-лиганда (O(1),O(2),C(11)—C(13)) (I) и (O(5),O(6),C(33)—C(35)) (II) практически плоские (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости цикла не превышают 0,03 Å), третий tmdh-лиганд — (O(3),O(4),C(22)—C(24)) (III) имеет конформацию *софы*: атом Tb отклоняется от плоскости tmdh-лиганда на 0,92 Å. Угол перегиба по линии O(3)...O(4) составляет 29,0°. Шестичленные циклы расположены друг к другу под углами: I/II — 113,5, I/III — 15,9 и II/III — 124,8°.

В молекуле *Віру* связи N—C неравноценны: N(1)—C(1) (1,337(5) Å) и N(2)—C(10) (1,335(5) Å) несколько короче, чем связи N(1)—C(5) (1,358(5) Å) и N(2)—C(6) (1,343(5) Å), связи C—C лежат в интервале 1,375(6)—1,396(6) Å, длина связи между циклами равна 1,484(5) Å. Аналогичное соотношение длин связей отмечено и в структуре  $\text{Gd}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Віру}$  [15]. Шестичленные кольца в молекуле *Віру* практически плоские, отклонения атомов от плоскостей колец не превышают 0,006 Å, угол между плоскостями колец равен 8,5°. При связывании атома металла с *Віру* образуется практически плоский пятичленный цикл  $\text{TbN}_2\text{C}_2$  (отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости цикла не превышают 0,05 Å). Необходимо отметить, что в структуре комплекса  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Віру}$  (**2**) можно выделить centrosимметричные пары молекул с параллельными *Віру*-лигандами (см. рис. 2, *в*). Расстояние между их плоскостями составляет 3,773 Å. Очевидно, что между *Віру*-лигандами соседних молекул имеет место  $\pi$ -стекинг-взаимодействие, отмеченное и в структуре комплекса  $\text{Gd}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Віру}$  [13].

Комплекс  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  (**3**) изоструктурен исследованному ранее комплексу  $\text{La}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  [18]. Молекулярная структура комплекса **3** построена из изолированных молекул  $\text{Tb}(\text{tmdh})_3 \cdot \text{Phen}$  (рис. 3, *a*). Атом тербия связан с шестью атомами кислорода трех бидентатных (tmdh)-лигандов (Tb—O 2,287(3)—2,365(3) Å,  $\angle \text{OTbO}$  72,1(1)—121,5(1) и 136,7(1)—151,2(1)°)

и двумя атомами азота хелатной молекулы Phen (Tb—N 2,598(4), 2,604(4) Å,  $\angle$ N(1)TbN(2) 62,8(1),  $\angle$ NTbO 69,1(1)—111,9(1) и 130,3(1)—148,3(1)°) (см. табл. 3) по вершинам искаженной квадратной антипризмы (см. рис. 3, б). Одна из четырехугольных граней полиэдра атома Tb(III) образована атомами кислорода двух tmhd-лигандов, вторая — атомами кислорода третьего tmdh-лиганда и атомами азота молекулы Phen. Четырехугольные грани практически параллельны, угол между их плоскостями равен 0,8°. Длины ребер в полиэдре варьируют в интервале 2,709—3,235 Å, значения углов в квадратных гранях лежат в интервале 86,3—92,7°. Геометрические параметры трех кристаллографически независимых tmhd-лигандов близки (см. табл. 3), значения длин связей лежат в интервале: O—C 1,264(6)—1,281(5), C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>2</sup>) 1,388(7)—1,404(7), C(sp<sup>2</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) 1,527(7)—1,553(7) и C(sp<sup>3</sup>)—C(sp<sup>3</sup>) 1,487(9)—1,546(7) Å. В молекуле Phen связи N—C неравноценны: N(1)—C(1) (1,317(6) Å) и N(2)—C(10) (1,325(6) Å) несколько короче, чем связи N(1)—C(12) (1,347(6) Å) и N(2)—C(11) (1,367(6) Å), связи C—C лежат в интервале 1,339(8)—1,434(7) Å. Аналогичное соотношение наблюдается и в структурах La(tmhd)<sub>3</sub>·Phen [17] и *o*-фенантролина [18]. Молекула Phen в структуре комплекса **3** практически плоская, отклонения атомов от плоскостей колец не превышают 0,01 Å. По отношению к центральному кольцу периферийные кольца N(1)C(1)—C(4)C(12) и N(2)C(7)—C(11) развернуты под углами 0,09 и 2,3° соответственно.

При координации металлом (tmhd)-лигандов происходит замыкание шестичленных металлоциклов TbO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, два из которых практически плоские (O(1),O(2),C(13)—C(15) (I) и O(3),O(4),C(24)—C(26) (II)), а третий имеет форму *софы* (атом Tb отклоняется от плоскости O(5)O(6)C(35)—C(37) (III) на 0,85 Å). Угол перегиба по линии O(5)...O(6) составляет 26,6°. Следует отметить, что для обоих соединений (**2** и **3**) данная линия перегиба (O(3)...O(4) и O(5)...O(6) соответственно) составляет ребро координационного полиэдра, параллельное грани N—N, которые вместе образуют квадратную грань полиэдра. Шестичленные циклы расположены друг к другу под углами: I/II 101,4, I/III 22,0 и II/III 117,2°. При связывании атома металла с Phen образуется пятичленный цикл TbN<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, атом Tb отклоняется от плоскости цикла на 0,52 Å. В структуре комплекса Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Phen (**3**) также можно выделить centrosимметричные пары молекул с параллельными Phen-лигандами (см. рис. 3, в). Расстояние между их плоскостями составляет 3,486 Å. Таким образом, между Phen-лигандами соседних молекул имеет место π-стекинг-взаимодействие, отмеченное и в структуре комплекса La(tmhd)<sub>3</sub>·Phen [17], которое тоже приводит к искажению структуры комплекса, как в случае **2**. А именно, такое взаимодействие приводит к сближению молекул аддуктов настолько, что в конечном счете происходит искажение молекул, приводящее к перегибанию хелатного цикла III по линии O...O и азотсодержащего цикла по линии N...N, в кристаллических структурах обоих комплексов **2** и **3**.

**Термогравиметрическое исследование [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**1**), Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Bipy (**2**) и Tb(tmhd)<sub>3</sub>·Phen (**3**).** При нагревании [Tb(tmhd)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> на кривых ДТА видно два интенсивных эндотермических эффекта (рис. 4). Первый пик (150 °C) представляет процесс мономеризации [19] первоначально димерного комплекса. Второй пик относится к плавлению соединения. В то же время кривые ТГ показывают одноступенчатый процесс потери массы до почти полного испарения, характерный для всех полученных комплексов (см. рис. 4). Судя по количеству остатка, при нагревании комплекс **3** является менее термически устойчивым соединением среди исследованных в настоящей работе комплексов тербия. Для аддуктов на кривых ДТА наблюдается только один острый пик, соответствующий скорее всего фазовому переходу в твердом состоянии при нагревании соединений. Процессы же плавления аддуктов не имеют отчетливых пиков на кривых ДТА.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, нами продемонстрированы возможности новой методики синтеза β-дикетонатных производных лантаноидов на примере комплексов тербия. Кроме того, опираясь на особенности комплексообразования РЗЭ, были объяснены как удачные, так и неудачные методики синтеза дипивалоилметанатов этих металлов. Определение кристаллической структуры

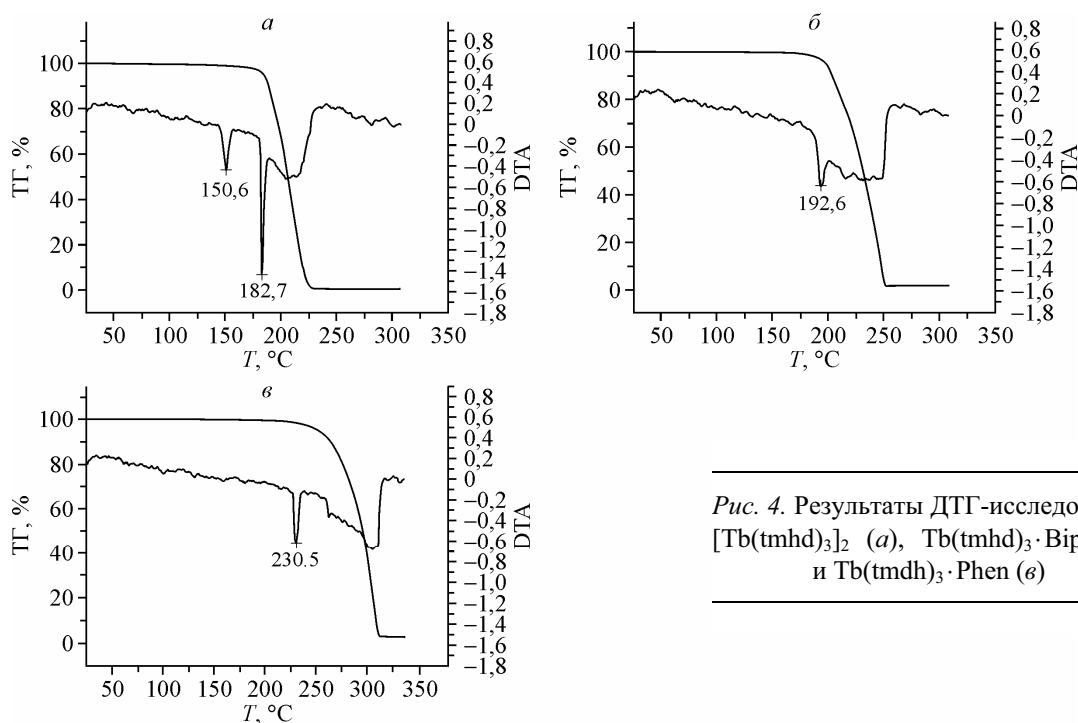


Рис. 4. Результаты ДТГ-исследования  $[\text{Tb}(\text{tmhd})_3]_2$  (а),  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{Bipy}$  (б) и  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{Phen}$  (в)

димерного  $[\text{Tb}(\text{tmhd})_3]_2$  и мономерных структур аддуктов  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{Bipy}$  и  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{Phen}$  позволило выявить и дополнить общие структурные мотивы строения молекул и кристаллов аналогичных комплексов лантаноидов. Сравнение строения разнолигандных комплексов типа  $\text{Ln}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{X}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ;  $\text{X} = \text{Bipy}, \text{Phen}$ ) показывает уменьшение расстояния  $\text{Ln}-\text{O}$ , что можно объяснить влиянием лантанидного сжатия. Кроме того, замена Bipy-лиганда на Phen-лиганд в комплексах  $\text{Tb}(\text{tmhd})_3 \cdot \text{X}$  не приводит к существенному изменению структуры молекулы комплекса, но наличие ароматического лиганда определяет кристаллическую структуру соединений. Показано, что все полученные комплексы являются достаточно термически устойчивыми при сублимации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 2357 – 2368.
2. Bünzli J.-C.G., Piguet C. // Chem. Soc. Rev. – 2005. – **34**. – P. 1048 – 1077.
3. Armelao L., Quici S., Barigelli F. et al. // Coord. Chem. Rev. – 2010. – **254**. – P. 487 – 505.
4. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н. // Усп. химии. – 2005. – **74**. – С. 1193 – 1215.
5. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**, № 6. – С. 80 – 96.
6. Erasmus C.S., Boeyens J.C.A. // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 1843 – 1854.
7. Baxter I., Drake S.R., Hursthouse M.B. et al. // Inorg. Chem. – 1995. – **34**. – P. 1384 – 1394.
8. De Villiers J.P.R., Boeyens J.C.A. // Acta Crystallogr. – 1972. – **B28**. – P. 2335 – 2340.
9. Wang J., Takahashi M., Takeda M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2002. – **75**. – P. 735 – 740.
10. Onuma S., Inoue H., Shibata S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1976. – **49**, N 3. – P. 644 – 647.
11. Eisentraut K.J., Sievers P.E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1965. – **87**. – P. 5254 – 5255.
12. Миначева Л.Х., Рогачев А.Ю., Сергиенко В.С., Кузьмина Н.П. // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 10. – P. 725 – 731.
13. Holz R.C., Thompson L.C. // Inorg. Chem. – 1993. – **32**. – P. 5251 – 5256.
14. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
15. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. – NETZSCH—Gerätebau—Bayern, Germany, 2005.
16. Корытный Е.Ф., Дзюбенко Н.Г., Асланов Л.А., Мартыненко Л.Н. // Журн. неорган. химии. – 1981. – **26**. – С. 72 – 75.
17. Миначева Л.Х., Рогачев А.Ю., Кузьмина Н.П., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. – 2003. – **48**, № 12. – С. 1978 – 1985.
18. Nishigani S., Yoshika H., Nakatsu K. // Acta Crystallogr. – 1978. – **B34**. – P. 875 – 881.
19. Amano R., Sato A., Suzuki S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1981. – **54**. – P. 1368 – 1374.