

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ЛИТВИНОВА Юлия Максимовна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КУБАНОВЫХ  
КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$   
(Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Миронов Юрий Владимирович

Новосибирск–2018

<b>Оглавление</b>	
<b>Список сокращений, используемый в рукописи</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>5</b>
<b>ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	<b>10</b>
<b>Координационные полимеры на основе моноядерных и полиядерных цианометаллатов и катионных комплексов <math>Ln^{3+}</math> с N-донорными и O-донорными лигандами</b>	<b>10</b>
1.1. Цианид-ион	10
1.2. Ковалентные цианиды, содержащие терминальные лиганды	12
1.3. Методы получения полимерных цианометаллатов с мостиковыми группами M–CN–M'	13
1.4. Структура соединений на основе моноядерных цианометаллатов и катионных комплексов $Ln^{3+}$ с N-донорными и O-донорными лигандами	14
1.4.1. Полимеры на основе комплексов $[M(CN)_2]^{z-}$ и катионных комплексов лантанидов	14
1.4.2. Координационные соединения на основе квадратных комплексов $[M(CN)_4]^{z-}$	17
1.4.2.1. Соединения на основе квадратных комплексов $[M(CN)_4]^{z-}$ с катионными комплексами $Ln^{3+}$ с N-донорными лигандами	17
1.4.2.2. Соединения на основе квадратных комплексов $[M(CN)_4]^{z-}$ с катионными комплексами $Ln^{3+}$ с O-донорными лигандами	21
1.4.3. Координационные полимеры на основе октаэдрических цианидных комплексов $[M(CN)_6]^{z-}$	28
1.4.3.1. Соединения на основе комплексов $[M(CN)_6]^{z-}$ с катионными комплексами $Ln^{3+}$ с N-донорными лигандами	28
1.4.3.2. Соединения на основе комплексов $[M(CN)_6]^{z-}$ с катионными комплексами $Ln^{3+}$ с O-донорными лигандами	32
1.4.4. Координационные соединения на основе октацианидных комплексов $[M(CN)_8]^{z-}$ и катионных комплексов $Ln^{3+}$	40
1.4.4.1. Координационные соединения на основе комплексов $[M(CN)_8]^{z-}$ и катионных комплексов $Ln^{3+}$ с N-донорными лигандами	41
1.4.4.2. Координационные соединения на основе комплексов $[M(CN)_8]^{z-}$ и катионных комплексов $Ln^{3+}$ с O-донорными лигандами	53
1.4.5. Координационные соединения на основе халькоцианидных кластерных анионов $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и аквакомплексов $Ln^{3+}$	57
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	<b>66</b>
2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования	66
2.2. Методики синтеза	67
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b>	<b>75</b>
3.1. Описание структур полученных соединений	77
3.1.1. Структуры соединений кластерных анионов $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$ с катионами $Ln^{3+}$ и 4,4'-бипиридином	79

3.1.2. Структуры соединений образованных кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q=S, Se, Te) с катионами $\text{Ln}^{3+}$ и 1,10-фенантролином .....	81
3.2. Особенности синтеза соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов лантанидов в присутствии N-донорных лигандов .....	111
3.3 Комплексы катионов лантанидов с кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) .....	112
3.3.1. Комплексы катионов лантанидов с кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и 4,4'-бипиридилем.....	112
3.3.2. Комплексы катионов лантанидов с кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) в присутствии 1,10-фенантролина .....	112
3.3.3. Факторы, влияющие на структуры полученных соединений .....	113
3.4. Физико-химические свойства полученных соединений .....	119
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>123</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>126</b>

## Список сокращений, используемый в рукописи

**РЗЭ** – редкоземельные элементы

**Ln** – лантанид

**КЧ** – координационное число

**пр.гр.** – пространственная группа симметрии

**РСА** – рентгеноструктурный анализ

**EDS** – энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

**ИК** – инфракрасная спектроскопия

**ЭА** – элементный анализ

**biру** – 4,4'-бипиридин, 2,2'-бипиридин

**phen** – 1,10-фенантролин

**DMFA, DMF** – N,N-диметилформамид

**DMA, DMA** – диметилацетамид

**DMSO, DMSO** – диметилсульфоксид

**TGA** – термогравиметрический анализ

**РФА** – рентгено-фазовый анализ



## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность работы*

Актуальность данной работы определяется возрастающим интересом к химии координационных полимеров и бурным развитием данной области, что подтверждается стремительным ростом количества научных статей. Одним из наиболее удобных методов получения таких полимеров является их самосборка в растворах из предварительно синтезированных «строительных блоков». Особое место среди огромного числа таких строительных блоков занимают моноядерные и полиядерные цианидные комплексы. Благодаря большому разнообразию геометрических форм, а также способов координации цианометаллатов к катионам металлов, было получено огромное количество координационных соединений с разнообразными структурными мотивами различной размерности. Интерес к таким соединениям связан с их различными физико-химическими свойствами, что делает такие соединения потенциально перспективными с точки зрения получения разнообразных функциональных материалов. Настоящее исследование выполнено в области синтетической и структурной неорганической химии халькоцианидных тетраэдрических кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Такие комплексы имеют большие линейные размеры, по сравнению с моноядерными цианометаллатами, а также характеризуются высокой стабильностью в щелочах и кислотах. Тетраядерные халькоцианидные кластерные анионы также имеют большое количество цианогрупп, а значит больше координационных мест для связывания катионов металлов, что может привести к образованию координационных соединений с большим числом разнообразных координационных мотивов. Поэтому систематические исследования взаимодействий тетраэдрических кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с различными электрофильными комплексами металлов являются актуальными. Ранее было показано, что взаимодействие халькоцианидных анионов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с катионными комплексами  $3d$  металлов в присутствии органических лигандов приводит к получению координационных полимеров с различной размерностью. Однако взаимодействие таких кластерных комплексов рения с катионными комплексами  $f$ -металлов остается малоизученным. В настоящей работе нами был использован классический подход для химии моноядерных цианометаллатов,

закрывающийся во введении объемных N-донорных органических лигандов в координационную сферу лантанида с целью уменьшения количества координационных мест катиона лантанида для связывания цианогруппами кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ .

### ***Степень разработанности темы***

Химия тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов интенсивно развивается с середины 90х годов. На момент начала выполнения работы имелись сведения о синтезе и строении большого числа соединений на основе тетраэдрических кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов 3d- и 4f-металлов. Несмотря на это, существует значительный пробел в исследовании взаимодействия таких кластерных анионов и катионных комплексов лантанидов в присутствии органических лигандов. В литературе представлено более 30 соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов 3d-металлов с разнообразными N-донорными лигандами. Однако существует лишь один пример соединения на основе тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов и катионных комплексов с 1,10-фенантролином.

***Целью данной работы*** данной работы является синтез и определение кристаллической структуры новых координационных соединений на основе тетраэдрических халькоцианидных комплексов рения и катионных комплексов лантанидов с органическими лигандами, а также исследования их физико-химических свойств.

В соответствии с поставленной целью решались следующие ***задачи***:

1. разработка методов синтеза новых координационных соединений, содержащих кластерные анионы  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионные комплексы  $\text{Ln}^{3+}$  и N-донорные органические лиганды
2. исследование строения и состава координационных соединений различными методами, такими как рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ
3. систематическое исследование кристаллических структур полученных соединений
4. выявление факторов, влияющих на типы структур образующихся соединений

## 5. исследование физико-химических свойств полученных соединений

### *Научная новизна*

Разработаны методы синтеза и получено 26 новых соединений. Для всех соединений получены монокристаллы и определена кристаллическая структура методом рентгено-структурного анализа (РСА). Показано, что взаимодействие тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с катионами лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Lu}$ ) в присутствии ароматических N-донорных лигандов: 1,10-фенантролина и 4,4'-бипиридила приводит к образованию соединений с ионной, олигомерной, цепочечной, слоистой и каркасными структурами.

Установлено, что кластерные комплексы способны связываться с катионными комплексами лантанидов, используя 2 или 3 цианогруппы, образуя координационные полимеры с различной размерностью. Изучено влияние различных факторов: ионного радиуса катиона лантанида, природы лиганда и условий проведения синтеза на структуру образующегося соединения. Показано, что размерность полученных координационных полимеров увеличивается с ростом температуры сольвотермального синтеза. Исследования магнитных свойств семейства соединений  $\{[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  показали наличие слабых взаимодействий между парамагнитными центрами  $\{\text{Ln}^{3+}\}_2$ .

Методы синтеза новых соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения, их кристаллическая структура и физико-химические свойства являются вкладом в фундаментальные знания в области координационной химии.

### *Практическая значимость*

Кристаллографические данные для впервые полученных в рамках настоящего исследования 26 соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и являются общедоступными.

### *Методология и методы диссертационного исследования*

Настоящая работа относится к области синтетической и структурной химии тетраэдрических халькоцианидных комплексов рения. Основной частью работы является синтез новых координационных соединений и получение их монокристаллов пригодных для рентгеноструктурного анализа – РСА и приготовления образцов для аналитических процедур и изучения физико-химических свойств. Для достоверного определения структуры и состава полученных соединений использовались такие методы

анализа, как рентгено-структурный анализ (**РСА**), рентгено-фазовый анализ (**РФА**), полуколичественный элементный анализ на тяжелые элементы (**EDS**), количественный элементный анализ на содержание легких элементов (**C, H, N**), **ИК**-спектроскопия и термогравиметрический анализ – **ТГА**. Для исследования физико-химических свойств полученных соединений было проведено исследование магнитной восприимчивости.

#### ***Положения, выносимые на защиту:***

- оригинальные данные по синтезу и кристаллическому строению 26 координационных соединений
- результаты анализа координационных мотивов и упаковок полученных соединений
- результаты изучения факторов, влияющих на структуры полученных соединений
- физико-химические свойства полученных соединений

#### ***Личный вклад автора***

Экспериментальная часть работы, в том числе подготовка и проведения синтеза, выделение и очистка полученного продукта, получение монокристаллов, пригодных для исследования методом рентгеноструктурного анализа, интерпретация ИК-спектров, термограмм, дифрактограмм выполнена непосредственно диссертантом. Определение, решение и уточнение кристаллических структур полученных соединений выполнено совместно с соавторами. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикации по теме проводилась совместно с соавторами и научным руководителем.

#### ***Апробация работы***

Основные результаты докладывались на следующих конференциях: «XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии» (Казань, 2014), «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2015), «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015. (Бердск, 2015), «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016), «Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Екатеринбург, 2016), «III Российский день редких земель» (Новосибирск, 2017), «Ломоносов-2017» (Москва, 2017), «XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии» (Нижний Новгород, 2017).

#### ***Публикации***

Основные результаты работы опубликованы в 7 статьях, 3 из которых в отечественных рецензируемых изданиях и 4 в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 10 докладов.

### ***Степень достоверности результатов исследований***

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных данными других методов исследования. Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах, доложены на конференциях международного уровня и признаны достоверными.

### ***Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия***

Диссертационная работа соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

### ***Объем и структура работы***

Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 96 рисунков, 4 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), описания экспериментальных результатов и их обсуждения (глава 3), выводов, списка литературы и приложений, в котором приведены детали рентгеноструктурных экспериментов.

Работа проводилась в соответствии с планами научно-исследовательских работ института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН «V.44.4.11. Синтез, изучение строения и физико-химических свойств низкоразмерных и сложных кластерных халькогенидных соединений металлов V-VII групп. Химический дизайн новых функциональных материалов с заданной структурой и свойствами».

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

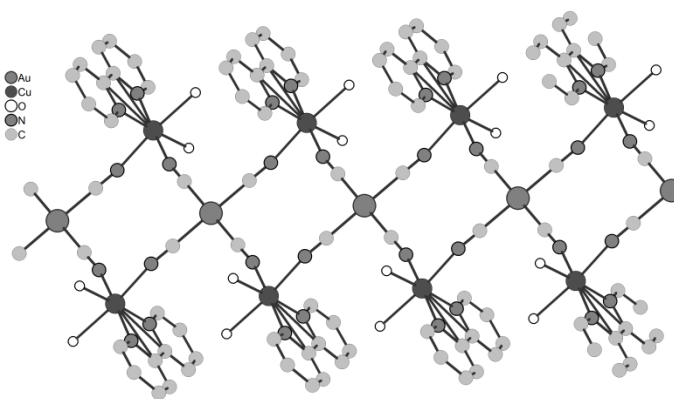
### Координационные полимеры на основе моноядерных и полиядерных цианометаллатов и катионных комплексов $Ln^{3+}$ с N-донорными и O-донорными лигандами

В последние несколько десятилетий активно исследовались координационные соединения на основе моноядерных цианометаллатов. Такой интерес связан с их физико-химическими свойствами, такими как магнитные свойства, микропористость, каталитическая активность и люминесценция [1-15]. Изучение свойств таких соединений началось с исследований группы каркасных соединений, построенных на гексацианометаллатах: берлинской лазури и ее аналогов [16, 17]. Среди огромного множества соединений, основанных на цианометаллатах, отдельное внимание можно уделить соединениям, в состав которых включены катионные комплексы  $f$ -металлов. Такие циано-мостиковые комплексы являются перспективными с точки зрения изучения магнитных взаимодействий между металлоцентром аниона цианометаллата и иона лантанида через мостиковые цианогруппы, а также открывает возможность изучения оптических свойств, благодаря присутствию лантанида [18, 19]. Кроме этого, введение парамагнитных ионов лантанидов может привести к появлению интересных магнитных свойств, за счет большого магнитного момента и магнитной анизотропии. Так как химия таких соединений очень обширна, в данном обзоре мы остановились на полимерных соединениях, построенных из анионов цианометаллатов и катионных комплексов лантанидов с N-донорными и O-донорными лигандами.

#### 1.1. Цианид-ион

Цианид-ион  $CN^-$  - лиганд, образующий множество разнообразных комплексов. Цианидные комплексы известны почти для всех переходных металлов  $d$ -группы, а также для ряда непереходных металлов. Электронная конфигурация иона  $CN^-$   $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ , что соответствует тройной связи между атомами C и N (одной  $\sigma$ -связи и двум  $\pi$ -связям). Расстояние между атомом N и атомом C равно  $1,16\text{\AA}$ , в случае несвязанного цианид-иона. Цианид-ион является амбидентатным

лигандом, способным координироваться как атомом азота, так и атомом углерода. Помимо этого, цианидный лиганд может выполнять роль как  $\sigma$ -донора, так и  $\pi$ -акцептора. Цианид-ион, выступая  $\sigma$ -донором образует прочную связь М–С. Цианидный лиганд является лигандом сильного поля, таким образом стабилизируя ионы металла в низкоспиновом состоянии. Однако цианид-ион способен также выступать в качестве N-донора за счет не поделенной пары азота, и является лигандом слабого поля. Таким образом, происходит стабилизация иона металла в высокоспиновом состоянии. Анализ углов связей показал, что при связывании иона металла через атом углерода, угол связи М–С–N почти линейен. Так в комплексе  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Au}(\text{CN})_4)_{0.5}][\text{Au}(\text{CN})_4]_{1.5}$  (рис. 1) угол связи Au-C-N равен  $178,5^\circ$ , в то время как угол Cu-N-C равен всего  $166,9^\circ$  [20].



**Рис. 1.** Структура цепочки в соединении  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Au}(\text{CN})_4)_{0.5}][\text{Au}(\text{CN})_4]_{1.5}$

Т.к. цианид-лиганд является амбидентантным, то при образовании мостика М–CN–М', возможно явление изомеризации. Явление мостиковой изомерии можно наблюдать примере двух комплексов:  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5]$  ( $\nu(\text{CN}) = 2120$ ) и  $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co}(\mu\text{-NC})\text{Co}(\text{CN})_5]$  ( $\nu(\text{CN}) = 2120$ ) [21].

В растворе несвязанный цианид-ион имеет частоту валентных колебаний  $\nu(\text{CN}) = 2080 \text{ см}^{-1}$ . Для цианидных металло-комплексов наблюдаются интенсивные пики в диапазоне  $1950\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$ . Терминальные циано-группы дают интенсивные пики в области  $2070\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$ . При координации дополнительного иона металла через атом азота, частота валентных колебаний сдвигается на  $50\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ . Частота валентных колебаний связи М–С обнаруживается в более низкочастотной области ( $<600 \text{ см}^{-1}$ ). Цианидные комплексы, в которых ион металла находится в высокоспиновом состоянии и принимает участие в  $\pi$ -связывании, испытывает понижение частоты колебания  $\nu(\text{CN})$ . Цианидные комплексы, в которых атом металла участвует  $\sigma$ -

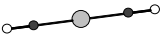
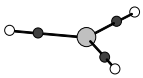
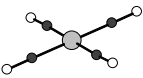
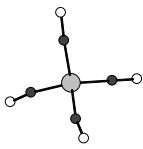
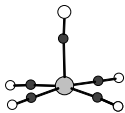
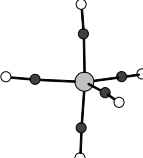
связывании, испытывают повышение частоты колебания  $\nu(\text{CN})$ . Например  $\nu(\text{CN})$  для комплекса  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  равно  $2135 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu(\text{CN})$  для комплекса  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  равно  $2098 \text{ см}^{-1}$ . При переходе от терминального лиганда к мостиковому происходит дальнейшее увеличение  $\nu(\text{CN})$ . Таким образом можно сделать вывод, что на значение  $\nu(\text{CN})$  влияют два фактора:  $\sigma$ -донирование с атома углерода на металл (который увеличивает значение  $\nu(\text{CN})$ ). Обратное  $\pi$ -донирование должно уменьшать  $\nu(\text{CN})$ , если оно есть.

## 1.2. Ковалентные цианиды, содержащие терминальные лиганды

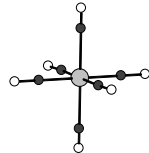
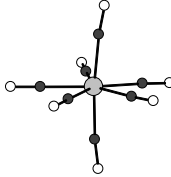
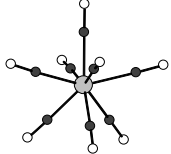

В данную группу цианидов входят комплексные соединения переходных металлов, представленные широким разнообразием комплексов с различной геометрией иона. В таб. 1 представлены примеры цианидных комплексов, их координационное число и окружение.

Т а б л и ц а 1

Примеры мооядерных цианидных комплексов

КЧ, окружение центрального иона	Пример	Координация центрального иона
2, линейное	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	
3, треугольное	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	
4, квадратное	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	
4, тетраэдрическое	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	
5, тетрагонально-пирамидальное	$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$	
5, тригонально-бипирамидальное	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	



6, октаэдрическое	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	
7, пентагонально-бипирамидальное	$[\text{Re}(\text{CN})_7]^{4-}$	
8, додекаэдрическое	$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$	
8, квадратно-антипризматическое	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$	

### 1.3 Методы получения полимерных цианометаллатов с мостиковыми группами M–CN–M'

Кристаллические фазы соединений на основе цианометаллатов и катионных комплексов металлов, имеющие полимерные структуры, образуются в растворах при взаимодействии цианидных комплексов  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{z-}$  и катионов металлов.

Однако, в ряде случаев, при прямом взаимодействии компонентов в растворе, подобные соединения очень быстро образуют мелкокристаллические или рентгеноаморфные осадки, а при этом большинство таких соединений малорастворимы или вовсе не растворимы. В связи с малой растворимостью перекристаллизация полученного продукта затруднительна или невозможна. Поэтому для синтеза монокристаллов пригодных для исследования методом РСА был разработан ряд подходов.

Общей идеей среди таких подходов является замедление роста кристаллов.

1. замедление смешения растворов, реализующееся следующими способами:
  - а. наслаивание растворов, отличающихся по плотности, друг на друга в пробирке с перетяжкой

- б. медленная диффузия растворов в U-образных трубках через гель агарозы или силикагеля
2. введение дополнительных лигандов с целью их конкуренции с циано-группами за координационные места катионов металла, и, как следствие, снижению скорости образования продукта
  3. замещение CN-групп цианометаллата с целью блокирования части координационных мест, для получения готовых строительных блоков для синтеза координационных полимеров
  4. в случае образования рентгеноаморфного осадка иногда возможна его перекристаллизация с помощью сольвотермального метода

#### **1.4 Строение соединений на основе моноядерных цианометаллатов и катионных комплексов $Ln^{3+}$ с N-донорными и O-донорными лигандами**

Согласно классификации, координационные мотивы могут иметь различную размерность, в зависимости от числа направлений в которых распространяются фрагменты  $-M'-NC-M-CN-M'-$ :

- 0D-структуры ионного и молекулярного типа
- 1D-структуры цепочечного типа, представленные линейными, зигзагообразными, спиралевидными (гомохиральными) и двойными цепочками
- 2D-структуры, основным координационным мотивом которых являются слои
- 3D-структуры каркасного типа

В данной работе мы будем придерживаться данной классификации с целью объединения полученных структур и их обсуждения.

##### **1.4.1 Полимеры на основе комплексов $[M(CN)_2]^{z-}$ и катионных комплексов лантанидов**

Координационные полимеры на основе дицианометаллатов с катионными комплексами лантанидов преимущественно представлены соединениями на основе  $[Au(CN)_2]^-$  и  $[Ag(CN)_2]^-$  с аквакомплексами лантанидов.

Дицианоаурат  $[Au(CN)_2]^-$  представляет собой металлосодержащий мостиковый

лиганд, который легко образует координационные полимеры, а также часто проявляет взаимодействия  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ , иначе известные как ауروفильные взаимодействия. Такие соединения нередко проявляют люминесценцию, параметры которой зависят от межатомного расстояния  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ . По аналогии, также известны соединения, включающие анионные комплексы  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , содержащие близкие контакты  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ . Наиболее широко изученные координационные полимеры дицианоаурата и дицианоаргентата представлены обширной серией соединений с общими формулами  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]$ ,  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3]$ ,  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}(\text{CN})_2\}_3]$  и  $[\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]$  [22-32]. Также получена серия координационных полимеров  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) [27-29, 33, 34]. Среди этих соединений можно обнаружить всего два структурных типа.

Соединения  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]$  кристаллизуются в ромбической сингонии, в пространственной группе  $I2_12_12_1$ . Эти соединения имеют 1D-структуру, основной структурный мотив которой представлен цепочками  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]^{2-}$ , образованными чередованием анионных комплексов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  с комплексами  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]^-$ , связанными мостиковыми цианогруппами (рис 2). Атом лантанида имеет КЧ = 10, координационная сфера включает в себя 8 атомов кислорода четырех нитратных групп и два атома азота двух цианогрупп. Координационный полиэдр – двухшапочная тригональная призма. Цепочка имеет зигзагообразную форму. Катионы тетрабутиламмония, компенсирующие отрицательный заряд полимерной цепи  $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]^{2-}$ , расположены в пустотах упаковки.

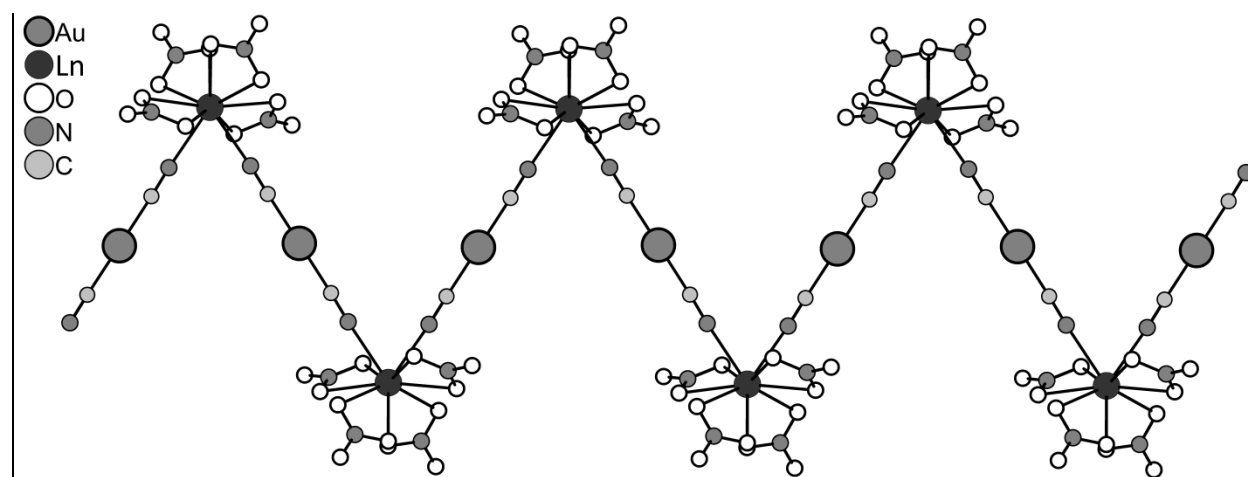


Рис. 2. Строение зигзагообразной цепочки  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]_n$

Соединения с общей формулой  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm} - \text{Er}$ ) кристаллизуются в гексагональной сингонии, в пространственной группе  $P6_3/mct$  и имеют каркасную структуру (рис. 3 а, б). Каждый катионный комплекс  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$

координирован шестью анионными комплексами через мостиковые цианогруппы, образуя трехмерный каркас типа *Kagome* [35]. В структуре находятся два таких взаимопрорастающих каркаса, при этом наблюдаются взаимодействия между атомами Au соседних каркасов. В координационной сфере ионов  $\text{Ln}^{3+}$  находятся шесть атомов азота цианогрупп и три атома кислорода воды. КЧ атома лантанида равно 9, а координационный полиэдр представлен трехшапочной тригональной призмой.

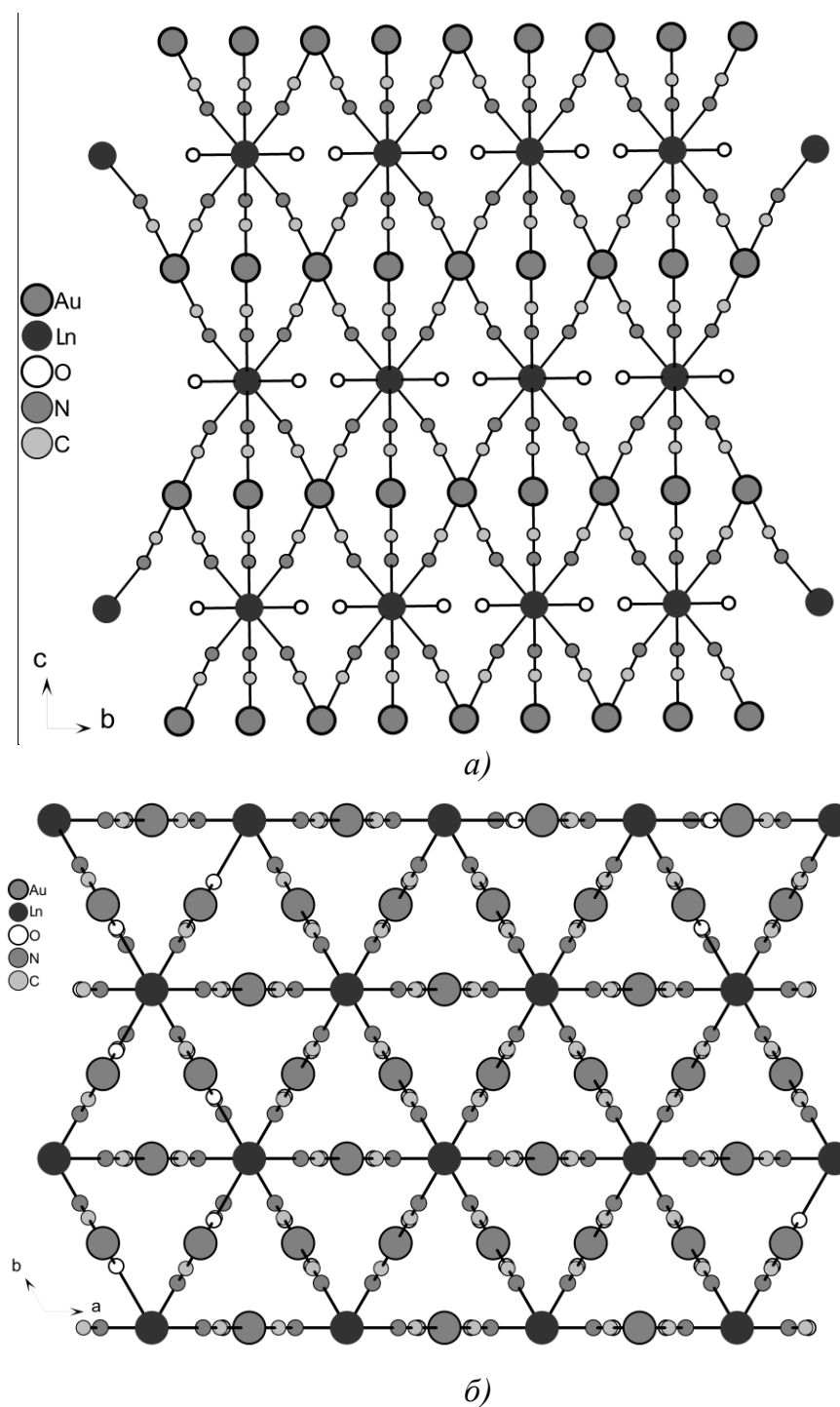


Рис. 3. Структура каркаса  $\{\text{Ln}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3\}_n$  (а, б)

Для серии соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_3]$  были проведены исследования люминесцентных свойств. При возбуждении УФ-светом дицианометаллаты ковалентно связанные с лантанидами, переносят энергию к центру 4f металла, что приводит к сенсibilизированию фотолюминесценции. Эффективный перенос энергий был обнаружен для Pr-, Eu-, Tb- и Dy-содержащих соединений. Для соединений с общей формулой  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]$  не было обнаружено эффективной передачи энергии между  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  и  $\text{Ln}^{3+}$ . Это объясняется отсутствием ауروفильных взаимодействий Au-Au, что предположительно играет важную роль в процессе переноса энергии.

Можно заключить, что анионные комплексы  $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$  выполняют роль структурных единиц в составе координационных полимеров с разными размерностями (1D, 3D) и мотивами связывания в структуре, несмотря на небольшое число цианогрупп, способных выступать в качестве мостиков для связывания катионных комплексов лантанида.

#### 1.4.2 Координационные соединения на основе квадратных комплексов $[\text{M}(\text{CN})_4]^{z-}$

##### 1.4.2.1 Соединения на основе квадратных комплексов $[\text{M}(\text{CN})_4]^{z-}$ с катионными комплексами $\text{Ln}^{3+}$ с N-донорными лигандами

Анализ литературы показал, что полимерные цианомостииковые соединения с катионами лантанидов, координированными хелатными ароматическими N-донорными лигандами, представлены структурами с цепочечным мотивом [36-39].

Соединения, имеющие 1D-структуру, представлены в литературе зигзагообразными цепочками и цепочками с так называемой, “лестничной” структурой. При этом соединения на основе цианометаллатов и катионных комплексов лантанидов с большим радиусом склонны образовывать двойные цепочки (лестничная структура), а соединения с катионами лантанидов меньшего радиуса образуют зигзагообразные цепочки. Так на основе тетрациано платината и катионных комплексов лантанидов с 2,2':6',2''-терпиридином была получена серия соединений, в структуре которых представлены цепочки с лестничным мотивом [38, 40] ( $\text{Ln} = \text{La Pr}$  и  $\text{Eu}$ ), а также серия соединений ( $\text{Ln} = \text{Nd, Eu, Ho, Yb}$ ) в которых в качестве

структурного мотива выступают зигзагообразные цепочки [41]. Рассмотрим строение этих соединений на примере соединений  $[\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\{\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оба соединения имеют цепочечную 1D-структуру, однако в первом случае были получены зигзагообразные цепочки, а во втором цепочки с лестничной структурой.

Соединение  $[\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ . Структура соединения  $[\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  основана на полимерных нейтрально заряженных зигзагообразных цепочках, образованных чередованием анионов  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  и катионных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы. При этом каждый цианидный комплекс использует две цианогруппы, находящиеся в *цис*-положении для образования цепочки. Молекулы терпиридина в полимерной цепи расположены в «*транс*»-положении относительно линии проходящей через центры атомов Eu (рис. 4). КЧ катиона  $\text{Eu}^{3+}$  равно 9 (трехшапочная тригональная антипризма), а координационная сфера включает в себя 3 атома азота лиганда, 2 атома азота мостиковых цианогрупп, 2 атома кислорода нитрат-иона и 2 атома кислорода координированных молекул воды. В упаковке соединения цепочки располагаются параллельно друг другу, образуя супрамолекулярный каркас за счет разветвленной сети водородных связей между атомами кислорода воды, координированной к атомам лантанида и атомами азота цианогрупп тетрациано платинат-аниона. Интересной особенностью упаковки является наличие небольших пор канального типа, заполненных сольватными молекулами  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

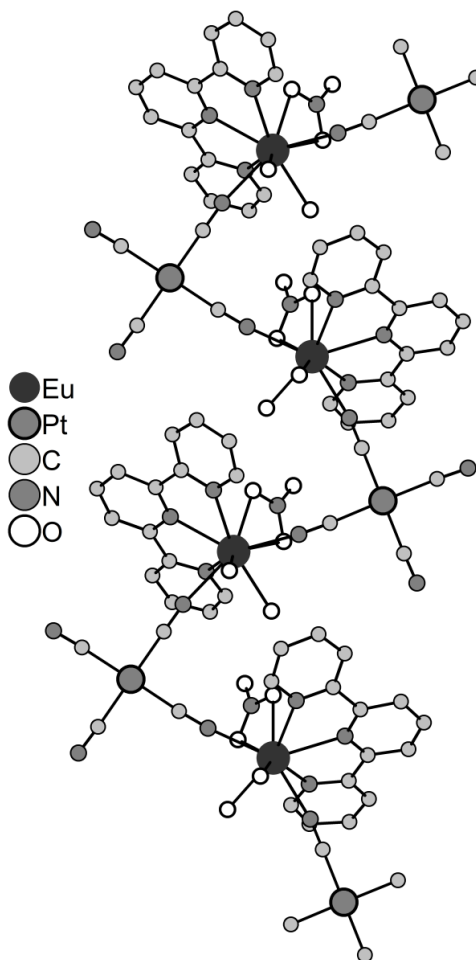


Рис. 4. Структура полимерной цепи  $[\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4]$

В литературе также можно найти два примера соединений со структурой полимерных цепей аналогичных соединению, описанному выше:  $[\text{Ho}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\text{Nd}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot (\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_{0,5}$ , [40], отличающихся, однако, сольватным составом. Также было описано соединение с цепочечной структурой с формулой  $[\text{Yb}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{Pt}(\text{CN})_4)] \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CN}$  [40]. Структура данного соединения также основана на нейтрально заряженной зигзагообразной цепочке, образованной анионами  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ , связанными с катионными комплексами лантанидов  $\text{Yb}^{3+}$  через мостиковые *цис*-цианогруппы. Однако молекулы лиганда для данного соединения располагаются в «*цис*-положении» *цис* относительно полимерной цепи. Благодаря этому упаковка соединения является более плотной, в связи с чем в ней отсутствуют поры канального типа.

Соединение  $[\{\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа *P*-1. Структура соединения образована электронейтральными двойными цепочками (рис. 5). Такая цепочка

образуется за счет того, что зигзагообразные цепочечные фрагменты, подобные по строению описанному в предыдущем случае, дополнительно соединены между собой цианидным комплексом  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . В данном случае каждый катион  $\text{Eu}^{3+}$  связан как *цис*-, так и *транс*-цианогруппами тетрациано платинат-аниона. КЧ атома европия равно 9, координационный полиэдр - трехшапочная тригональная призма, а координационная сфера включает в себя 3 атома азота лиганда, 3 атома азота мостиковых цианогрупп и 3 атома кислорода координированных молекул воды. Двойные цепочки укладываются в упаковке параллельно друг другу и образуют супрамолекулярный каркас за счет разветвленной сети водородных связей. Соединения  $[\{\text{La}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}_3] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\{\text{Pr}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с аналогичным строением полимерной цепи, были опубликованы в другой работе [40]. По данным этих двух работ можно сделать вывод, что лантаниды с большим ионным радиусом склонны к образованию двойных цепочек (La, Pr), в то время как лантаниды с меньшим ионным радиусом образуют одинарные цепочки (Ho, Yb). Для Eu были получены оба типа соединений.

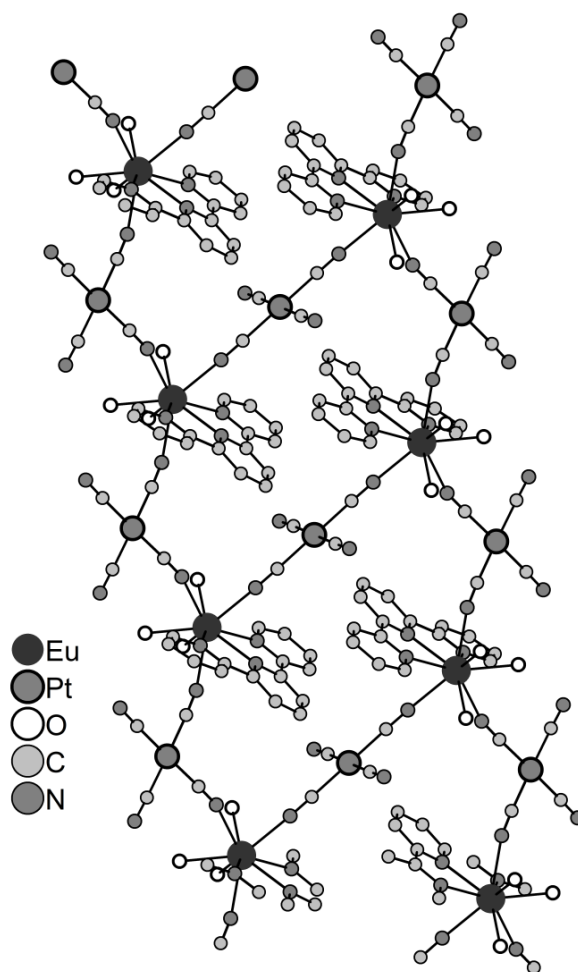


Рис. 5. Строение полимерной цепи  $[\{\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_3\}_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}_3]$



$[\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  и  $[\{\text{Eu}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показало, что оба соединения демонстрируют эффективный внутримолекулярный перенос энергии с донора на акцептор. В обоих соединениях молекулы терпиридина и тетрацианоплатинат анионы ковалентно связаны с катионом  $\text{Eu}^{3+}$ , вследствие чего внутримолекулярный перенос энергии происходит с двух донорных частиц. В спектрах возбуждения обоих соединений проявляются полосы в диапазоне 350–355 нм, которые соответствуют  $f-f$ -переходам  $\text{Eu}^{3+}$ . Времена жизни составляют 420 и 360 мкс соответственно.

#### 1.4.2.2 Соединения на основе квадратных комплексов $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ с катионными комплексами $\text{Ln}^{3+}$ с O-донорными лигандами

Взаимодействие  $\text{Ln}^{3+}$  и  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  приводит к образованию широкого ряда соединений  $\text{Ln}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . В литературе данная серия соединений обсуждается в терминах двух семейств: «желтых» соединений, включающих катионы лантанидов начала ряда (La – Tb) и «красных» соединений для лантанидов второй половины ряда (Tb – Lu) [42, 43]. Соединения, принадлежащие к обоим семействам, имеют слоистые структуры. «Желтые» соединения имеют общую формулу  $\text{Ln}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$ ). Каждый анионный комплекс  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  связан с двумя катионными комплексами  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  через мостиковые цианогруппы. Находящиеся *транс*-положении. В тоже время каждый катионный комплекс  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  связан с тремя анионными комплексами  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Таким образом, образуется слой (рис.6). КЧ лантанида равно 9. В координационную сферу включены три атома азота мостиковых цианогрупп и 6 атомов кислорода воды. Координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма.

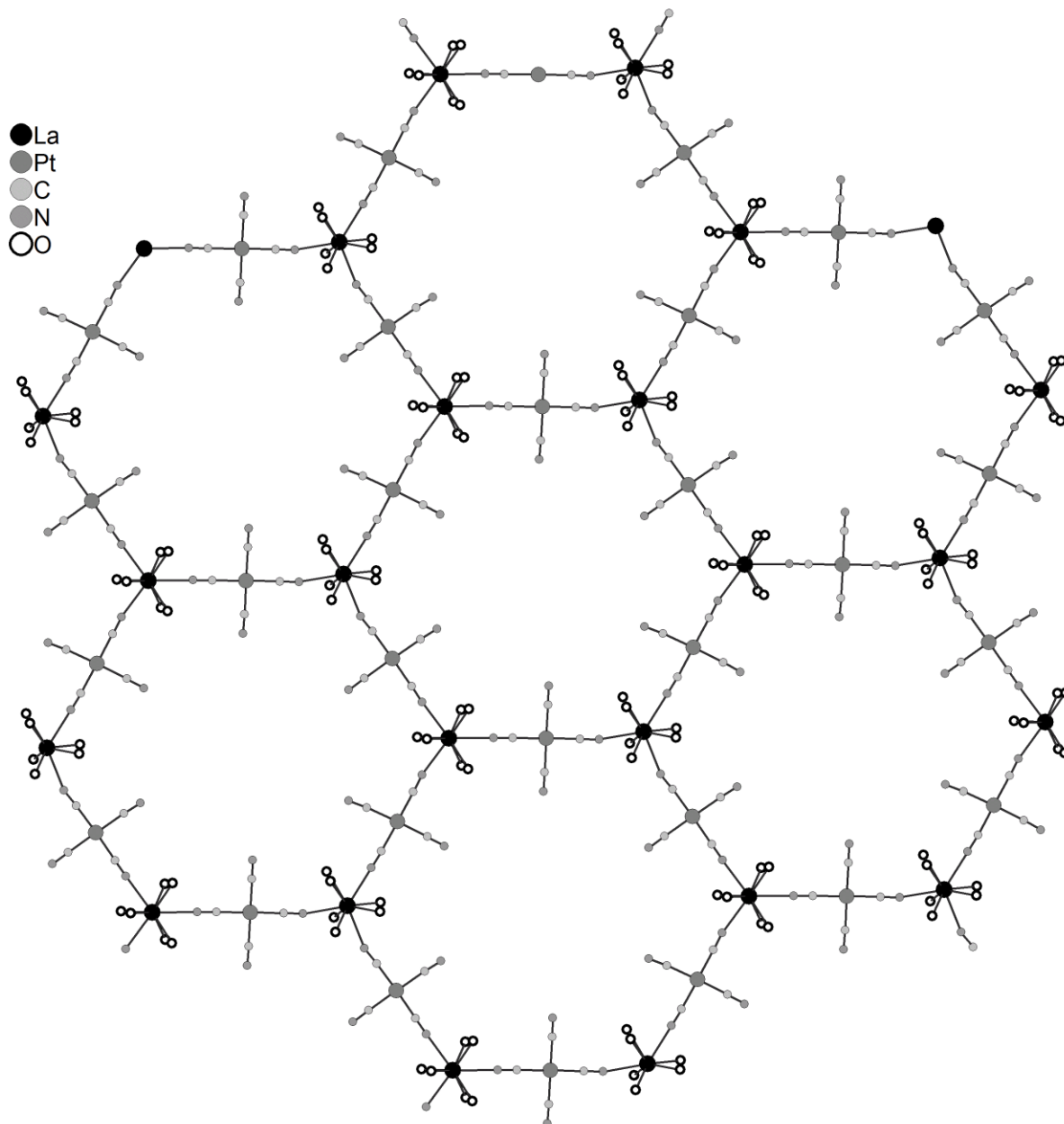


Рис. 6. Строение слоя  $\{La_2[Pt(CN)_4]_3\}$

Общая формула «красных» соединений:  $Ln_2[Pt(CN)_4]_3 \cdot 21H_2O$  (Tb – Lu). Данная серия соединений включает в себя катионы лантанидов с меньшим радиусом. Каждый анионный комплекс  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  связан с четырьмя катионными комплексами  $[Ln(H_2O)_6]^{3+}$  через мостиковые цианогруппы. Каждый катионный комплекс  $[Ln(H_2O)_6]^{3+}$  связан с двумя анионными комплексами  $[Pt(CN)_4]^{2-}$ . Таким образом, образуется слой (рис. 7). В отличие от «желтых» соединений, КЧ катиона лантанида в данном случае равно 8. Координационная сфера включает два атома азота цианогрупп и 6 атомов кислорода воды.

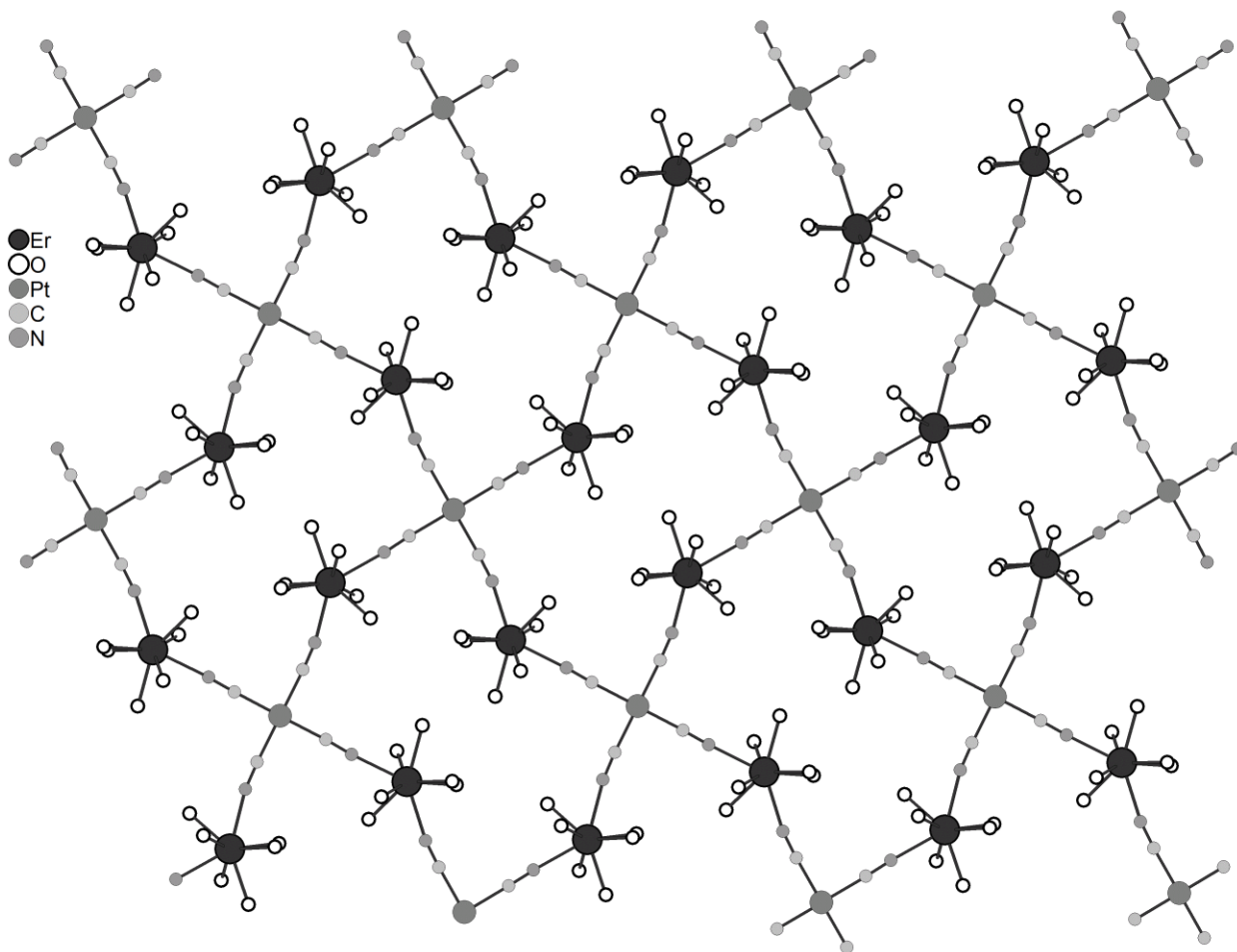


Рис. 7. Структура слоя  $\{Er_2[Pt(CN)_4]_3\}$

Были изучены люминесцентные свойства для серии соединений  $Ln_2[Pt(CN)_4]_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 6$ ,  $Ln = La-Lu$ ,  $n = 5.5$ ,  $Ln = Eu, Tb$ ). Для большинства ионов лантанидов такие соединения проявляют в основном интенсивную поляризационно-зависимую широкую полосу эмиссии  $[Pt(CN)_4]^{2-}$ . Было обнаружено, что цвет и интенсивность излучения зависят от природы катиона лантанида.

Взаимодействие  $Ln^{3+}$  ( $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) и  $[Pd(CN)_4]^{2-}$  приводит к образованию соединений с общей формулой  $Ln_2[Pd(CN)_4]_3 \cdot 12H_2O$  ( $Ln = Eu, Nd$ ) [44, 45]. Основной структурный мотив представлен полимерными цепями, образованными чередованием анионных комплексов  $[Pd(CN)_4]^{2-}$  и катионных комплексов  $[Ln(H_2O)_6]^{3+}$  связанных посредством мостиковых цианогрупп (рис. 8). Каждый цианидный комплекс использует две цианогруппы в *цис*-положении для образования цепи. Координационная сфера  $Ln^{3+}$  включает три атома азота цианогрупп и шесть атомов кислорода воды. Координационный полиэдр - треугольная трехшапчатая призма. В этой работе также указывается на существование соединений  $Se_2[Pt(CN)_4]_3 \cdot nH_2O$ , которые отличаются от предыдущих двух гидратными числами,  $n = 18$  и  $21$ .

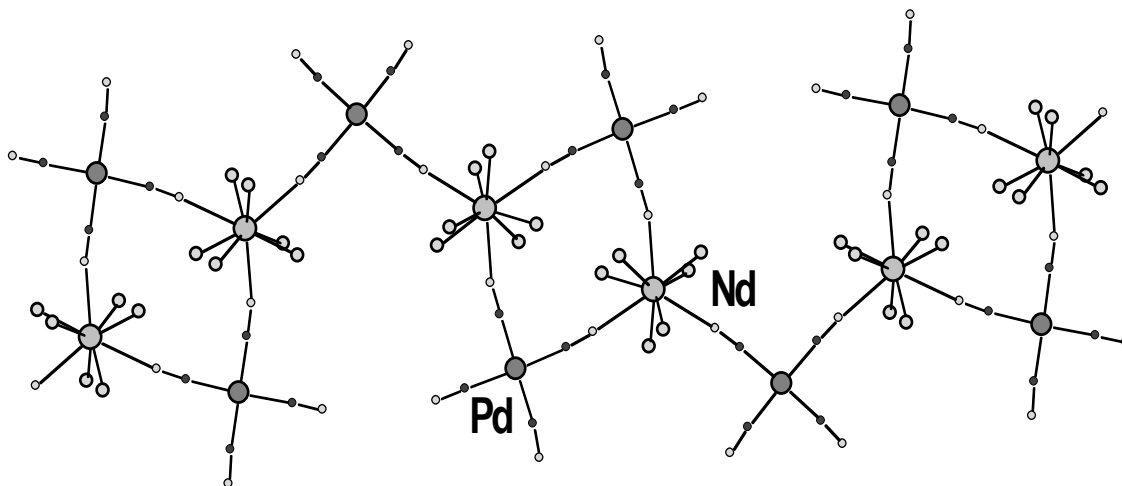


Рис. 8. Структура полимерной цепи  $\{Nd_2[Pd(CN)_4]_3\}$

Взаимодействие цианидных комплексов  $[M(CN)_4]^{2-}$  с катионами лантанидов  $Ln^{3+}$  в среде О-донорных органических растворителей, таких как ДМФ (диметилформамид), ДМА (диметилацетамид) и ДМСО (диметилсульфоксид) приводит к получению соединений с различными полимерными структурами цепочечного типа.

Соединения с общей формулой  $\{(DMF)_{10}Ln_2[M(CN)_4]_3\}_\infty$  были получены в реакции обмена при взаимодействии  $LnCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $K_2[M(CN)_4]$  в молярном соотношении 2:3 в ДМФА при комнатной температуре [46-49]. Все эти соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр.  $P-1$  и представлены четырьмя разными мотивами полимерной цепи:

а) соединения с формулой  $[(DMF)_{10}Ln_2[Ni(CN)_4]_3]_\infty$  ( $Ln = Sm, Eu, Er, Yb$ ) [46, 48] (рис. 9). Соединения имеют 1D- структуру, представленную полимерными цепочками (тип а). В основе цепочки лежат димерные фрагменты, в которых два катионных комплекса  $\{Ln(DMF)_5\}^{3+}$  соединены между собой мостиковыми анионными комплексами  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  через цианогруппы, находящиеся в *цис*-положении. В свою очередь такие димерные фрагменты  $\{Ln_2Ni_2(CN)_4\}$  соединены между собой анионами  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  посредством двух цианогрупп, находящихся в *транс*-положении. Координационное окружение лантаноидов включает в себя 5 атомов кислорода молекул DMF и три атома азота цианогрупп. Координационное число лантанида равно 8, а координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма.

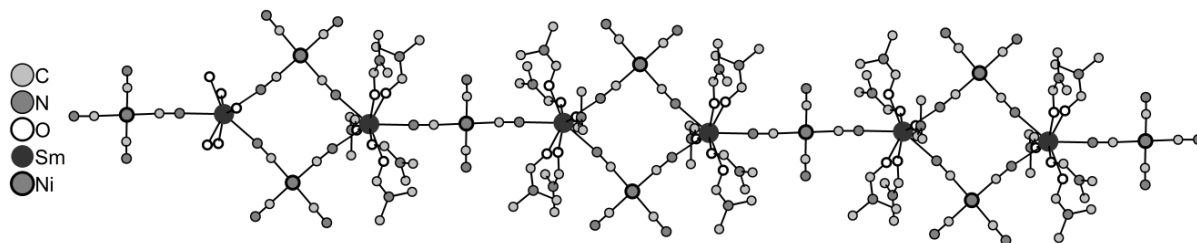


Рис. 9. Структура цепочек  $[(DMF)_{10}Ln_2\{M(CN)_4\}_3]_{\infty}$ . Тип а.

б) соединения с формулой  $[(DMF)_{12}Ce_2\{M(CN)_4\}_3]$   $M = Pt, Ni$  [49] (рис. 10).

Соединения имеют 1D- структуру, представленную полимерными цепочками (тип б). Основной структурный мотив этих цепочек очень похож на тип а. В основе цепочки также лежат димерные фрагменты, в которых два катионных комплекса  $\{(DMF)_6Ce\}^{3+}$  соединены между собой двумя мостиковыми анионными комплексами  $[M(CN)_4]^{2-}$  посредством цианогрупп в *цис*-положении. Такие димерные фрагменты образуют полимерные цепи, координируясь через анионный комплекс  $[M(CN)_4]^{2-}$  через мостиковые CN-группы в пара-положении. Принципиальное отличие данного типа цепочек от типа а состоит в том, что в координационном окружении лантанида находится 6 молекул лиганда, а не 5, что приводит к тому, что цепочка имеет не линейную форму, а зигзагообразную. Координационная сфера атома церия включает в себя 6 атомов кислорода молекул ДМФА и три атома азота цианогрупп. Координационное число равно 9, а координационный полиэдр – одношапочная квадратная антипризма.

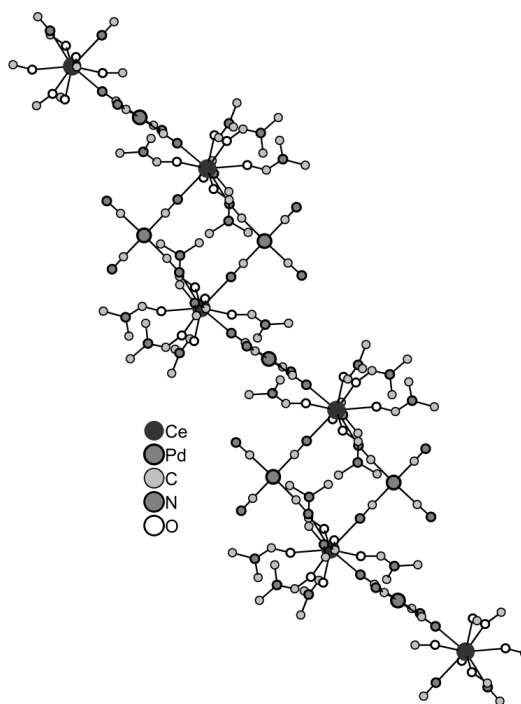
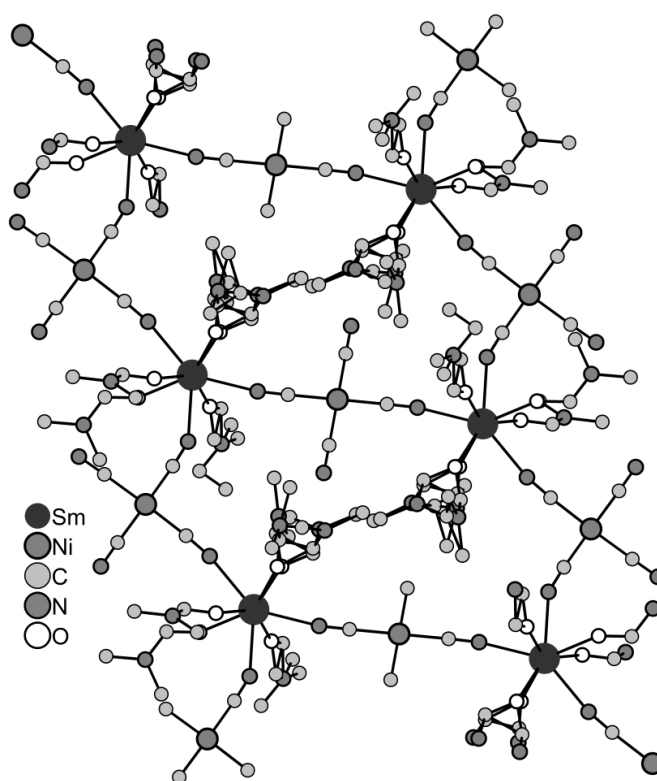


Рис. 10. Структура цепочек  $[(DMF)_{12}Ce_2\{M(CN)_4\}_3]_{\infty}$ . Тип б.

с) серия соединений с общей формулой  $[(DMF)_{10}Ln_2\{M(CN)_4\}_3]_{\infty}$  ( $M = Pd, Ln = Y, Sm, Eu, Yb; M = Ni, Ln = Eu, Sm, Ho$ ) [46, 48] (рис. 11). Соединения имеют полимерную структуру, в основе которой лежат цепочки с лестничным мотивом (тип с). Два цепочечных фрагмента, образованных чередованием анионов  $[M(CN)_4]^{2-}$  и катионных комплексов лантанидов  $Ln^{3+}$ , образуют лестничный мотив, дополнительно связываясь через мостиковые цианогруппы аниона  $[M(CN)_4]^{2-}$ . КЧ атома лантанида равно 8. Координационный полиэдр  $Ln^{3+}$  – искаженная квадратная антипризма, в координационную сферу которой включены четыре атома кислорода ДМФА и четыре атома азота цианогрупп цианометаллата.



**Рис. 11.** Структура цепочек  $[(DMF)_{10}Ln_2\{M(CN)_4\}_3]_{\infty}$ . Тип с.

d) соединения с общей формулой  $[(DMF)_5Ln\{Ni(CN)_4\}Cl]$  ( $Ln = Sm, Yb$ ) [48] (рис 12). Структура соединений представлена простыми полимерными цепочками (тип d)  $[(DMF)_5Ln\{Ni(CN)_4\}Cl]$  ( $Ln = Sm, Yb$ ), построенными из чередующихся катионных комплексов  $Ln^{3+}$  и анионных комплексов  $[M(CN)_4]^{2-}$ , соединенных мостиковыми цианогруппами в *транс*-положении. В отличие от соединений с типом *a* и *b*, координационные окружения катионов лантанидов в этих комплексах включают хлорид-ион. Координационное число равно 8. Координационный полиэдр –

искаженная квадратная антипризма, в координационной сфере находятся 5 атомов кислорода ДМФА, два атома азота цианогрупп и один хлорид-ион.

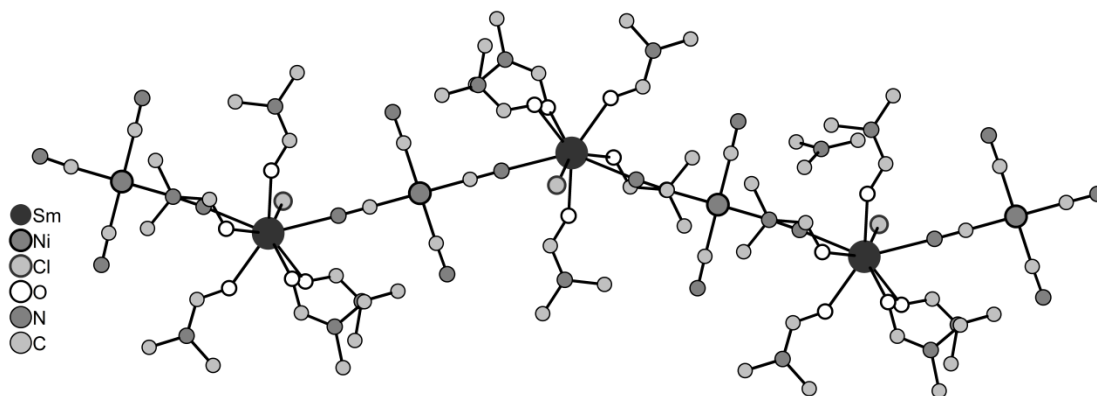


Рис. 12. Структура цепочек  $[(DMF)_{10}Ln_2\{M(CN)_4\}_3]_{\infty}$ . Тип d.

Взаимодействие  $K_2[M(CN)_4]$  с солями  $Ln(NO_3)_3$  в ДМСО приводит к образованию кристаллических фаз  $[La(DMSO)_3(H_2O)_2(NO_3)M(CN)_4]_{\infty}$  ( $M = Pd, Pt$ ) и  $[Ln(DMSO)_3(H_2O)(NO_3)M(CN)_4]_{\infty}$  ( $M = Pd, Pt, Ln = Tb; M = Pt, Ln = Er, Yb$  [50] (рис. 13). Структуры этих фаз включают в себя зигзагообразные координационные цепи, подобные описанным выше для соединений  $[(DMF)_5Ln\{Ni(CN)_4\}Cl]$  (тип d). Т.к. ионный радиус лантана больше, чем ионные радиусы Tb, Er и Yb в структурах имеются некоторые различия, связанные с координационным числом катиона лантанида. В соединениях  $[La(DMSO)_3(H_2O)_2(NO_3)M(CN)_4]_{\infty}$  ( $M = Pd, Pt$ ) катион лантана имеет координационное число равное 9. В соединениях  $[Ln(DMSO)_3(H_2O)(NO_3)M(CN)_4]_{\infty}$  ( $M = Pd, Pt, Ln = Tb; M = Pt, Ln = Er, Yb$ ) координационное окружение катионов лантанида имеет на одну молекулу воды меньше, что дает координационное число равное 8. Такая разница приводит к небольшому изменению угла  $M-Ln-M'$  в цепочке, однако структурный мотив остается прежним.

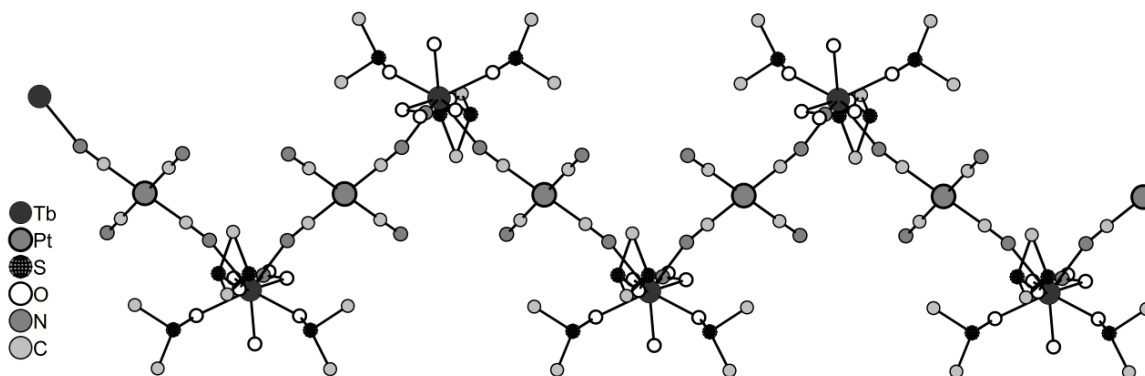


Рис. 13. Структура зигзагообразной цепочки  $\{Ln(DMSO)_3(H_2O)(NO_3)M(CN)_4\}_{\infty}$

Таким образом, можно заключить, что для квадратных комплексов  $[M(CN)_4]^{z-}$  с катионными комплексами  $Ln^{3+}$  с N-донорными и O-донорными лигандами, характерны соединения с 1D-структурой с различными цепочечными мотивами.

### 1.4.3. Координационные полимеры на основе октаэдрических цианидных комплексов $[M(CN)_6]^{z-}$

#### 1.4.3.1 Соединения на основе комплексов $[M(CN)_6]^{z-}$ с катионными комплексами $Ln^{3+}$ с N-донорными лигандами

Класс мооядерных гексацианометаллатов является наиболее изученным из всех цианометаллатов. Анализ литературы показал, что, несмотря на разнообразие лантанидов и центральных атомов цианидных комплексов, наиболее распространенным мотивом для полимерных соединений на основе цианидных анионов  $[M(CN)_6]^{z-}$  и катионных комплексов лантанидов  $Ln^{3+}$  с N-донорными лигандами является цепочечный мотив. Однако также известны примеры слоистых соединений. Наиболее распространенными N-донорными лигандами являются 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридин.

С катионами лантанидов и 2,2'-бипиридиллом, анионы  $[M(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Fe, Co, Cr$ ) образуют две большие серии соединений с общей формулой  $[Ln(H_2O)_3(C_{10}H_8N_2)_2M(CN)_6] \cdot solv$  ( $M = Cr, Ln = La, Ce, Pr, Nd$ ) и  $[Ln(H_2O)_4(C_{10}H_8N_2)M(CN)_6] \cdot solv$  ( $M = Cr, Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; M = Fe, Co, Ln = Sm, Gd, Yb$ ) [51, 52]. Все соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пр. гр.  $P-1$  и имеют полимерную структуру, основанную на цепочках. Строение подобных соединений будет рассмотрено на примере работы M. Estrader et al [53]. Смешением водного раствора, содержащего  $K_3[M(CN)_6]$  и нитрата лантанида  $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$  с раствором 2,2'-бипиридина в этаноле, была получена серия из 13 соединений. Данную серию можно разделить на две группы. Первая группа включает серию изоструктурных соединений  $[Ln(H_2O)_3(C_{10}H_8N_2)_2M(CN)_6] \cdot 4H_2O \cdot 3,5(C_{10}H_8N_2)$ , полученных с катионами лантанидов начала ряда:  $Ln = La, Ce, Pr, Nd$  (рис. 14). Структуры соединений представлены координационными цепями, построенными чередованием цианидных анионов  $[M(CN)_6]^{3-}$  и катионных комплексов лантанидов. Каждый цианидный комплекс использует две *цис*-цианогруппы для образования цепи. Координационная сфера



лантанида включает в себя две молекулы бипиридила (4 атома азота), три молекулы воды и две цианогруппы тетрацианометаллата. Таким образом, КЧ катиона лантанида равно 9, координационный полиэдр – трехшпачная тригональная антипризма. В упаковке такие цепочки укладываются параллельно друг другу, образуя супрамолекулярный каркас за счет разветвленной системы водородных связей и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между координированными и сольватными молекулами бипиридила.

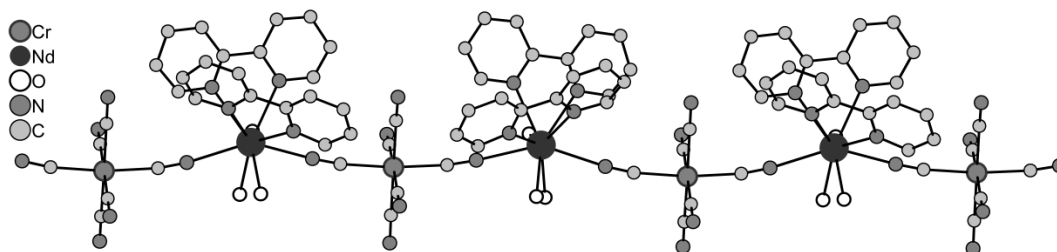


Рис. 14. Структура полимерной цепи  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{M}(\text{CN})_6]$

Вторая группа соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  была получена для лантанидов с меньшим ионным радиусом: Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (рис. 15). Структуры этих соединений являются аналогичными описанным выше, однако в связи с меньшим ионным радиусом, КЧ лантанидов равно 8. Координационное окружение  $\text{Ln}^{3+}$  включает в себя только одну молекулу бипиридила, 4 молекулы воды и две цианогруппы аниона  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Также отличается упаковка в структуре соединений. В данном случае полимерные цепочки укладываются параллельно таким образом, что цианогруппы цианометаллата образуют водородные связи с молекулами воды, координированными к атомам лантанида соседней цепочки. Кроме этого супрамолекулярный каркас стабилизирован разветвленной системой водородных связей с сольватными молекулами воды и бипиридила.

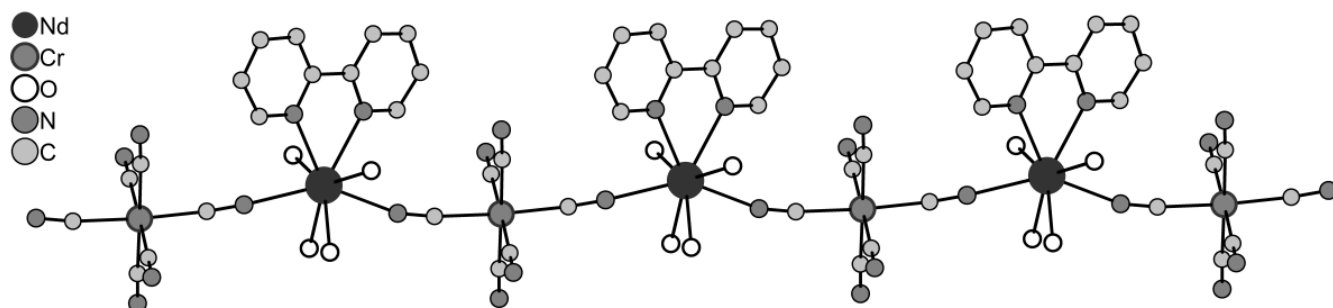


Рис. 15. Структура полимерной цепи  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{M}(\text{CN})_6]$

Для ряда изоструктурных соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \cdot 1,5(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) были проведены измерения магнитной восприимчивости. Было показано, что для комплекса с  $\text{Sm}^{3+}$  наблюдается трехмерное ферромагнитномагнитное упорядочение по супрамолекулярному каркасу при температурах ниже точки Кюри. Для соединений с катионами  $\text{Gd}^{3+}$  слабые антиферромагнитные взаимодействия, а для соединения с катионом  $\text{Yb}^{3+}$  магнитных взаимодействий зарегистрировать не удалось.

Интересно, что в работах А. Figuerola et al [54-56], при взаимодействии  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) с солями лантанида  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в присутствии 2,2'-бипиридина соединения с полимерной структурой были получены только с лантанидами с меньшим ионным радиусом ( $\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ), а с лантанидами с большим ионным радиусом ( $\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) были получены ионные соединения. Подобные соединения с цепочечной структурой образуются и при замене сравнительно небольшого бипиридила на более объемные лиганды, такие как 1,10-фенантролин [57, 58], 2,2':6,6'' – терпиридин [59], а также на лиганды с большей дентатностью: 2,4,6-три(2-пиридил)-1,3,5-триазин [60]. Также сохраняется тенденция, в которой лантаниды с большим ионным радиусом имеют КЧ 9, в то время как лантаниды с меньшим ионным радиусом имеют КЧ 8. В соединениях  $[\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) [58] (рис. 16), имеющих цепочечную структуру, в которой катионные комплексы лантанида связываются с анионами цианометаллата посредством двух цианогрупп в *транс*-положении, координационное окружение лантанида включает три молекулы фенантролина, одну молекулу воды и две цианогруппы анионного комплекса. Таким образом, координационное число катиона лантанида равно 9, а координационный полиэдр представляет собой трехшапочную тригональную призму. В цепочечном соединении  $[\text{Gd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$  [57] для катиона  $\text{Gd}^{3+}$  реализуется КЧ 8. В координационной сфере находятся четыре атома азота двух координированных молекул фенантролина, два атома азота двух цианогрупп и два атома кислорода молекул воды. Координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма.

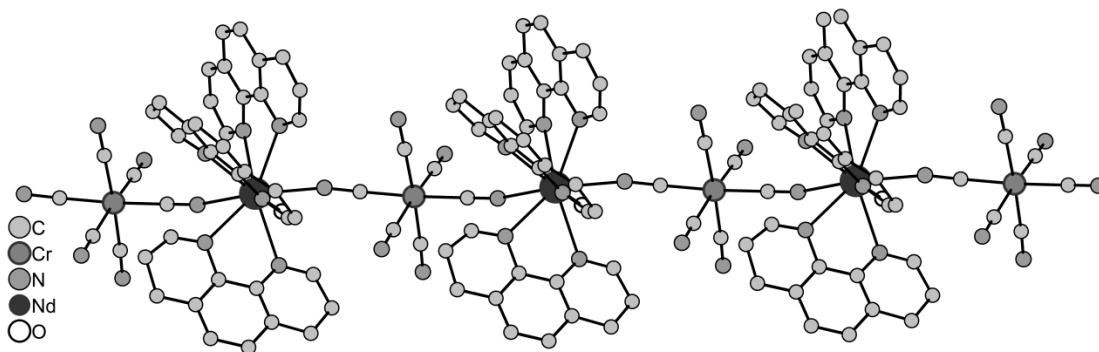


Рис. 16. Строение полимерной цепи  $[\text{Nd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{CN})_6]$

В литературе также представлен ряд примеров цепочечных соединений со следующими ароматическими N-донорными лигандами: капролактамом, 4,4'-бипиридил-N,N'-диоксидом и 2-пирролидиноном и др. Так, в соединении  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})_3\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  структура образована чередованием катионных комплексов  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  и анионных комплексов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , связанных через мостиковые цианогруппы [61] (рис. 17). Интересно, что при переходе от  $\text{Pr}^{3+}$  к лантанидам с меньшим ионным радиусом, вместо цепочечных соединений образуются слоистые [62]. В соединении  $[\text{Gd}(\text{capro})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}$  структура образована цианидными анионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , связывающими посредством мостиковых *транс*-цианогрупп катионные  $[\text{Gd}(\text{capro})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  в координационную цепочку [63]. Соединения с формулой  $[\text{Gd}(2\text{-pyrrolidinone})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеют похожее строение, однако в координационном окружении лантанида находятся 4 молекулы лиганда [64].

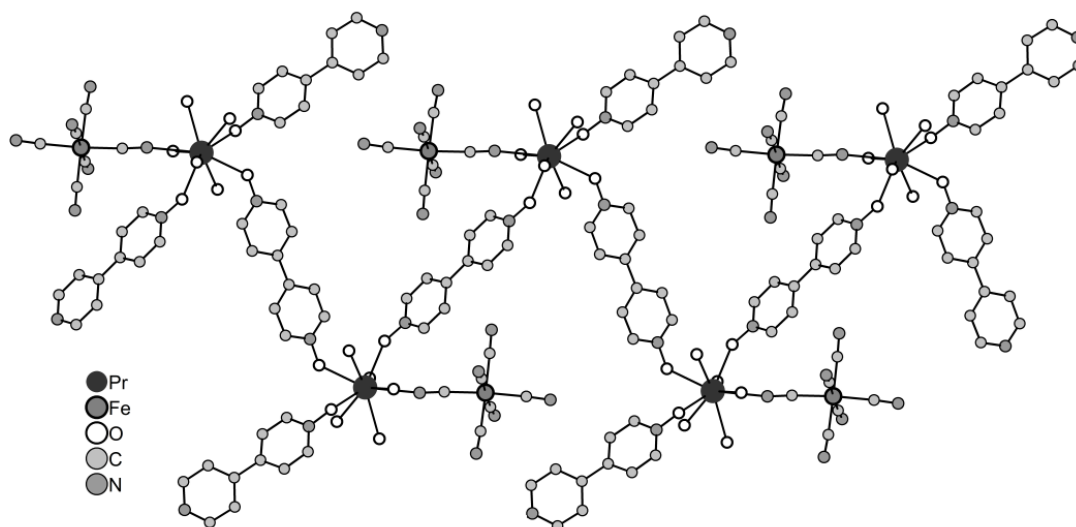


Рис. 17. Строение зигзагообразной цепочки в соединении  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{L})_3\}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$

Также в литературе представлен пример соединений на основе цианидных комплексов  $[M(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Fe, Co$ ) и катионных комплексов  $Nd^{3+}$  с 2,2'-бипиримидином с уникальной слоистой структурой [65] (рис. 18). Соединения  $[Nd(C_8H_6N_4)(H_2O)_4M(CN)_6]$  ( $M = Fe, Co$ ) имеют структуру, образованную чередующимися рядами сконденсированных ромбообразных циклов  $\{M_2Nd_2(CN)_4\}$  и циклов  $\{M_4Nd_4(CN)_8\}$ . Каждый катион неодима  $Nd^{3+}$  имеет КЧ равное 9. В координационную сферу входят два атома азота бипиримидина, четыре атома кислорода воды и три атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – одношапочная квадратная антипризма. Интересно, что молекула бипиримидина в данных соединениях не является линкером, а выполняет только хелатирующую роль. Однако замена бипиримидина на 2,2'-бипиридил приводит к получению цепочечных соединений. Исследования магнитных свойств соединения  $[Nd(C_8H_6N_4)(H_2O)_4Fe(CN)_6]$  показала наличие слабых ферромагнитных взаимодействий между катионами  $Nd^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ .

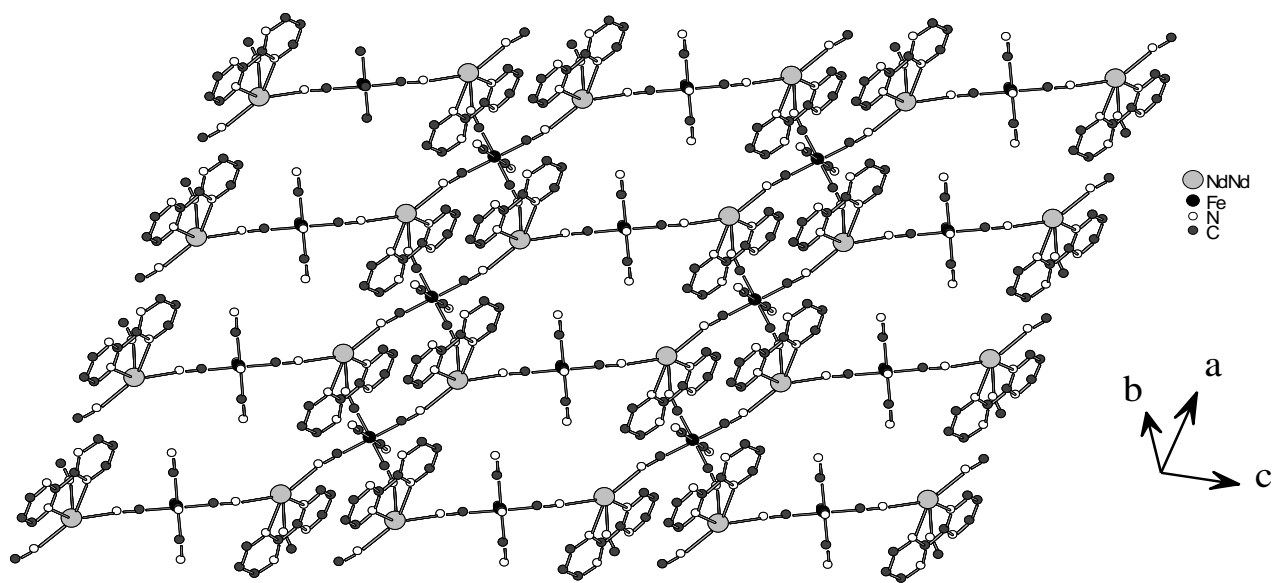


Рис. 18 Структура фрагмента слоя  $[Nd(C_8H_6N_4)(H_2O)_4M(CN)_6]$  (а, б)

#### 1.4.3.2 Соединения на основе комплексов $[M(CN)_6]^{z-}$ с катионными комплексами $Ln^{3+}$ с O-донорными лигандами

Соединения на основе октаэдрических цианидных комплексов и аквакомплексов лантанидов имеют 3D-структуру. Получен ряд соединений, имеющих каркасное

строение, с общей формулой  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [66-71]. Среди данной серии соединений было обнаружено всего два структурных типа.

Первый структурный тип реализуется для соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) [69] (рис. 19). Каждый анионный комплекс  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  координирует четыре катионных комплекса  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$  посредством четырех экваториальных цианогрупп, образуя слои. Подобные слои, расположенные друг над другом связываются в каркас через оставшиеся две терминальные цианогруппы группы кластерного аниона. Катион лантанида окружен 6 атомами азота цианогрупп и тремя атомами кислорода воды. КЧ катиона  $\text{Ln}^{3+}$  равно 9, координационный полиэдр – треугольная трехшапочная призма.

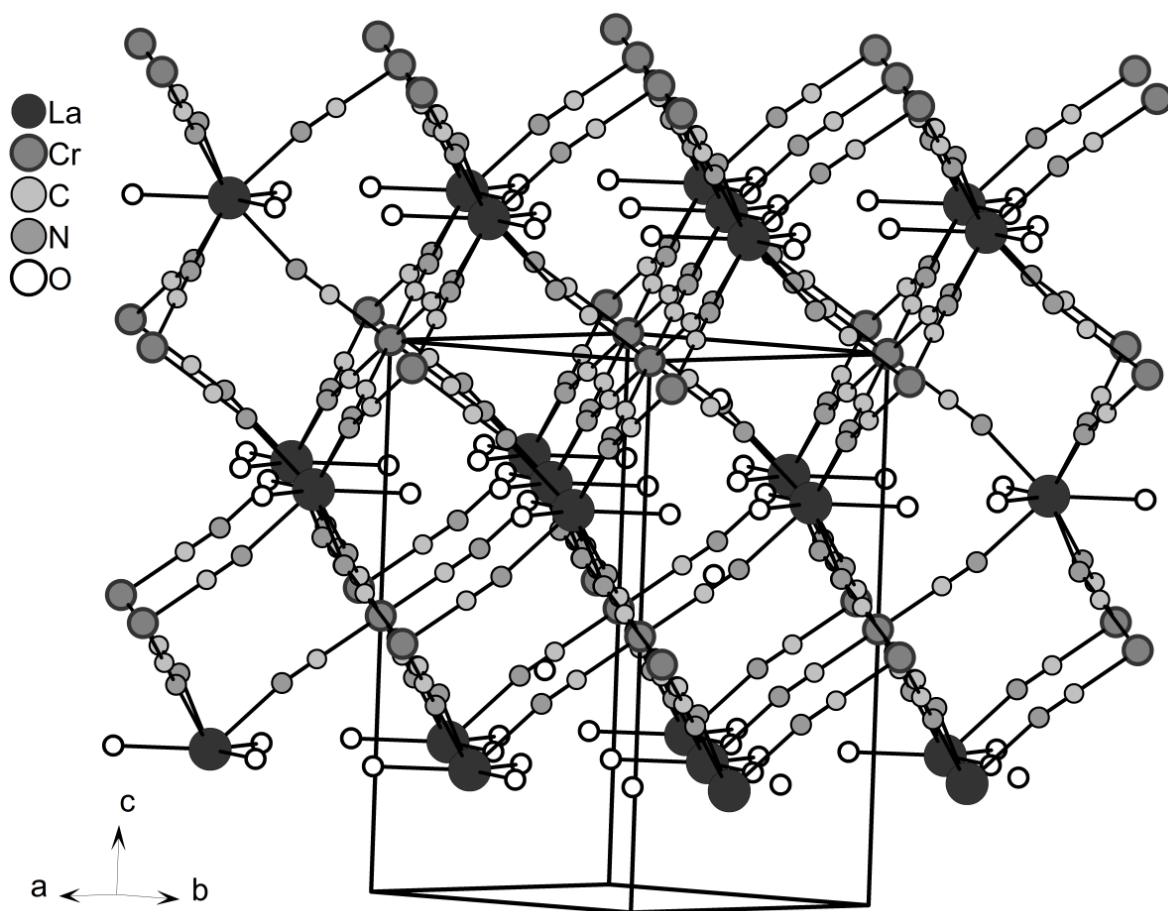


Рис. 19. Строение каркаса  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}(\text{CN})_6]$

Для ряда соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) реализуется структура другого типа [66, 67, 72] (рис. 17). Каждый анионный комплекс  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  связывается посредством четырех экваториальных цианогрупп с четырьмя катионными комплексами  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,

образуя слои. Слои, расположенные в плоскости  $bc$ , соединены между собой двумя оставшимися у анионного комплекса свободными цианогруппами, образуя каркас. Однако в данном случае слои сдвинуты друг относительно друга на половину трансляции по оси  $c$ , а не расположены точно друг над другом. КЧ катиона лантанида равно 8. В координационной сфере находятся 6 атомов азота цианогрупп и 2 атома кислорода воды. Координационный полиэдр – квадратная антипризма.

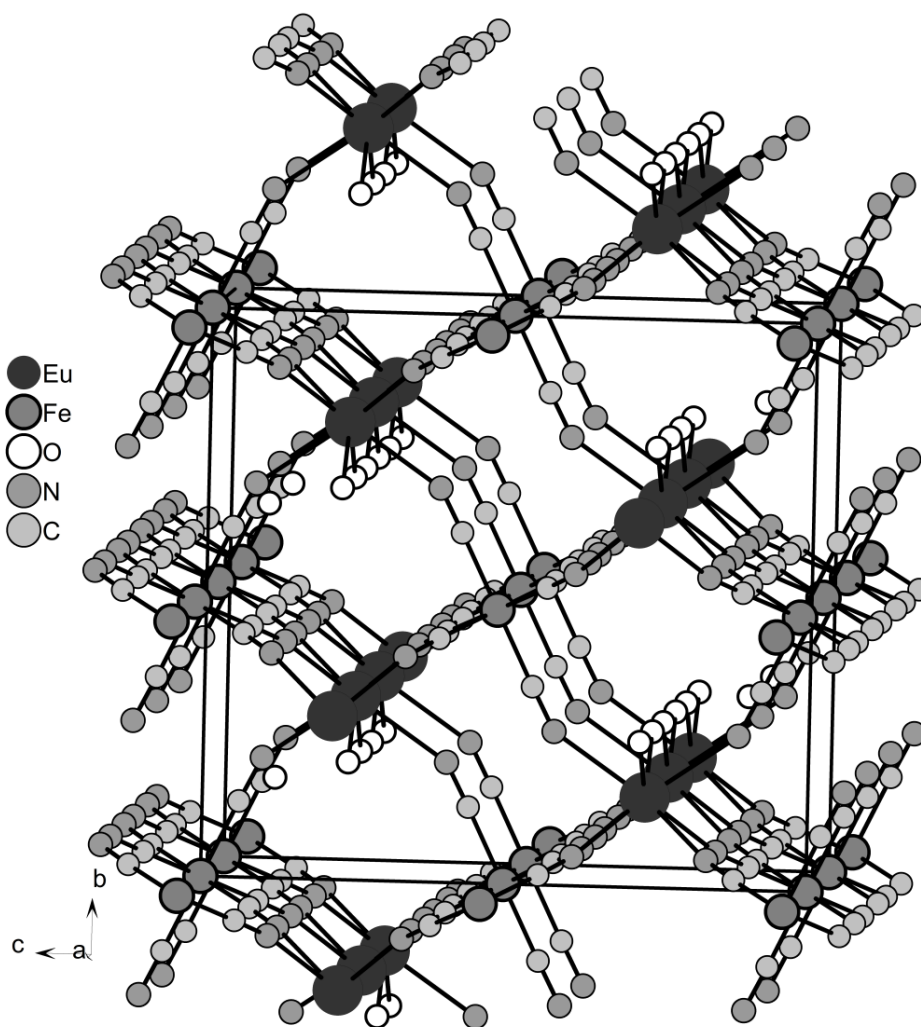


Рис. 20. Строение каркаса  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{M}(\text{CN})_6]$

Также существует ряд соединений с каркасной структурой, на основе анионов  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$  и катионных комплексов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$ :  $\text{K}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{M}(\text{CN})_6\} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ;  $n = 1, 5$  [73-78],  $\text{Cs}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Tl}[\text{Tm}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [74, 79].

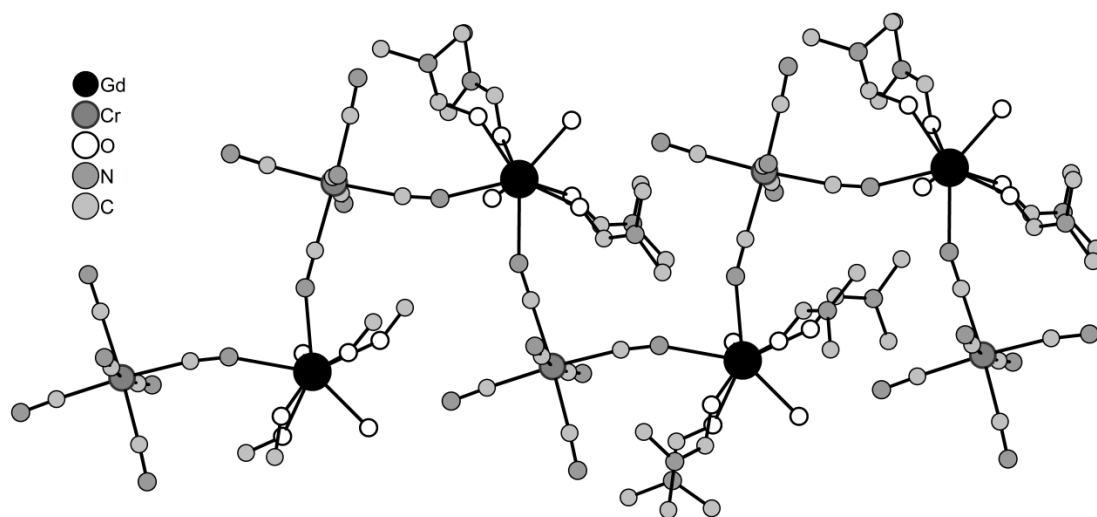
Такие каркасы также имеют строение аналогичное описанным в предыдущем абзаце, однако дополнительно в полостях находятся катионы металлов,

компенсирующие отрицательный заряд каркаса. Во всех случаях каркасы также заполнены молекулами кристаллизационной воды.

Введение органических лигандов в реакционную смесь приводит к снижению размерности получаемых соединений. Если соединения на основе  $[M(CN)_6]^{z-}$  и аквакомплексов лантанидов имеют каркасную структуру, то при введении в синтез органического лиганда, такого как ДМФА, ДМА или ДМСО, образуются преимущественно островные структуры [52, 80-82]. Однако также был получен ряд соединений с цепочечной и слоистой структурами [83-93].

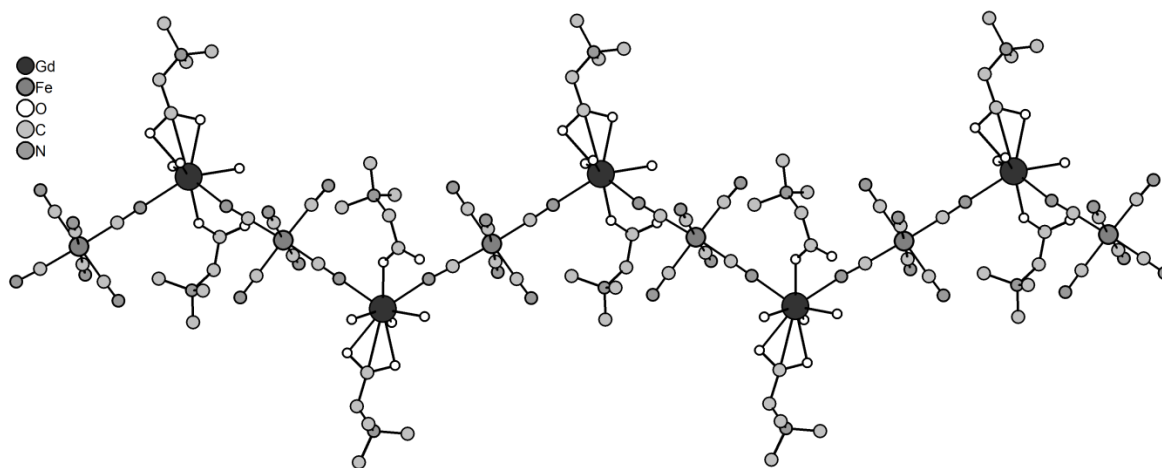
Примером цепочечных структур является серия соединений:  $[Sm(DMF)_2(H_2O)_4Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$ ,  $[Ln(DMA)_2(H_2O)_4Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$  ( $Ln = Sm, n=1$ ;  $Ln = Gd, n=3$ ) и  $[Ln(DMF)_2(H_2O)_4Cr(CN)_6] \cdot H_2O$  ( $Ln = Nd, Gd, Yb$ ). Все соединения имеют одинаковое строение, основным структурным мотивом являются загзагообразные цепочки, образованные чередованием анионных комплексов  $[M(CN)_6]^{3-}$  и катионных комплексов лантанидов  $[LnL_2(H_2O)_4]^{3+}$ , связанных мостиковыми *цис*-цианогруппами. Каждый атом лантанида имеет координационное число равное 8; в координационной сфере находятся два атома кислорода молекул лиганда и четыре атома кислорода молекул воды, а также два атома азота цианогрупп. Также есть пример аналогичных цепочечных соединений  $[Gd(DMA)_4(H_2O)_2Fe(CN)_6] \cdot H_2O$  [51],  $[Sm(DMF)_4(H_2O)_2Fe(CN)_6] \cdot H_2O$  [84],  $[Nd(DMF)_4(H_2O)_3M(CN)_6] \cdot H_2O$  ( $M = Fe, Co$ ) [81], где в координационном окружении лантанида находятся, не две, а четыре молекулы лиганда (DMA, DMF) и две молекулы воды (рис. 21).

Для соединений  $[Sm(DMF)_2(H_2O)_4Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$   $[Sm(DMF)_4(H_2O)_2Fe(CN)_6] \cdot H_2O$  были проведены измерения магнитной восприимчивости. Было показано наличие трехмерного ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения в супрамолекулярном каркасе ниже точки Кюри соответственно. Для соединений  $[Nd(DMF)_4(H_2O)_3M(CN)_6] \cdot H_2O$  ( $M = Fe, Co$ ) был показан эффект фотоиндуцированного магнетизма. При облучении УФ - лампой при 5 К намагниченность медленно увеличивалась и достигала насыщения после нескольких десятков минут. Фотовозбужденное состояние может оставаться в течение как минимум нескольких часов при 5 К. Значения магнитной восприимчивости облученного образца были на 45% выше, чем не облученного при температуре 5 К.



**Рис. 21.** Структура зигзагообразной цепочки в соединении  $[\text{Gd}(\text{DMA})_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Соавторами В. Yan et al были описаны цепочечные соединения с общей формулой  $[\text{Ln}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ;  $\text{bet} = (\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ ) [94, 95] (рис. 22). Цепочки образованы цианидными анионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , связанными с катионами лантанидов посредством цианидных мостиков. Каждый цианидный комплекс использует две цианогруппы в *транс*-положении для образования цепи. Координационное число для катиона лантанида равно 8, полиэдр представлен искаженной двухшапочной тригональной призмой.

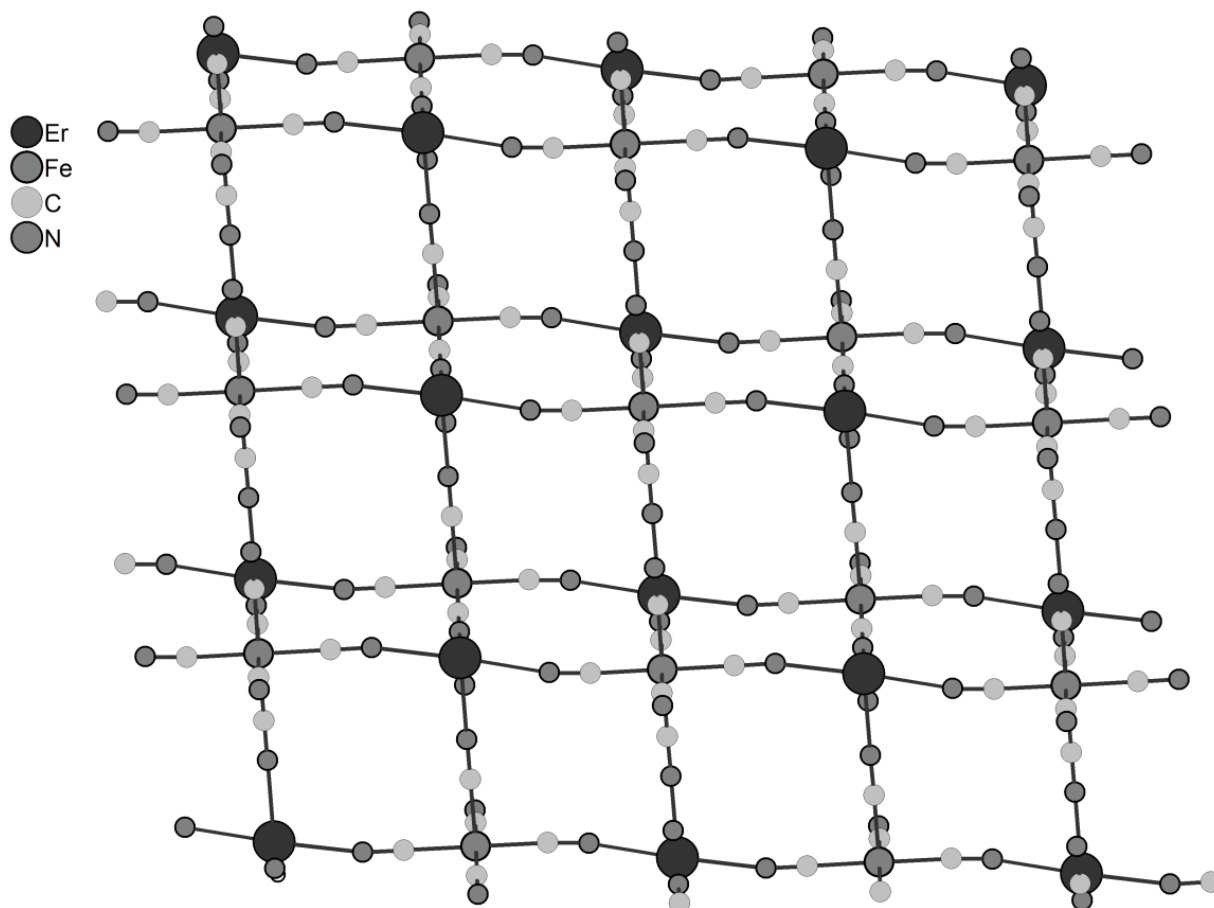


**Рис. 22.** Структура зигзагообразной цепочки в соединении  $[\text{Ln}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Соединения со слоистой структурой были получены взаимодействием  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) с солями  $\text{Ln}^{3+}$  в среде ДМФА и ДМСО. Как описано выше, большая часть полученных соединений в присутствии органических растворителей, таких как ДМФА, ДМА и ДМСО, имеют островную либо цепочечную структуру.

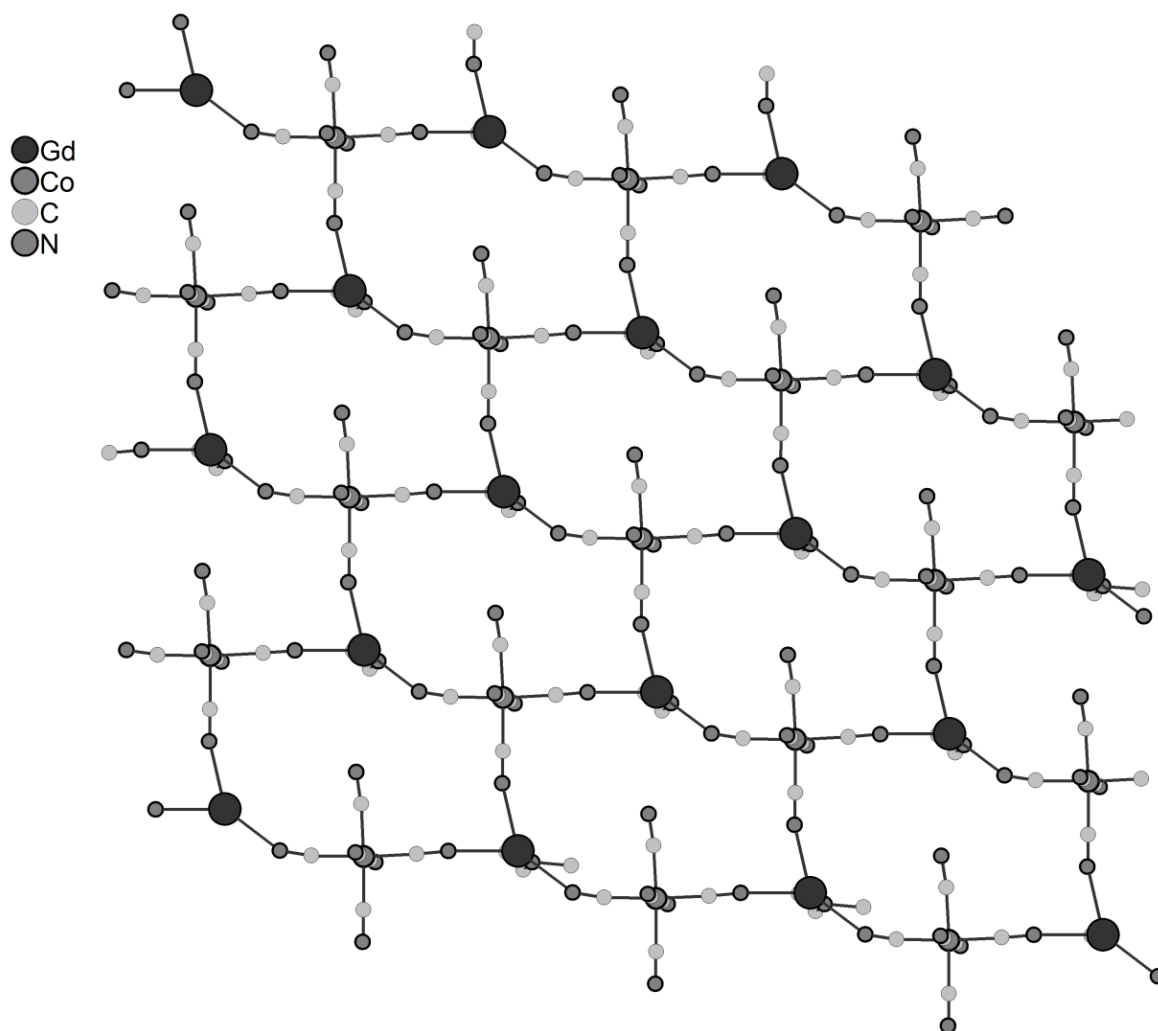


Однако, в работах авторов W.-T. Chen et al [96, 97] было показано, что уменьшение объема органического растворителя в два раза в реакционной смеси приводит к увеличению размерности структуры, в результате чего была получена серия из 14 соединений, представленных тремя типами слоистых структур. Соединения  $[\text{Ln}(\text{dmsO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$ ) имеют слоистую “лестничную структуру” (рис. 23). Каждый анионный комплекс  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  связан с четырьмя катионными комплексами  $[\text{Ln}(\text{dmsO})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  через мостиковые цианогруппы и наоборот. Таким образом, образуется слой, имеющий гафрированную форму. Каждый атом лантанида имеет КЧ равное 7. В координационную сферу входят два атома кислорода ДМСО, один атом кислорода воды и четыре атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – искаженная пентагональная бипирамида.



**Рис. 23.** Строение слоя с лестничным мотивом  $[\text{Er}(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Молекулы DMSO не показаны.

В этих же работах получен еще один ряд соединений:  $[\text{Ln}(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}(\text{CN})_6]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ln} = \text{La}; \text{M} = \text{Co}, \text{Ln} = \text{Pr}$ ),  $[\text{Ln}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}; \text{M} = \text{Co}, \text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) и  $[\text{Ln}(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). Все эти соединения принадлежат к одному структурному типу и имеют слоистые структуры. В структуре соединений три анионных комплекса  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  связаны с тремя катионными комплексами  $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ , образуя цикл  $\{\text{M}_3\text{Ln}_3\}$ . Такие циклы сконденсированы по стороне М-CN-Ln таким образом, что каждый цикл граничит с шестью такими же циклами, образуя слои (рис. 24). Каждый атом лантанида имеет КЧ 8, в координационную сферу входят два атома кислорода молекул лиганда, три атома кислорода молекулы воды и три атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – квадратная антипризма.



**Рис. 24.** Фрагмент слоя соединения  $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{M}(\text{CN})_6]$ . Молекулы L ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ) не показаны.

Третий структурный тип реализуется для соединения  $[\text{Er}(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (рис. 25). Также как и для серии соединений, описанных выше, основным структурным мотивом здесь выступает слой, образованный из циклов  $\{\text{Co}_3\text{Ln}_3\}$ . В данном случае два таких слоя, расположенных параллельно друг другу, связываются через четвертую цианогруппу, что приводит к образованию сдвоенного слоя. Каждый атом лантанида имеет КЧ равное 8, в координационную сферу входят один атом кислорода ДМФА, три атома кислорода молекулы воды и четыре атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма. Авторами работы также было показано, что дальнейшее уменьшение объема органического растворителя в синтезе не приводит к получению соединений с большей размерностью.

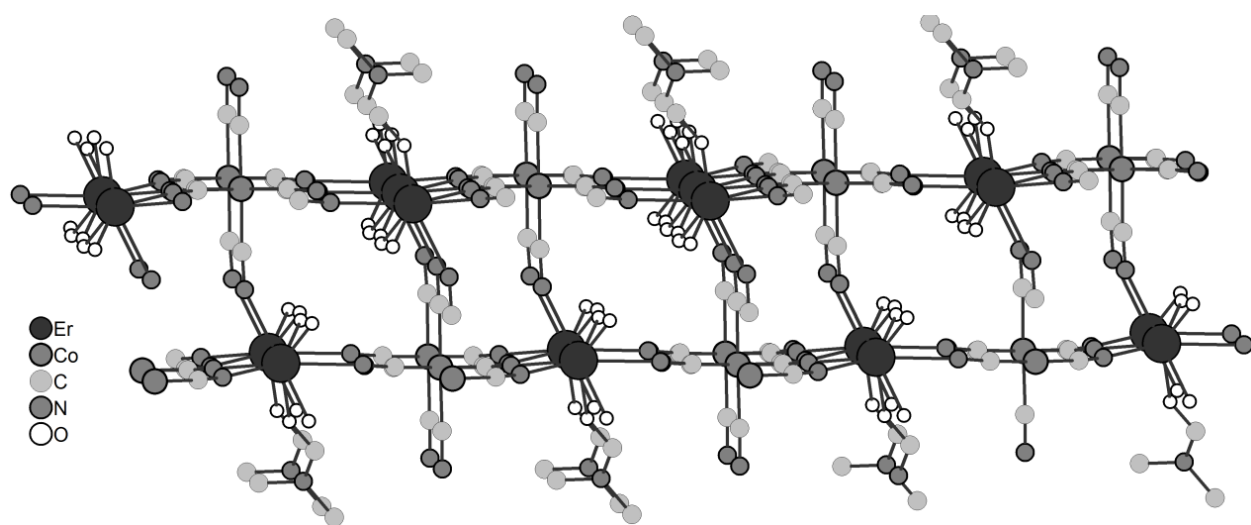


Рис. 25. Структура двойного слоя для соединения  $[\text{Er}(\text{dmf})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{CN})_6]_n$

Еще один интересный пример слоистого соединения, образованного сконденсированными циклами  $\{\text{M}_3\text{Ln}_3\}$ , представлен в работах S. Chorazy et. al [98]. Упариванием водного раствора, содержащего соль лантанида  $\text{Dy}^{3+}$ , 4-гидроксипиридин (4-ОНпу) и соль гексацианокобальтата  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , была получена кристаллическая фаза соединения  $[\text{Dy}(4\text{-ОНпу})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Анионные комплексы  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , связываясь с катионными комплексами  $[\text{Dy}(4\text{-ОНпу})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$  через мостиковые CN-группы, образуют циклы  $\{\text{M}_3\text{Ln}_3\}$ , которые конденсируются по стороне M-CN-Ln таким образом, что каждый цикл граничит с 6 другими циклами, образуя слой (рис. 26). В координационной сфере катиона диспрозия находятся два атома кислорода лиганда, три атома кислорода воды и три атома азота цианогрупп. КЧ диспрозия равно 8, полиэдр – искаженный додекаэдр.

В работе авторов G. Li et al была получена серия соединений с аналогичным

строением  $[\text{Ln}(4\text{-OHpy})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}$ ) [99]. Для этих соединений был показан эффект фотоиндуцированного магнетизма. При облучении УФ-лампой при 5К намагниченность медленно увеличивалась и достигала насыщения после нескольких часов. Значения магнитной восприимчивости облученного образца были на 45% выше, чем не облученного при температуре 5 К.

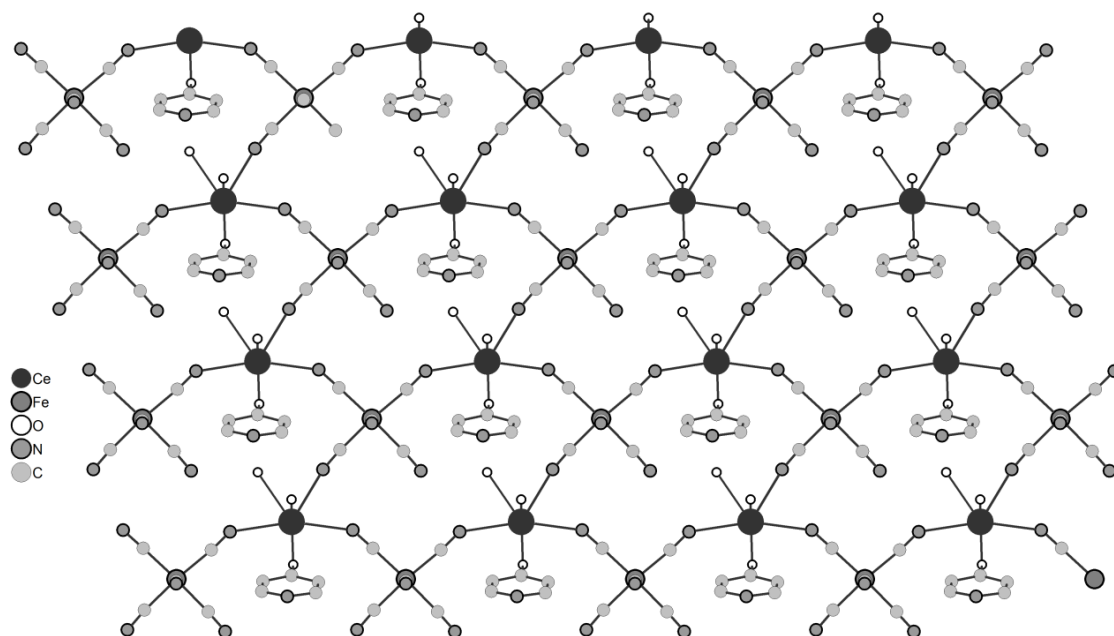


Рис. 26. Строение слоя  $[\text{Dy}(4\text{-OHpy})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{CN})_6]$

Таким образом, можно сделать вывод, что координационные полимеры на основе октаэдрических цианидных комплексов  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{z-}$  и катионных комплексов лантанидов с N-донорными и O-донорными лигандами характеризуются различными размерностями (1D, 2D, 3D) с большим разнообразием координационных мотивов.

#### 1.4.4 Координационные соединения на основе октацианидных комплексов $[\text{M}(\text{CN})_8]^{z-}$ и катионных комплексов $\text{Ln}^{3+}$

В последние десять лет в качестве строительных блоков для получения координационных полимеров стали пользоваться популярностью парамагнитные анионы  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Характерной особенностью таких цианометаллатов является то, что они могут иметь разное геометрическое окружение: квадратную антипризму и додекаэдр. Такое разнообразие должно приводить к большому числу координационных полимеров с различными размерностями и большим числом структурных мотивов.

#### 1.4.4.1 Координационные соединения на основе комплексов $[M(CN)_8]^{3-}$ и катионных комплексов $Ln^{3+}$ с N-донорными лигандами

Анализ литературы показал, что, несмотря на разнообразную геометрию октацианометаллата  $[M(CN)_8]^{3-}$ , для координационных полимеров, полученных на основе анионного комплекса  $[M(CN)_8]^{3-}$  ( $M = Mo, W$ ) и катионных комплексов лантанидов  $Ln^{3+}$  с N-донорными лигандами, самым многочисленным и распространенным мотивом является цепочечный мотив [100-111].

При насаивании раствора  $CH_3CN$  на водный раствор, содержащий  $[M(CN)_8]^{3-}$  ( $Mo, W$ ) и  $Ln^{3+}$  ( $Ln = La, Ce$ ) были получены желтые кристаллы соединений  $[Ln(H_2O)_4(CH_3CN)_2M(CN)_8] \cdot CH_3CN$  ( $M = Mo, W, Ln = La; M = W, Ln = Ce$ ) [108]. Соединения имеют 1D-структуру. Основной структурный мотив – полимерные цепи с лестничным строением. В анионном комплексе  $[M(CN)_8]^{3-}$  две цианогруппы координируют два катионных комплекса  $[Ln(H_2O)_4(CH_3CN)_2]^{3+}$  образуя цепочечные фрагменты. Два таких цепочечных фрагмента образуют лестничный мотив, дополнительно связываясь через третью цианогруппу аниона  $[M(CN)_8]^{3-}$  (рис. 27). Таким образом, каждый атом  $M$  имеет три мостиковых цианидных лиганда и пять терминальных, имеет искаженное квадратно-антипризматическое окружение. Координационное число лантанида равно 9, а в координационной сфере находятся два атома азота молекул  $CH_3CN$ , четыре атома кислорода  $H_2O$  и три атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма. Интересно, что при извлечении кристаллов из маточного раствора, при высыхании на воздухе, происходит изменение цвета с желтого на оранжевый. При этом не наблюдается признаков аморфизации вещества, а по данным дифрактограммы, полученное соединение изоструктурно описанному ранее в литературе соединению  $[Sm(H_2O)_4W(CN)_8]$  [112].

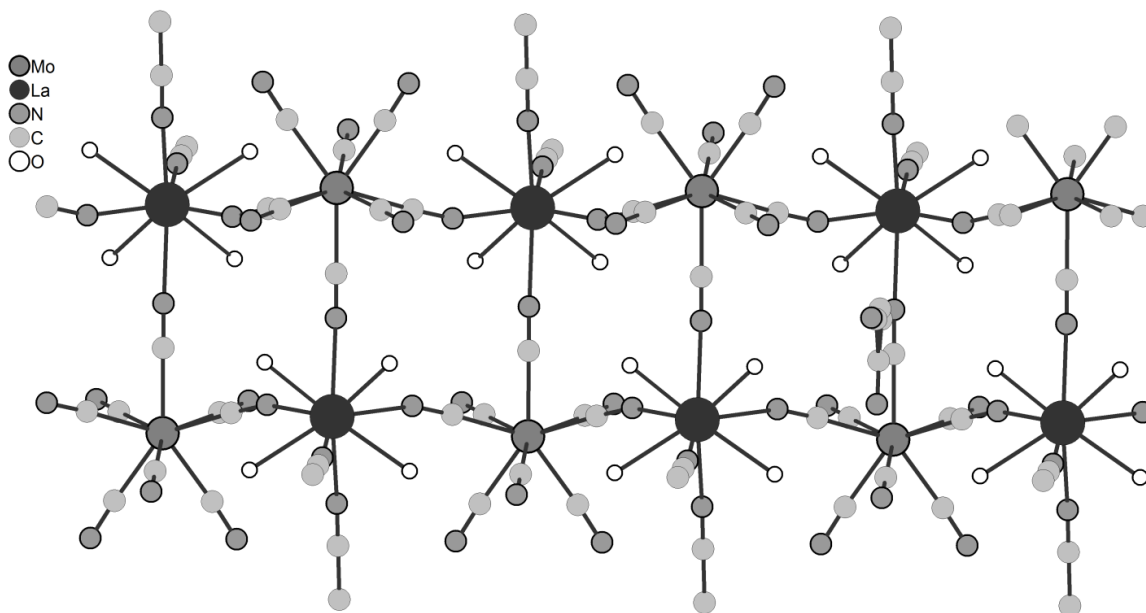


Рис. 27. Структура полимерной цепи с лестничным мотивом  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}(\text{CN})_8]$

В описанном выше примере в качестве лиганда в катионном комплексе  $\text{Ln}^{3+}$  выступал  $\text{CH}_3\text{CN}$ . При его замене на более объемные ароматические лиганды также образуются координационные полимеры с 1D-структурой, однако в качестве основного структурного мотива выступают не двойные цепочки лестничного типа, а разнообразные “одинарные” цепочки, в том числе имеющие зигзагообразную и спиралевидную форму. Так, при взаимодействии  $(\text{Bu}_3\text{NH})_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в присутствии пирозин-2-карбоксамида (pzam) было получено соединение с формулой  $[\text{Tb}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Соединение имеет цепочечную структуру, образованную чередованием анионных комплексов  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$  и катионных комплексов  $[\text{Tb}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы (рис 28). В координационной сфере лантанида находятся три атома азота и три атома кислорода трех бидентатных лигандов пирозин-2-карбоксамида, один атом кислорода воды и два атома азота цианогрупп анионного комплекса. Координационное число равно 9, координационный полиэдр – одношапочная квадратная антипризма. Для анионного комплекса  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  координационный полиэдр молибдена – квадратная антипризма. Магнитные исследования показывают, что полученный комплекс демонстрирует трехмерное ферромагнитное упорядочение по супрамолекулярному каркасу при температурах ниже температуры Кюри. Следует отметить, что авторами S. Tanase et al было получено изоструктурное соединение  $[\text{Nd}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [111], не демонстрирующее ферромагнитное упорядочение, в отличие от соединения описанного выше.

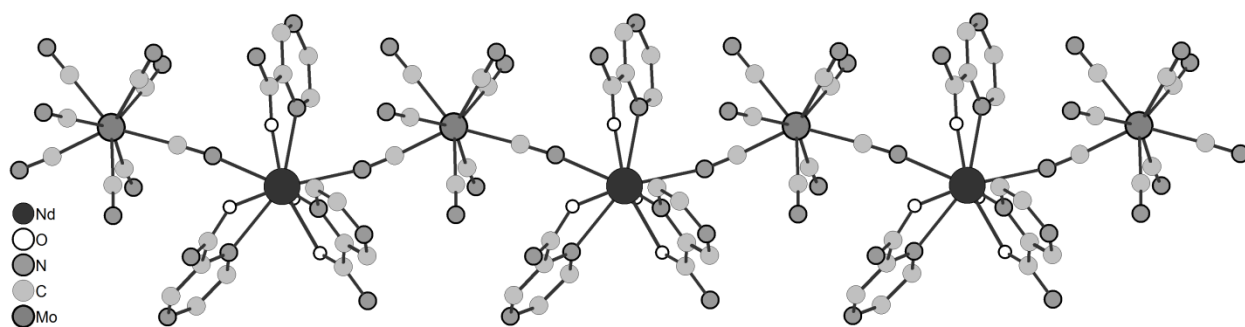


Рис. 28. Строение полимерной цепи  $[\text{Tb}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}(\text{CN})_8]$

Также взаимодействием соли  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  и солей  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) в присутствии пиразин-2-карбоксамид (pzam) была получена серия соединений, изоструктурных  $[\text{Tb}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , с общей формулой  $[\text{Ln}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [113].

При взаимодействии солей октацианометаллатов с солями лантанидов в присутствии еще более объемных ароматических N-донорных лигандов, также образуются соединения с 1D-структурой. Однако в координационном окружении лантанида можно наблюдать лишь две молекулы лиганда, а не три, как это было продемонстрировано в случае с пиразин-2-карбоксамидом. Так были получены соединения с 2,2'-бипиридилем [102], 1,10-фенантролином [104, 107], 3,4,7,8 – тетраметил-1,10-фенантролином [105-107, 110] и 2,2':6,6''-терпиридином [101, 103]. Анализ данных работ показал, что соединения на основе анионных комплексов  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{2-}$  и катионных комплексов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  с L (L = 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин, 3,4,7,8 – тетраметил-1,10-фенантролин) имеют два типа цепочек: линейные и спиралевидные (гомохиральные). Рассмотрим строение этих типов на примере соединений с 1,10-фенантролином и 3,4,7,8 – тетраметил-1,10-фенантролином.

Авторами S.-Y. Qian et al была получена серия гомохиральных координационных полимеров на основе октацианометаллатов с катионными комплексами лантанидов [107]. Ранее не было получено соединений на основе октацианометаллатов с катионными комплексами лантанидов, демонстрирующих подобный мотив. В данной работе авторами были получены координационные полимеры со спиралевидными цепочками трех типов:

Первый тип соединений был получен наслаиванием раствора  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ , содержащего 1,10-фенантролин и соль лантанида  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ ) на раствор  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ , содержащий  $[\text{HN}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ . В результате были получены



желтые кристаллы соединений с общей формулой  $[(n-C_4H_9)_4N][Ln(phen)_2(H_2O)_2Mo(CN)_8]_2(NO_3)_3 \cdot 2CH_3CN \cdot 4H_2O$  ( $Ln = Sm$  и  $Eu$ ). В структуре соединений каждый анионный комплекс  $[Mo(CN)_8]^{3-}$  связан с двумя катионными комплексами  $[Ln(phen)_2(H_2O)_2]^{3+}$  через мостиковые цианогруппы. КЧ катиона  $Ln^{3+}$  равно 8, в координационной сфере находятся 4 атома азота молекул фенантролина, два атома кислорода воды и два атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма. Координационный полиэдр молибдена также представлен искаженной квадратной антипризмой. Угол связи  $C_{CN}-Mo-C_{CN}$  равен  $144^\circ$ . Таким образом, цепочка имеет спиралевидную форму (рис. 29). В результате реакции образуются рацемическая смесь из правых и левых спиралей (R и L). На виток спирали приходится четыре катионных и четыре анионных комплекса. Шаг спирали равен  $16,74 \text{ \AA}$ . Цепочки окружены молекулами фенантролина, расположенными по разные стороны спирали. Стоит отметить, что присутствие двух координированных к катиону  $Ln^{3+}$  молекул фенантролина с углом между молекулами  $74^\circ$  играет ключевую роль в образовании спиралевидной цепи. Также молекулы фенантролина соседних цепей участвуют в образовании  $\pi-\pi$  взаимодействий, формируя супрамолекулярный каркас. Такие спирали имеют беспрецедентно большой внутренний диаметр  $12,9 \text{ \AA}$ . Гостевые молекулы, находящиеся внутри спирали, играют важную роль в формировании каналов посредством взаимодействий гость-хозяин. Объем, доступный для молекул растворителя, составляет 54% от общего объема ячейки.

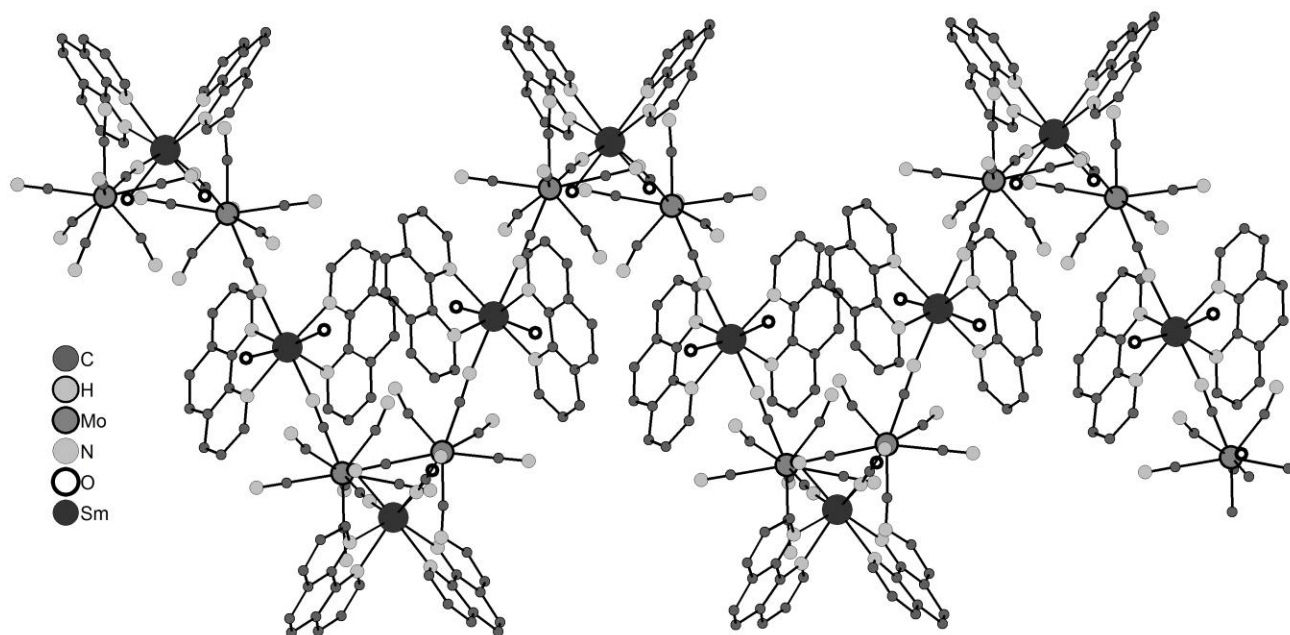


Рис. 29. Строение L- спиралевидной цепи  $[Ln(phen)_2(H_2O)_2Mo(CN)_8]$



Для изучения факторов, влияющих на структуру соединения, были изменены условия реакции. Вместо фенантролина был использован более объемный лиганд 3,4,7,8-тетраметил-1,10-фенантролин (tmphen). Так, наслаиванием раствора  $\text{CH}_3\text{OH}$ , содержащего tmphen и соль лантанида  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ , на раствор  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{DMF}$ , содержащий  $[\text{HN}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ , было получено соединение  $[\text{Sm}(\text{tmphen})_2(\text{DMF})_2\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Соединение также имеет структуру, представленную спиралевидными цепями, образованными чередованием анионных и катионных комплексов, связанных через мостиковые цианогруппы (рис. 30). КЧ катионов  $\text{Sm}^{3+}$  равно 8, в координационной сфере находятся 4 атома азота молекул tmphen, два атома кислорода DMF и два атома азота цианогрупп, а координационный полиэдр представлен искаженной квадратной антипризмой. Координационный полиэдр молибдена – квадратная антипризма. Угол связи  $\text{LnNC-Mo-C'NLn'}$  равен  $144^\circ$ . Цепочка имеет спиралевидную форму. В результате реакции образуется рацемическая смесь из правых и левых спиралей. Шаг спирали равен  $20,50 \text{ \AA}$ , что значительно больше, чем шаг спирали у описанных выше соединений. Данный факт указывает на то, что увеличение линейных размеров лиганда может влиять на пространственную ориентацию витков спирали. Канал внутри спирали имеет ромбическую форму со сторонами  $2,8$  на  $2,6 \text{ \AA}$ . В каналах не было обнаружено гостевых молекул. Супрамолекулярный каркас, как и в соединениях с фенантролином, формируется за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между молекулами 3,4,7,8 – тетраметил-1,10-фенантролина соседних спиралевидных цепочек.

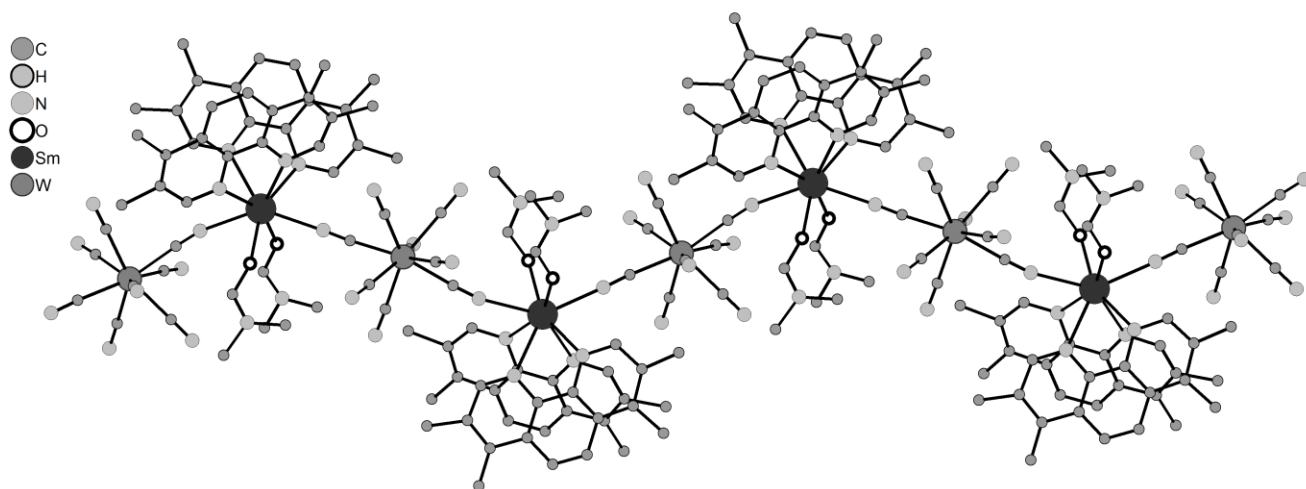
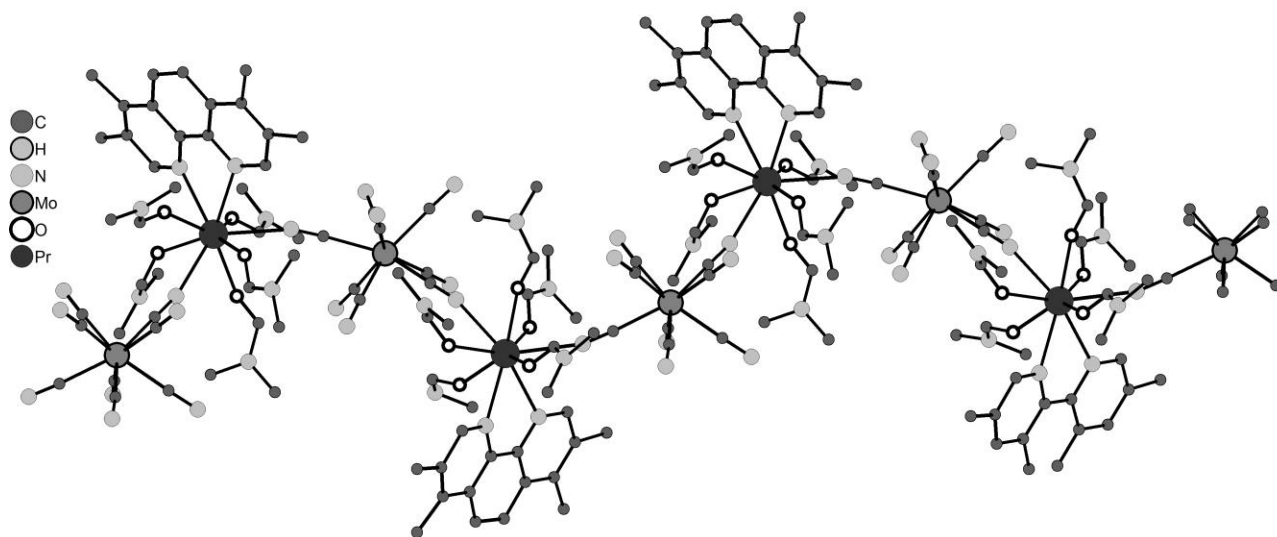


Рис. 30. Строение L- спиралевидной цепи  $[\text{Sm}(\text{tmphen})_2(\text{DMF})_2\text{W}(\text{CN})_8]$

Соединение с третьим типом цепочек также было получено методом

наслаивания раствора, содержащего соль лантанида  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  и *tmphen*, на раствор, содержащий  $[\text{HN}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_3[\text{M}(\text{CN})_8]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Полученные соединения имеют формулу  $[\text{Pr}(\text{tmphen})(\text{DMF})_5\text{M}(\text{CN})_8] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и имеют полимерное строение. Основной мотив представлен спиралевидными цепями, образованными чередованием анионных и катионных комплексов, связанных через мостиковые цианогруппы (рис. 31). КЧ катиона  $\text{Pr}^{3+}$  равно 9, в координационной сфере находятся 2 атома азота молекулы *tmphen*, 5 атомов кислорода DMF и два атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр – искаженная трехшапочная тригональная призма. Следует отметить, что в отличие от соединения с  $\text{Sm}^{3+}$ , катион  $\text{Pr}^{3+}$  координирован лишь одной молекулой *tmphen*, расположенной снаружи спирали. Канал внутри спирали имеет форму параллелограмма со сторонами 3,5 на 0,9 Å. Шаг спирали равен 18,95 Å. Таким образом, несмотря на одинаковые условия синтеза, соединения  $[\text{Pr}(\text{tmphen})(\text{DMF})_5\text{M}(\text{CN})_8] \cdot \text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Sm}(\text{tmphen})_2(\text{DMF})_2\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеют некоторые различия в структуре, что указывает на влияние ионного радиуса лантанида на образование структуры.



**Рис. 31.** Строение L- спиралевидной цепи  $[\text{Pr}(\text{tmphen})(\text{DMF})_5\text{M}(\text{CN})_8]$

Анализ литературы показал, что при взаимодействии октацианометалат анионов с солями лантанидов с меньшим радиусом ( $\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) в присутствии *tmphen* образуются 1D-координационные полимеры, основным структурным мотивом которых являются линейные цепочки [105, 106, 110]. Так, соединение  $[\text{Gd}(\text{tmphen})_2(\text{DMF})_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  [105] имеет полимерную структуру, представленную линейными цепочками. Каждый кластерный анион  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  связан через мостиковые цианогруппы с двумя катионными комплексами  $[\text{Gd}(\text{tmphen})_2(\text{DMF})_2]^{3+}$  и

наоборот. Так образуются линейные полимерные цепи (рис. 32). В координационном окружении лантанида находятся две молекулы *tmphen*, две молекулы ДМФА и две цианогруппы аниона  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ . КЧ катионы  $\text{Gd}^{3+}$  равно 8, а координационный полиэдр представлен искаженной квадратной антипризмой.

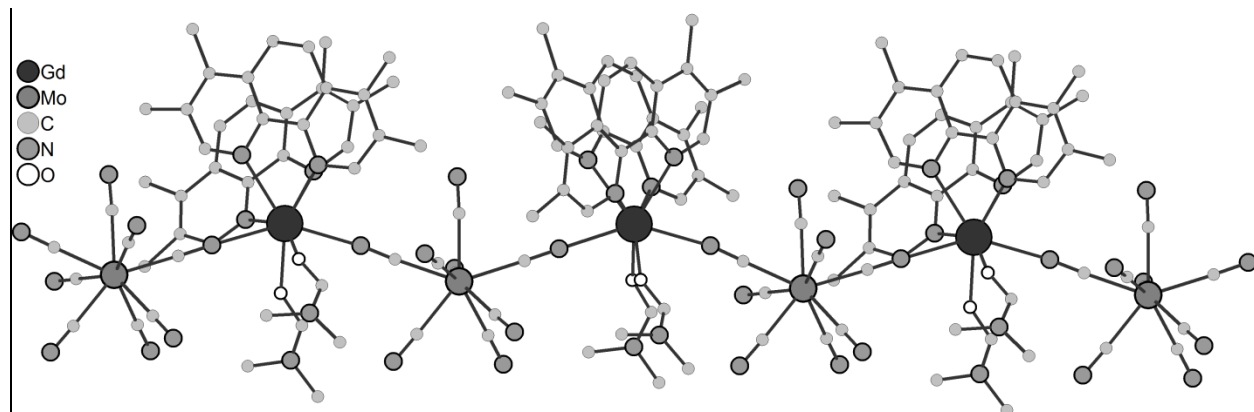
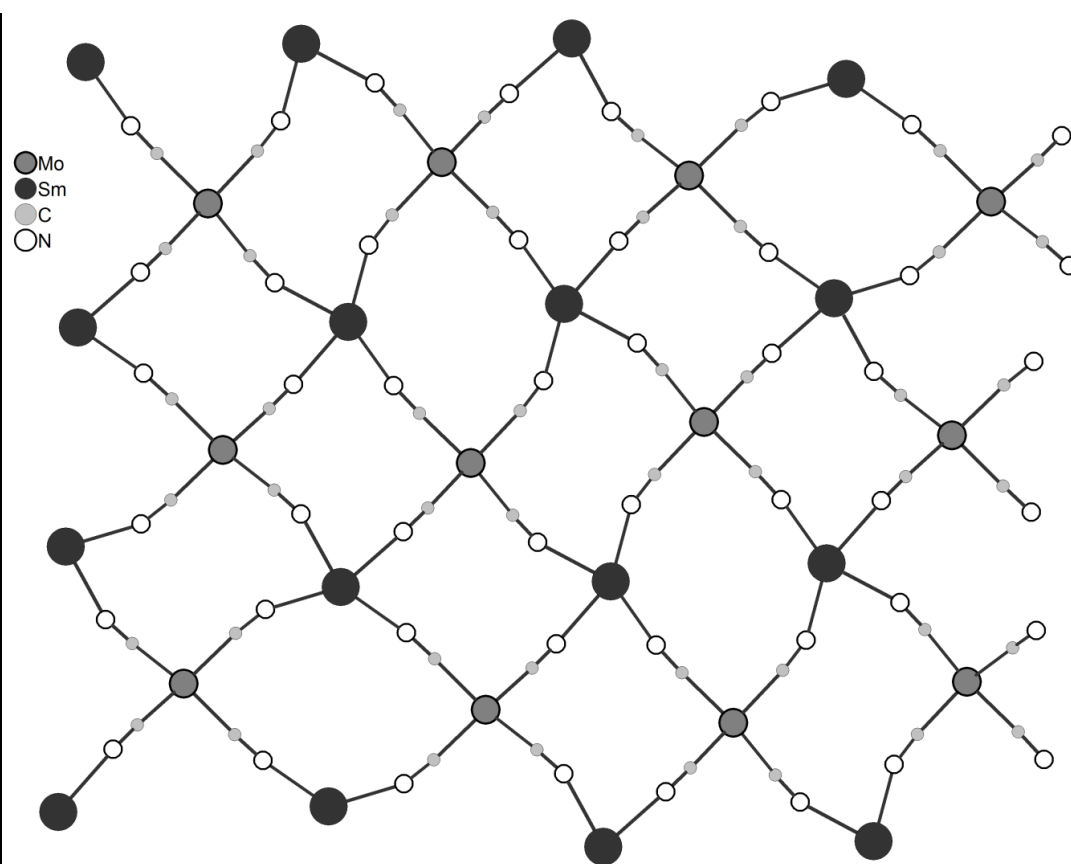


Рис. 32. Структура полимерной цепи  $[\text{Eu}(\text{tmphen})_2(\text{DMF})_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$

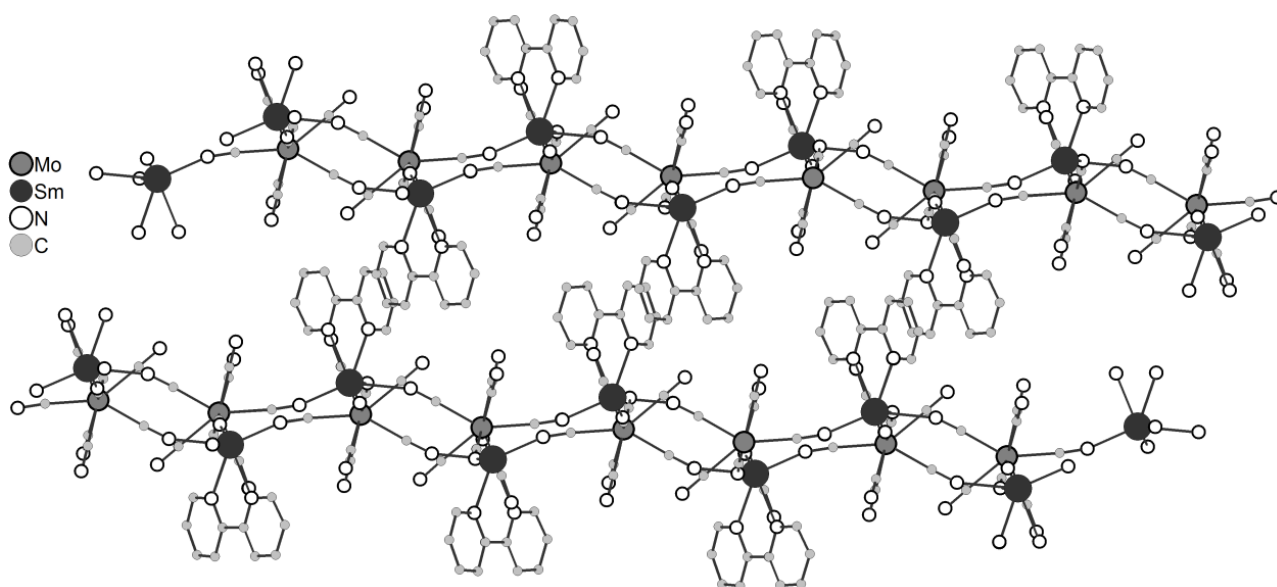
Таким образом, можно сделать вывод, что ключевую роль, в образовании гомохиральных 1D-координационных цепочек на основе цианометаллатов и катионных комплексов лантанида с фенантролином и его производными, играет ионный радиус лантанида. Выше был рассмотрен пример получения гомохиральных координационных полимеров из ахиральных компонентов. Также известен пример гомохиральных координационных полимеров на основе анионных комплексов октациановольфрамата и катионных комплексов лантанидов с двумя хиральными лигандами: 2,6-бис(4-изопропил-2-оксазолин-2-ил)пиридином и 2,6-бис(8Н-индено[1,2-d]оксазолин-2-ил)пиридином [100, 114, 115].

Взаимодействие  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{M}(\text{CN})_8]$  с  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в присутствии 2,2'-бипиридила приводит к образованию соединения  $(\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9)[\text{Sm}_2(\text{bpy})_2(\text{OH})_{2,75}(\text{NO}_3)_{0,25}][\text{Mo}(\text{CN})_8]$  [116]. Соединение имеет 2D-структуру. Основным структурным мотивом являются слои, представленные сеткой с квадратными ячейками. Каждый анионный комплекс  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  координирует четыре катионных комплекса  $\text{Sm}^{3+}$  посредством мостиковых цианогрупп и наоборот. Так образуется слой с отрицательным зарядом 3- (рис. 33). Для компенсации заряда в межслоевом пространстве находятся катионы  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ . Атом самария, включенный в структуру полимера, окружен четырьмя атомами азота цианогрупп, двумя атомами азота молекулы бипиридила, а также атомами кислорода разупорядоченных анионов  $\text{NO}_3^-$  (0,25%) или  $\text{OH}^-$  (0,75%). Супрамолекулярный каркас образован за счет  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между молекулами бипиридила

соседних слоев (рис. 34), а также стабилизирован разветвленной сетью водородных связей, образованных между анионными комплексами  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  и катионными комплексами  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ .



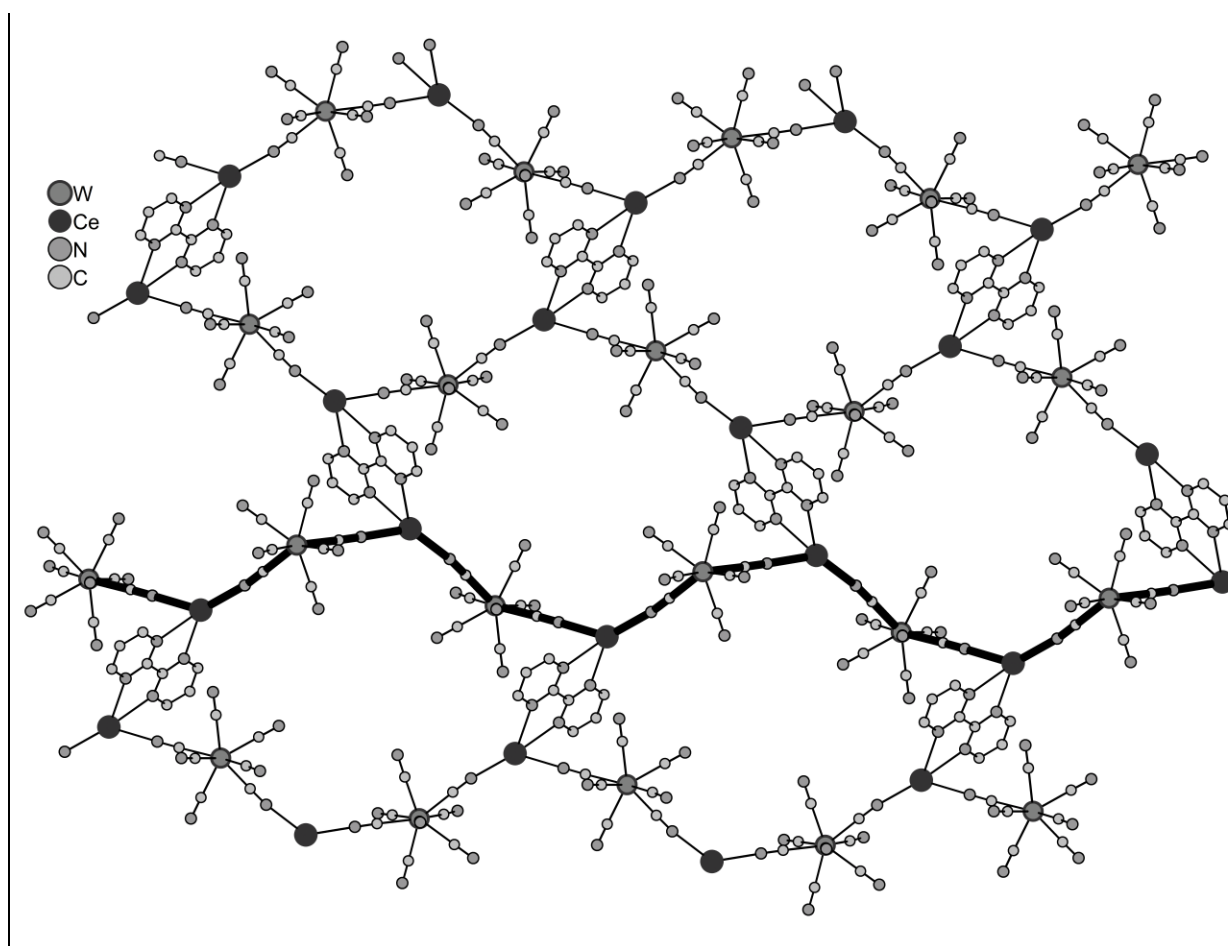
**Рис. 33.** Структура слоя  $[\text{Sm}_2(\text{bpy})_2(\text{OH})_{2.75}(\text{NO}_3)_{0.25}][\text{Mo}(\text{CN})_8]$ . Молекулы 2,2'-бипиридина не показаны.



**Рис. 34.** Фрагмент упаковки  $[\text{Sm}_2(\text{bpy})_2(\text{OH})_{2.75}(\text{NO}_3)_{0.25}][\text{Mo}(\text{CN})_8]$ . Катионные комплексы  $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  не показаны.

Замена 2,2'-бипиридила на 2,2'-бипиримидин не привела к увеличению размерности полученного координационного полимера, несмотря на увеличение дентатности лиганда. Взаимодействие  $\text{Na}_3[\text{M}(\text{CN})_8]$  с  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в присутствии

2,2'-бипиридина в растворе  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{DMF}$  приводит к получению слоистого соединения  $\{[\text{Ce}_2(\text{bpm})(\text{dmf})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}(\text{CN})_8]_2\}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [117]. Анионные комплексы  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$  чередуются с катионными комплексами  $[\text{Ce}(\text{dmf})_4\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ , образуя зигзагообразные цепочечные фрагменты (рис. 35). Такие фрагменты соединены между собой молекулами бипиридина за счет их координации к двум атомам церия соседних цепочек. Причем молекулы бипиридина одной цепочки расположены в «*транс*»-положении относительно линии, проходящей через атомы W. Таким образом, каждая цепочка соединена одновременно с двумя соседними, образуя слой (рис. 35). Атом церия окружен двумя атомами азота бипиридина, двумя атомами азота цианогрупп, четырьмя атомами кислорода молекул ДМФА и одним атомом кислорода воды. КЧ катиона  $\text{Ce}^{3+}$  равно 9. Координационный полиэдр - искаженная трехшапочная тригональная призма. Супрамолекулярный каркас образован за счет разветвленной сети водородных связей с молекулами воды, находящихся в межслоевом пространстве.



**Рис. 35.** Структура слоя  $\{[\text{Ce}_2(\text{bpm})(\text{dmf})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}(\text{CN})_8]_2\}$ . Цепочечные фрагменты выделены на рисунке.

Были проведены магнитные исследования для соединения  $\{[\text{Ce}_2(\text{bpm})(\text{dmf})_8(\text{H}_2\text{O})_2][\text{W}(\text{CN})_8]_2\}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Было показано наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий между катионами  $\text{Ce}^{3+}$  (Ce-bpm-Ce), а также наличие обменных ферромагнитных взаимодействий между  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{W}^{5+}$ .

Интересным примером получения координационного полимера с 3D-структурой являются работы авторов Н. Zhou et al [118, 119]. Каркасные соединения  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyrazine})_{0,5}\text{W}(\text{CN})_8]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) были получены с использованием слоистых соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\text{W}(\text{CN})_8]$  в качестве строительных блоков. Комплекс  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\text{W}(\text{CN})_8]$  растворили в  $\text{CH}_3\text{CN}$  и добавили раствор  $\text{CH}_3\text{CN}$ , содержащий пиразин. В результате реакции были получены красные кристаллы соединения  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyrazine})_{0,5}\text{W}(\text{CN})_8]$ . Каждый анионный комплекс  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  координирует четыре комплекса  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  посредством мостиковых цианогрупп и наоборот. В результате образуются слои  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\text{W}(\text{CN})_8]$ . Такие слои связаны друг с другом через молекулы пиразина, координированные к двум атомам лантанида соседних слоев (рис. 36).

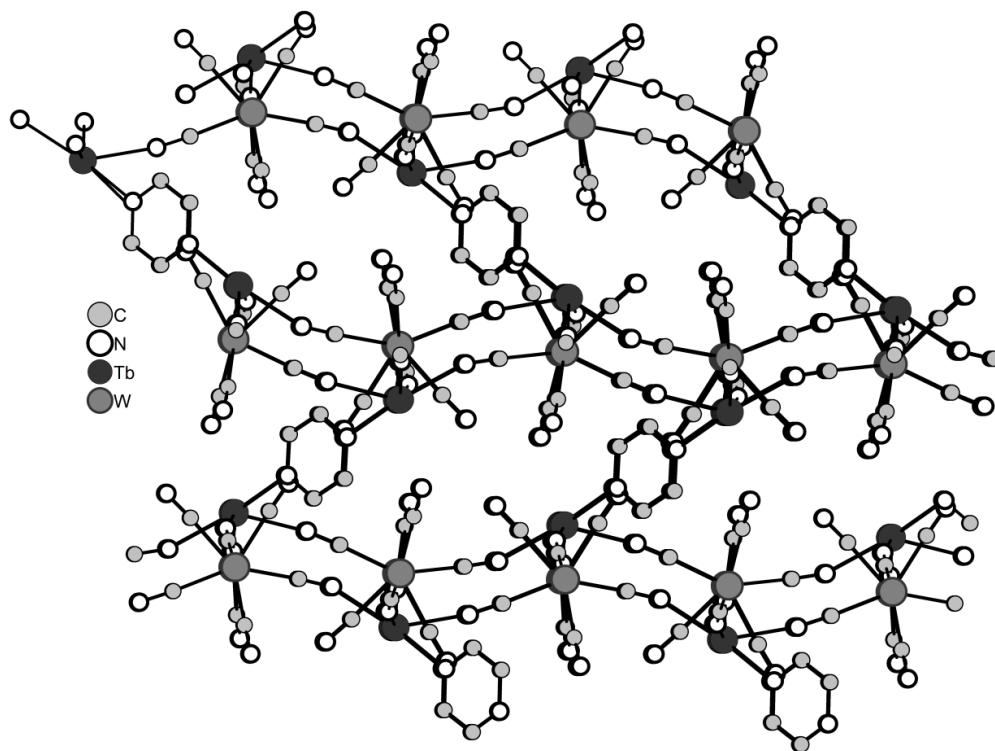


Рис. 36. Строение каркаса  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyrazine})_{0,5}\text{W}(\text{CN})_8]$

Взаимодействие  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  с солями лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  в присутствии ароматического N-донорного лиганда 2,2'-бис(2-оксаолина) (рбох) привело к образованию серии соединений с общей формулой



$[\text{Ln}(\text{pbox})_n(\text{DMF})_m\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot x(\text{solvent})$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$   $n = 2, m = 2, x = 1,5(\text{CH}_3\text{CN})$ ;  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ,  $n = 2, m = 2, x = 1(\text{H}_2\text{O})$ ;  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ,  $n = 1, m = 3, x = 1(\text{CH}_3\text{CN})$ ) [115, 120]. Соединения имеют 2D-структуру. Для всей серии соединений основной структурный мотив представлен слоями, образованными 4- и 8- членными циклами, однако упаковки соединений имеют значительные различия, связанные в первую очередь с ионным радиусом включенного в структуру лантанида. Рассмотрим подробнее структуры всей серии соединений.

Анионные комплексы  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ , связываясь с катионными комплексами  $\text{Ln}^{3+}$  через мостиковые цианогруппы, образуют 8-членные циклические фрагменты  $\{\text{Ln}_4\text{Mo}_4(\text{CN})_8\}$ . Слой представлен набором таких 8-членных циклов каждый из которых имеет общую грань с четырьмя такими же циклами так, как представлено на рисунке 37.

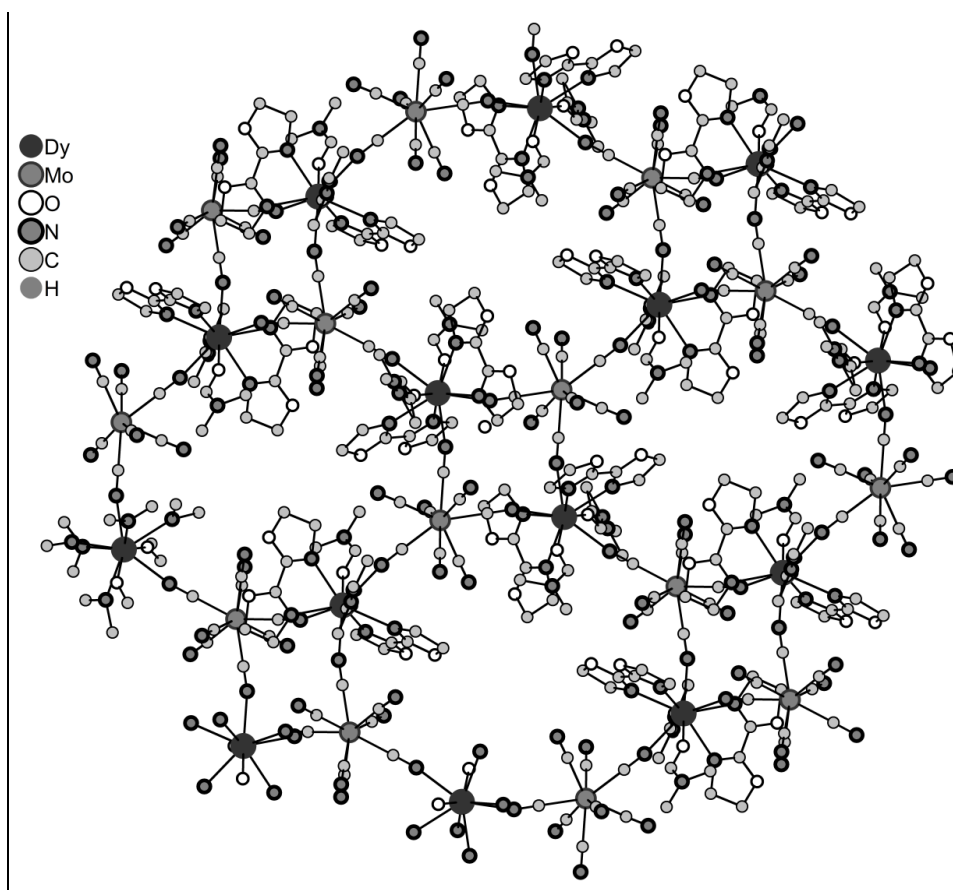
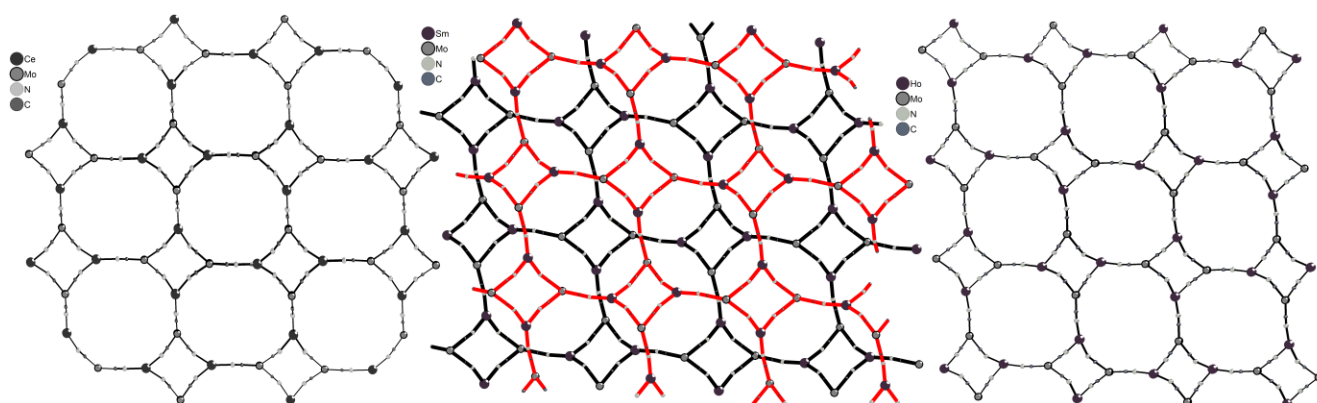


Рис. 37. Строение слоя  $[\text{Ln}(\text{Box})_2(\text{DMF})_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$

Несмотря на то, что топология для всех соединений одна, координационное окружение лантанидов, как и укладка слоев в упаковке, различна. Так, для лантанидов начала ряда ( $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), атомы лантанида в катионном комплексе  $[\text{Ln}(\text{pbox})_2(\text{DMF})_2]^{3+}$  имеют в координационном окружении четыре атома азота двух молекул  $\text{pbox}$ , три атома азота цианогрупп и два атома кислорода  $\text{DMF}$ . КЧ катиона

$\text{Ln}^{3+}$  равно 9, координационный полиэдр – одношапочная квадратная антипризма. Для серии соединений с лантанидами Sm, Eu, Gd, Tb координационное окружение атомов лантанида не отличается от соединений с Ce, Pr, Nd. Однако отличается укладка слоев в упаковке, что будет описано ниже. Для соединений с тяжелыми лантанидами (Ho, Er, Tm, Yb), координационное окружение лантанида в катионном комплексе  $[\text{Ln}(\text{Box})(\text{DMF})_3]^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) включает всего одну молекулу rbox, три молекулы DMF и три цианогруппы анионного комплекса. Таким образом, КЧ катиона  $\text{Ln}^{3+}$  равно 8, а координационный полиэдр представлен додекаэдром. Уменьшение ионных радиусов лантанидов в ряду Ce-Pr-Nd-Sm-Eu-Gd-Tb-Ho-Er-Tm-Yb приводит также к уменьшению диаметров циклов  $\{\text{Ln}_2\text{Mo}_2(\text{CN})_4\}$  и  $\{\text{Ln}_4\text{Mo}_4(\text{CN})_8\}$ , образующих слой. Меняется и взаимная ориентация слоев в упаковке. Так, для соединений  $[\text{Ln}(\text{Box})_2(\text{DMF})_2\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и  $[\text{Ln}(\text{Box})(\text{DMF})_3\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) слои располагаются друг над другом, образуя пористый супрамолекулярный каркас, заполненный сольватными молекулами. В упаковке соединений  $[\text{Ln}(\text{Box})_2(\text{DMF})_2\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) слои сдвинуты относительно друг друга таким образом, что квадратные циклы  $\{\text{Ln}_2\text{Mo}_2(\text{CN})_4\}$  одного слоя находятся над большими октаэдрическими циклами  $\{\text{Ln}_4\text{Mo}_4(\text{CN})_8\}$  соседнего слоя. Сольватные молекулы расположены в межслоевом пространстве (рис. 38).



**Рис. 38.** Взаимное расположение слоев  $[\text{Ln}(\text{Box})_n(\text{DMF})_m\text{Mo}(\text{CN})_8]_n$

Соединение  $[\text{Tb}(\text{box})_2(\text{dmf})_2][\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  демонстрирует зависящую от  $\lambda_{\text{возб}}$  видимую люминесценцию, переключаемую между  $\text{Tb}^{3+}$  зеленой эмиссией ( $\lambda_{\text{возб}} = 260$  нм) и красной эмиссией ( $\lambda_{\text{возб}} = 340$  нм). Аналогичный эффект был обнаружен для соединения  $[\text{Tb}(\text{box})_2(\text{dmf})_2][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , тогда как другие члены семейства  $[\text{Ln}(\text{box})_2(\text{dmf})_2][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  показали зависящую от лантанидов люминесценцию в



видимом или инфракрасном диапазоне. Для  $[\text{Ln}(\text{box})_2(\text{dmf})_2][\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}$ ) передача энергии от лиганда к  $\text{Ln}^{3+}$  индуцировала 4f-центрированную видимую эмиссию от зеленого для  $\text{Ho}^{3+}$ , оранжевого для  $\text{Sm}^{3+}$  до красного для  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### ***1.4.4.2 Координационные соединения на основе комплексов $[\text{M}(\text{CN})_8]^{z-}$ и катионных комплексов $\text{Ln}^{3+}$ с O-донорными лигандами***

Анализ литературы показал, что взаимодействие октацианометаллатов и катионных комплексов лантанидов в присутствии O-донорными лигандов может приводить к образованию координационных полимеров различной размерности: среди них найдены 1D-, 2D- [111, 114, 121-123] и 3D-структуры [124].

Соавторами Е. Chelebaeva et al [125-128] была получена серия координационных полимеров на основе цианидных анионов  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и аквакомплексов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$ .  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  и  $[\text{HN}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{M}(\text{CN})_8]$  растворили в смеси  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ . Медленная диффузия диэтилового эфира в реакционную смесь привела к образованию оранжевых кристаллов соединений с общей формулой  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}(\text{CN})_8]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}; \text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). Соединения изоструктурны и имеют слоистую структуру. Слои образованы сетками, в которых каждый анионный комплекс связан с четырьмя катионными комплексами (рис. 39). В координационной сфере  $\text{Ln}^{3+}$  находятся четыре атома азота цианогрупп и пять атомов кислорода воды, таким образом, КЧ катиона  $\text{Ln}^{3+}$  равно 9, а координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма. Координационный полиэдр  $\text{M}$  ( $\text{Mo}, \text{W}$ ) в анионном комплексе – искаженный додекаэдр. Измерения магнитной восприимчивости для соединений  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}(\text{CN})_8]$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) показало наличие ферромагнитного упорядочения по супрамолекулярному каркасу при температурах ниже точки Кюри.

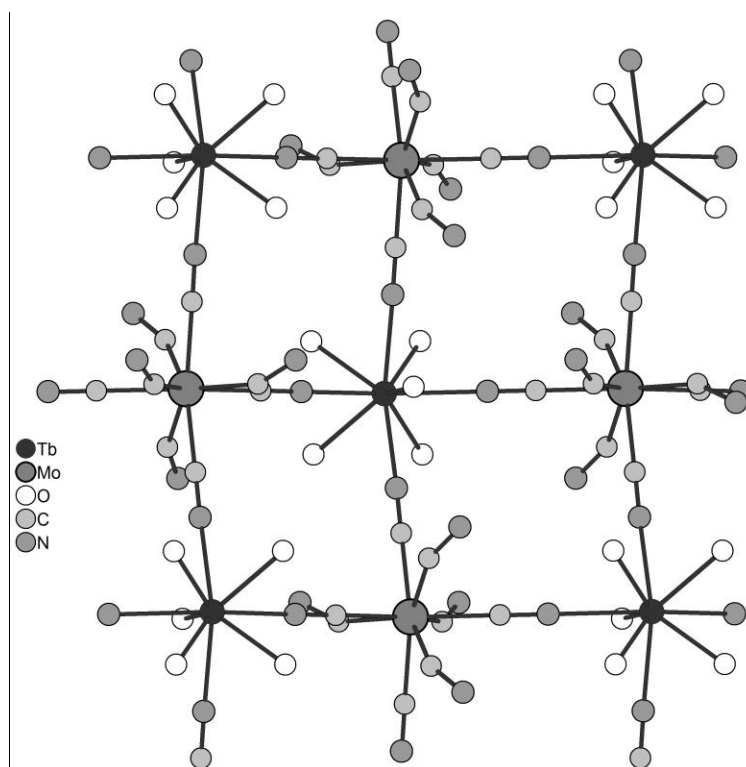


Рис. 39. Строение слоя  $\{[Ln(H_2O)_5][M(CN)_8]\}$

Проведение подобной реакции в растворе DMF/H<sub>2</sub>O/*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH привело к образованию координационных полимеров с цепочечной структурой с общей формулой  $[Er(DMF)_4(H_2O)_2Mo(CN)_8] \cdot i-C_3H_7OH \cdot 4H_2O$  [123]. Цепочки образованы чередованием анионных комплексов  $[Mo(CN)_8]^{3-}$  и катионных комплексов  $[Er(DMF)_4(H_2O)_2]^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы. В координационном окружении катионов  $Er^{3+}$  находятся два атома азота цианогрупп аниона, четыре атома кислорода DMF и два атома кислорода воды. КЧ катиона  $Er^{3+}$  равно 8, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма. Атом Mo в анионном комплексе также имеет квадратно-антипризматическое окружение. Интересно, что при проведении подобной реакции в растворе DMF, к атому лантанида координируются шесть молекул DMF, а не четыре, как это было показано выше [121, 122]. Соединения с общей формулой  $[Ln(DMF)_6M(CN)_8]$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, M = Mo; Ln = Gd, M = W$ ) имеют аналогичное с соединением  $[Er(DMF)_4(H_2O)_2Mo(CN)_8] \cdot i-C_3H_7OH \cdot 4H_2O$  строение полимерной цепи (рис. 40).

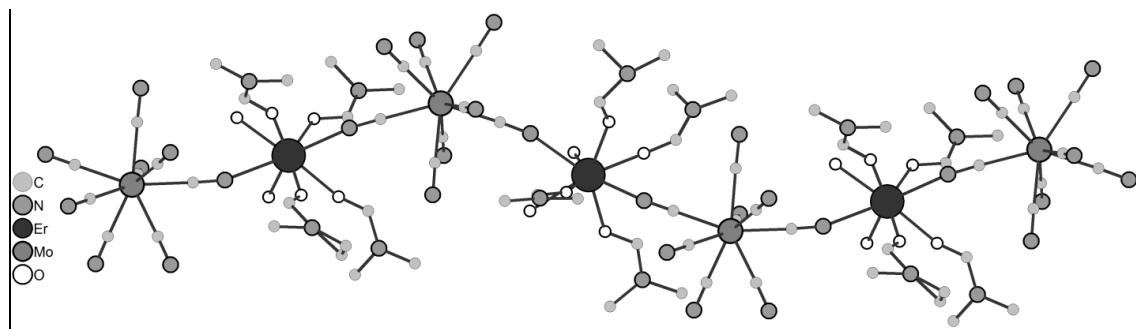


Рис. 40. Строение полимерной цепи  $[\text{Ln}(\text{DMF})_6\text{Mo}(\text{CN})_8]$

Взаимодействие  $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  с  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  неожиданно привело к получению соединения  $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]_3[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$ , имеющего уникальную 3D-структуру [124]. Каждый анионный комплекс  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  связан с четырьмя катионными комплексами  $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^{3+}$  и наоборот, образуя структуру, подобную структуре цеолита (рис. 41).

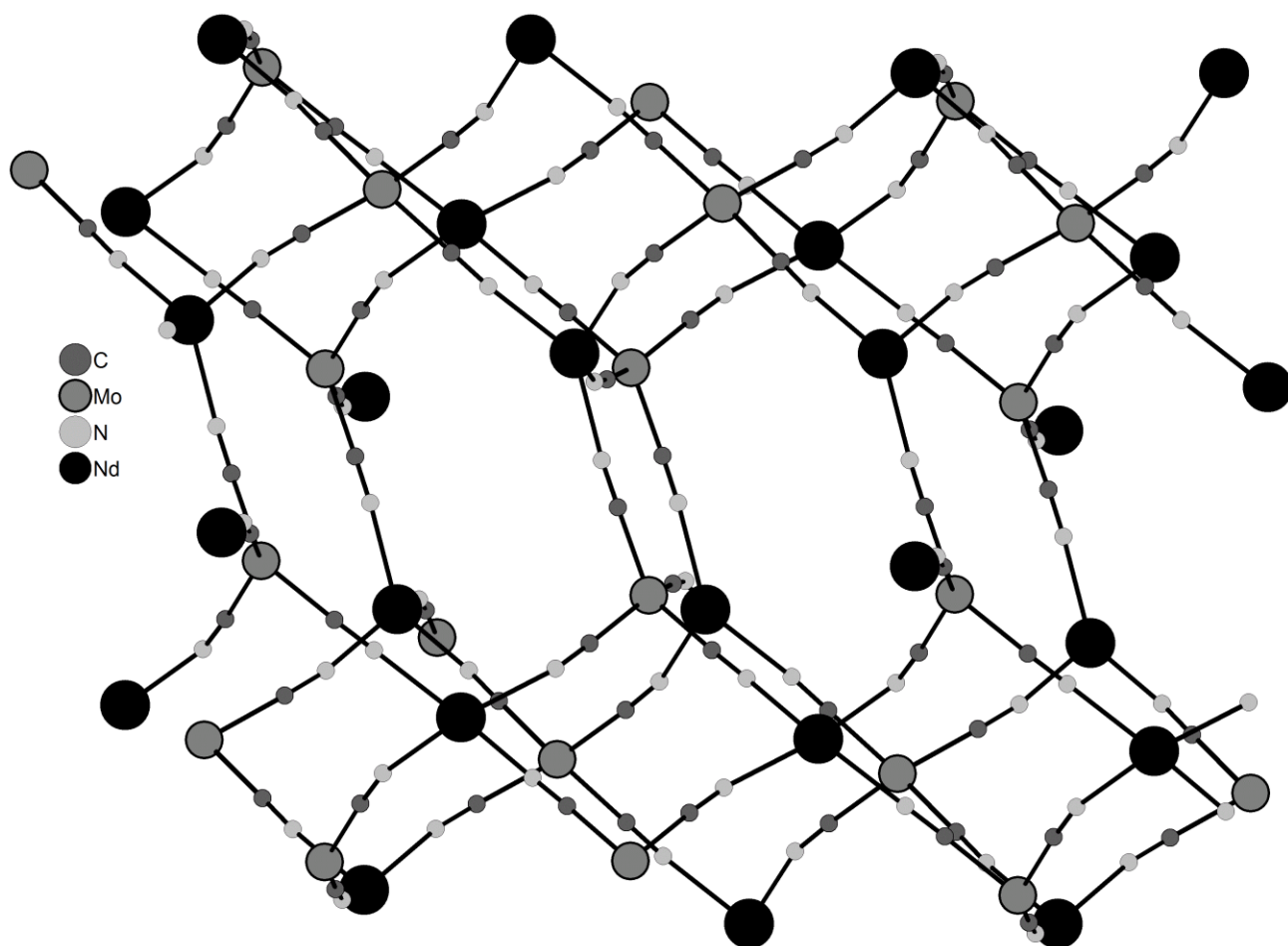
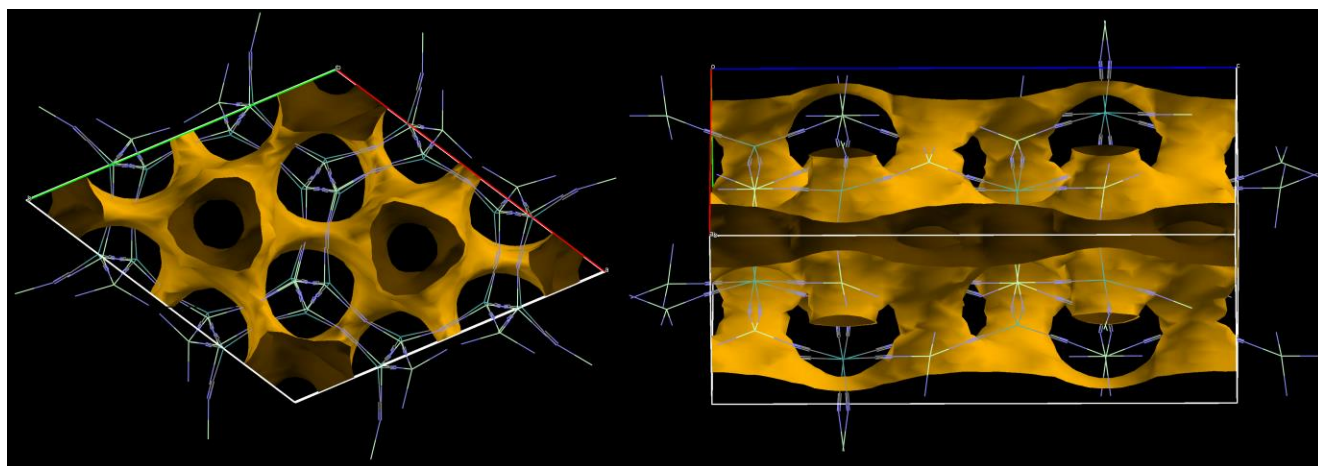


Рис. 41. Структура анионного каркаса  $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]_3^{3-}$

КЧ катиона  $\text{Nd}^{3+}$  равно 8. В координационной сфере находятся четыре атома кислорода метанола и четыре атома азота цианогрупп. Координационный полиэдр  $\text{Nd}^{3+}$  – искаженная квадратная антипризма. Координационный полиэдр атома Mo

также представлен искаженной квадратной антипризмой. Такой каркас соответствует структуре содалита ( $\beta$ -ячейка). В структуре присутствуют каналы с неоднородным строением, в которых можно выделить участки с гексагональным сечением и эллиптическим сечением каналов (рис. 42). Каналы заполнены сольватными молекулами метанола и катионными комплексами  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ . Интересно, что в процессе синтеза соединения, парамагнитный анионный комплекс  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  восстановился до диамагнитного  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ , что предположительно связано с необходимостью стабилизации заряда гостевых молекул  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$  в процессе самосборки каркаса.



**Рис. 42.** Структура анионного каркаса  $[\text{Nd}(\text{CH}_3\text{OH})_4\text{Mo}(\text{CN})_8]_3^{3-}$ . Каналы заполнены молекулами метанола и катионными комплексами  $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$

В заключении можно сделать вывод, что полимерные соединения на основе моноядерных цианометаллатов  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{z-}$  и катионных комплексов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  с N-донорными и O-донорными лигандами представлены большим разнообразием структурных типов, а также укладок структурных мотивов в их упаковках. Анализ показал, что факторы, влияющие на размерность соединения, а также на строение основного структурного мотива и его укладки в упаковке, могут быть очень разнообразны. Целесообразно выделить основные факторы, такие как

- количество CN-групп комплексов  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{z-}$  и их взаимное расположение
- ионный радиус катиона лантанида, влияющий на:
  1. число и взаимное расположение атомов азота цианогрупп в координационной сфере катиона лантанида
  2. число и взаимное расположение лигандов, конкурирующих за координационные места с цианогруппами анионов  $[\text{M}(\text{CN})_n]^{z-}$ .

- дентатность органических лигандов, которые влияют на:
  1. число координационных мест, открытых для связывания цианогруппами  $[M(CN)_n]^{z-}$
  2. могут выступать в качестве линкеров для связывания структурных единиц, и, как следствие, размерность образующегося координационного полимера
- линейный размер органических лигандов, который может влиять не только на число доступных для связывания цианогруппами координационных мест, но также на укладку структурных единиц в упаковке соединений

#### 1.4.5 Координационные соединения на основе халькоцианидных кластерных анионов $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и аквакомплексов $Ln^{3+}$

Так как данная работа посвящена исследованию взаимодействия четырехъядерных халькоцианидных кластерных анионов с катионными комплексами лантанидов с N-донорными лигандами, то в данном обзоре также будут рассмотрены соединения на основе кластерных анионов  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и аквакомплексов лантанидов.

Соавторами Efremova et al [129, 130] была получена серия из 43 соединений, структура которых включает в себя кластерные анионы  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и аквакомплексы лантанидов (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Анализ структур этой серии соединений показал, что кластерные анионы с разным составом ядра при взаимодействии с аквакомплексами лантанидов не проявляют полного подобия. Так, соединения, полученные взаимодействием  $[Re_4S_4(CN)_{12}]^{4-}$  с аквакомплексами лантанидов в водных растворах представлены двумя структурными типами: каркасными (3D) и слоистыми (2D). Кластерные анионы  $[Re_4Se_4(CN)_{12}]^{4-}$  взаимодействуют с аквакомплексами лантанидов, образуя серию соединений с двумя структурными типами, аналогичными соединениям с серу-содержащим кластерным анионом. Теллур-содержащие кластерные анионы, при взаимодействии с аквакомплексами лантанидов в водных растворах образуют соединения с пятью различными структурными типами, представленными тремя каркасами, слоистыми соединениями, а также линейными цепочками.

Рассмотрим подробнее структуры соединений. При упаривании водного раствора, содержащего соль кластерного аниона  $[Re_4S_4(CN)_{12}]^{4-}$  и соли  $Ln^{3+}$  (Ln = La,

Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) были получены две серии соединений:  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{14/3}\text{Cl}_{1/3}\}_3\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и  $\text{K}_{0.5}\text{H}_{0.5}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Соединения с общей формулой  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{14/3}\text{Cl}_{1/3}\}_3\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  являются изоструктурными и имеют 3D-структуру. Рассмотрим строение этих соединений на примере  $[\{\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{14/3}\text{Cl}_{1/3}\}_3\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Каждый кластерный анион связан с 6 катионными комплексами через мостиковые цианогруппы. При этом один атом рения из четырех предоставляет три CN-группы для образования связи с катионом  $\text{Ce}^{3+}$ , а оставшиеся три атома рения предоставляют по одной CN-группе для образования такой связи. В структуре условно можно выделить слои из кластерных анионов, лежащие вдоль оси *c*. Такие слои связаны между собой в каркас через катионные комплексы таким образом, что каждый катионный комплекс  $\text{Ce}^{3+}$  связан с четырьмя кластерными анионами  $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (рис. 43). КЧ катиона  $\text{Ce}^{3+}$  равно 9, а координационный полиэдр представлен суперпозицией трехшапочных треугольных призм. Одна призма образована пятью атомами кислорода воды и четырьмя атомами азота цианогрупп. Вторая призма образована четырьмя атомами кислорода воды, четырьмя атомами азота цианогрупп и одним атомом хлора. При этом согласно заселенности атома кислорода и атома хлора, первая призма вносит вклад равный 2/3, а вторая - 1/3. Таким образом, на три катионных комплекса  $\text{La}^{3+}$  приходится 14 атомов кислорода и один атом хлора.

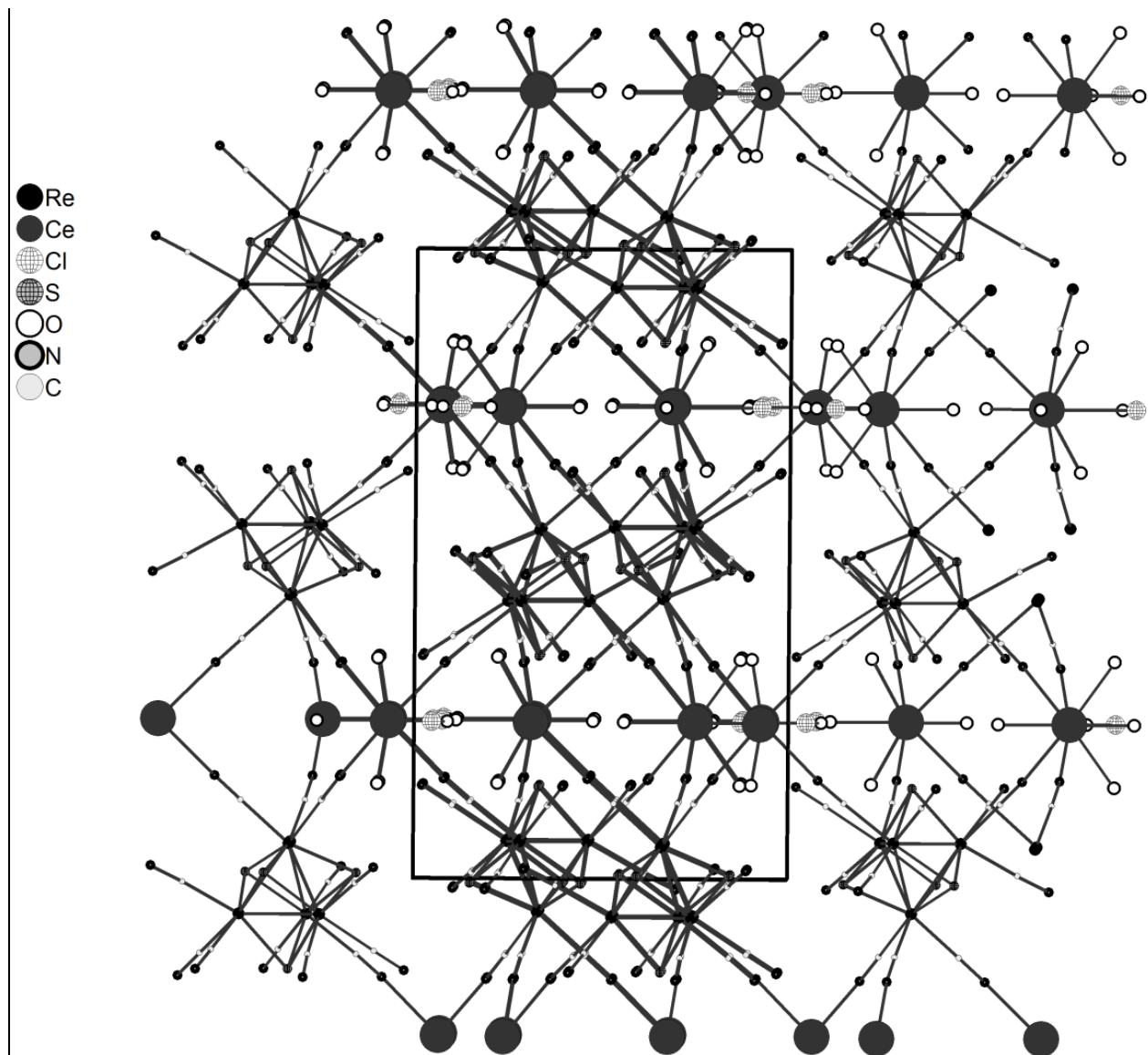


Рис. 43. Строение каркаса  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{14/3}\text{Cl}_{1/3}\}_3\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]$

Серия соединений с общей формулой  $\text{K}_{0.5}\text{H}_{0.5}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) представлена соединениями со слоистыми структурами. Рассмотрим строение соединений на примере  $\text{K}_{0.5}\text{H}_{0.5}[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии, пространственная группа  $\text{Cmcm}$ . В структуре каждый кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  связан через мостиковые цианогруппы с четырьмя катионными комплексами  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  и наоборот, образуя слои (рис. 44).

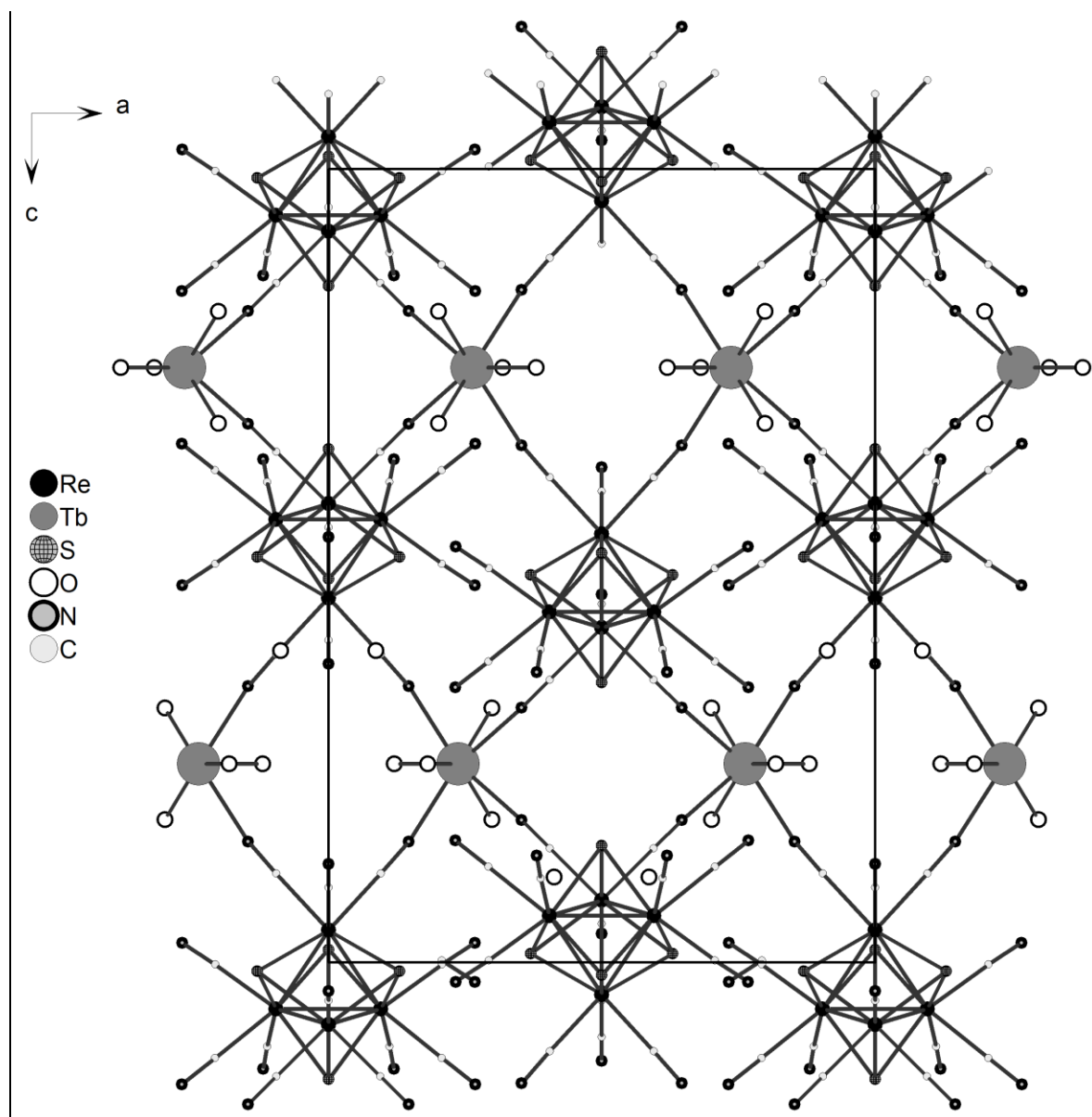


Рис. 44. Структура слоя  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$

КЧ катиона  $\text{Tb}^{3+}$  равно 8, координационный полиэдр – квадратная антипризма. Слои имеют гофрированную форму и в упаковке соединения укладываются параллельно друг другу. В межслоевом пространстве располагаются сильно разупорядоченные молекулы кристаллизационной воды и катионы калия.

Соединения  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{14/3}\text{Cl}_{1/3}\}_3\{\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) и  $\text{H}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) являются изотипными сериям соединений описанным выше, однако отличаются (для слоистых соединений) катионным составом, компенсирующим отрицательный заряд полимерного слоя.

Соединения на основе кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и аквакомплексов лантанидов, как говорилось выше, представлены пятью различными структурными типами. Так соединения  $\text{K}_{0.5}\text{H}_{0.5}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )



изотипны соединению  $\text{H}\{\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}\}\}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , однако имеют некоторые различия. В данном случае КЧ катиона  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) равно 9, а координационный полиэдр представлен трехшапочной треугольной призмой. Помимо этого есть различия и в катионном составе, компенсирующем отрицательный заряд слоя.

Соединение  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\}_2\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $\text{C2}/c$ . В соединении можно выделить линейные цепочечные фрагменты образованные катионными комплексами. Катионные комплексы  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$  связываются друг с другом через мостиковые ОН-группы. При чем, каждый катионный комплекс связан с двумя соседними таким образом, что с одним катионом  $\text{La}^{3+}$  он связан через одну мостиковую ОН-группу, а со вторым через две ОН-группы. Такие цепочечные фрагменты соединены в слои кластерными анионами (рис. 45). В таком слое каждый кластерный анион предоставляет по шесть цианогрупп для связывания двух цепочечных фрагментов (по три группы на каждую цепочку). Подобные слои связаны друг с другом через кластерные анионы, причем каждый кластерный анион предоставляет две цианогруппы для связывания с катионными комплексами, принадлежащими соседнему слою (рис. 46). Так каждый кластерный анион предоставляет 8 CN-групп для образования связей с катионами  $\text{La}^{3+}$ . КЧ катиона  $\text{La}^{3+}$  равно 9, координационный полиэдр – искаженная трехшапочная треугольная призма.

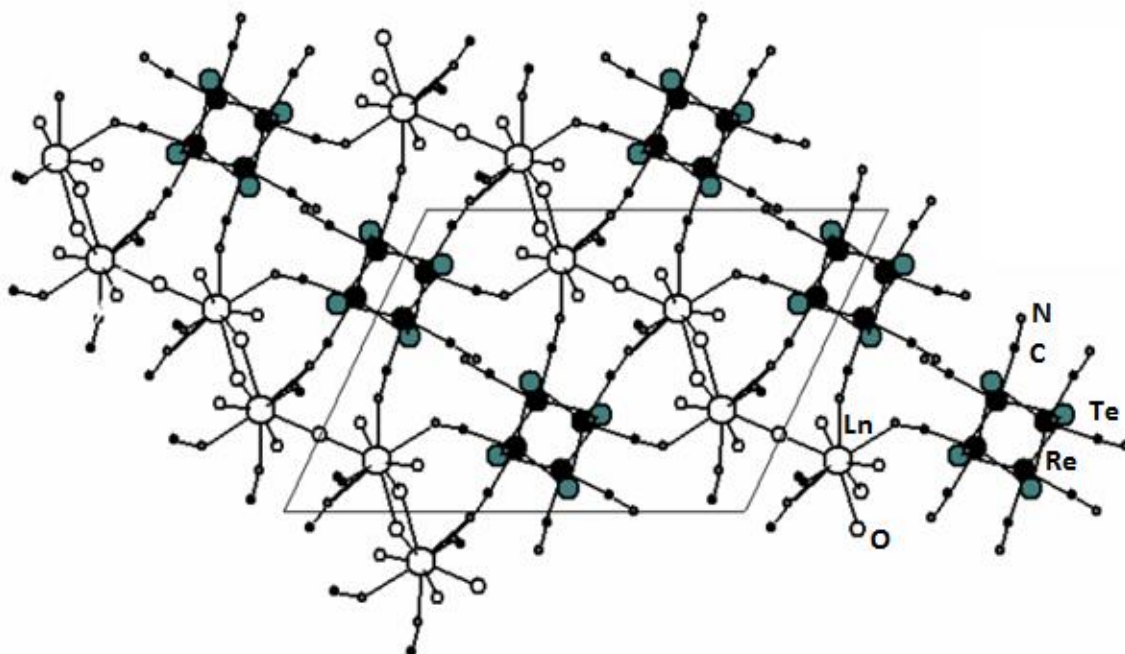


Рис. 45. Структура слоя в каркасе  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\}_2\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}]$

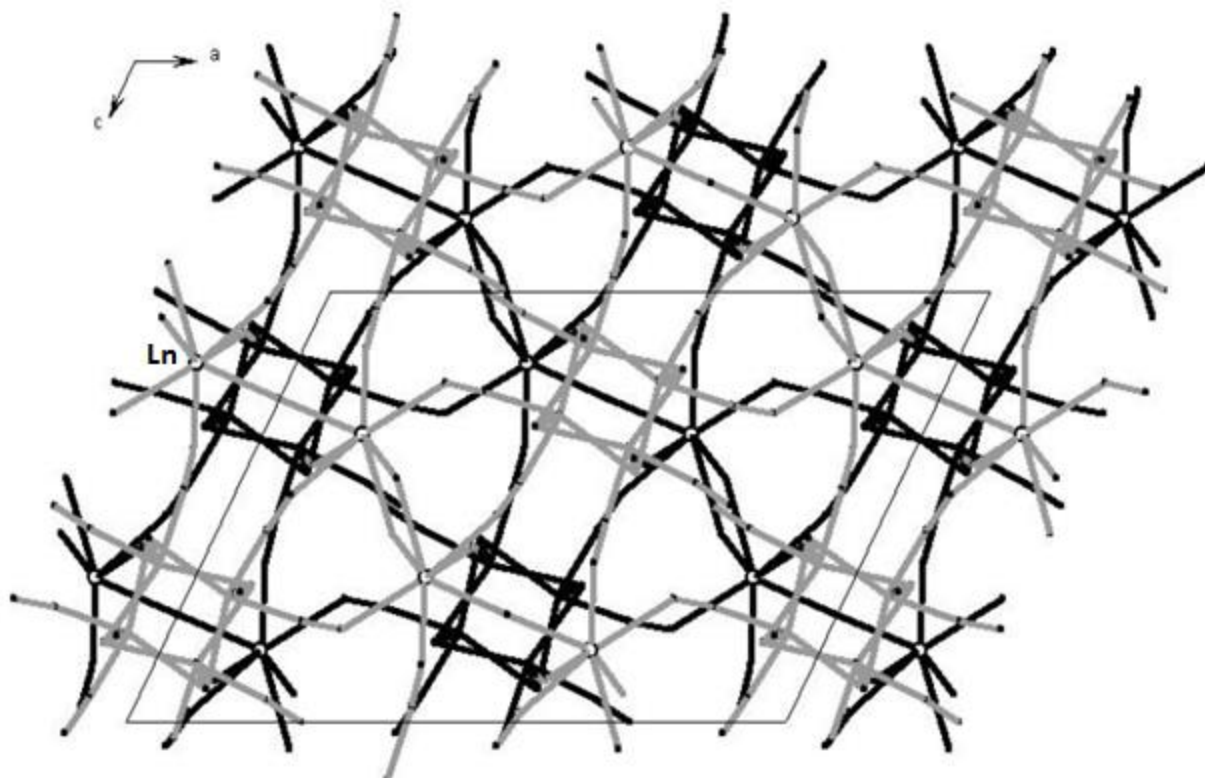


Рис. 46. Строение каркаса  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})\}_2\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}]$

Соединения  $\text{K}\{\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}\} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$ ,  $n = 4,5$ ;  $\text{Ln} = \text{Nd}$ ,  $n = 6$ ) имеют каркасную структуру, кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа  $P2_1/c$ . В структуре соединений можно выделить фрагменты с лестничной структурой, в которой кластерные анионы  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  чередуются с катионными комплексами  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ , связываясь через мостиковые цианогруппы, образуют линейные цепочечные фрагменты, которые связаны друг с другом через еще одну мостиковую цианогруппу (рис. 47). Каждый кластерный анион предоставляет три CN-группы на образование лестничных фрагментов. Четвертая CN-группа предоставляется кластерным анионом для связывания таких лестничных фрагментов, в результате чего образуется каркас (рис. 48). Отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами калия, находящимися в полостях каркаса. КЧ катиона  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ) равно 9, координационный полиэдр – трехшапочная треугольная призма.

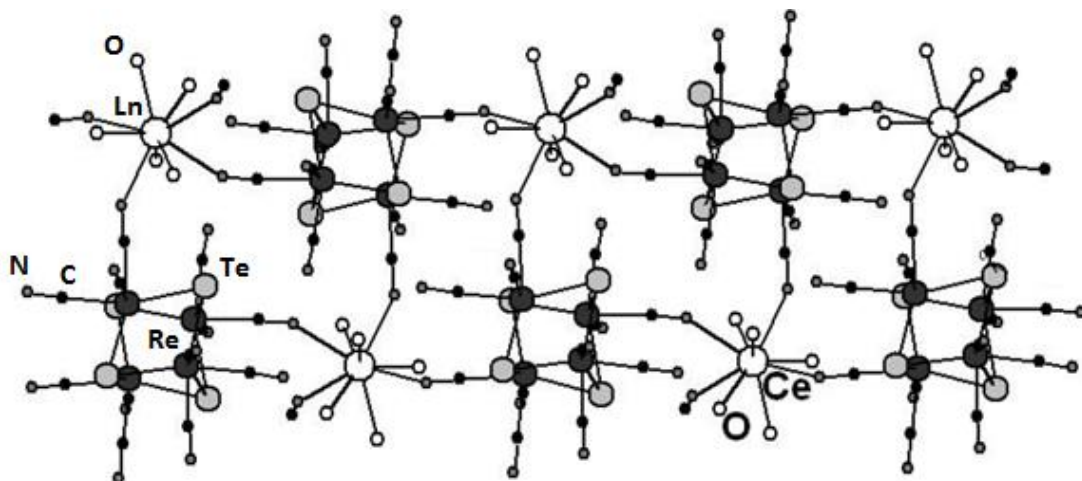


Рис. 47. Строение лестничных фрагментов в каркасе  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$

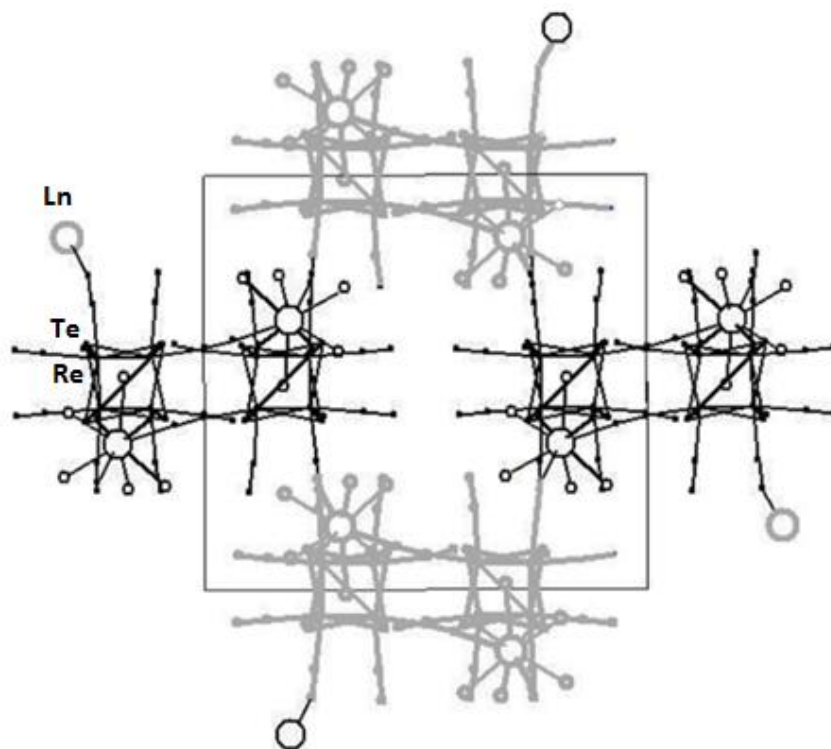


Рис. 48. Строение каркаса  $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$

Еще одно каркасное соединение  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5\}_3\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_2]\text{Cl}\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, в пространственной группе  $P2_1/c$ . В структуре соединения можно выделить слои из катионных комплексов  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ , связанные кластерными анионами  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  в каркас (рис. 49). При этом каждый кластерный анион задействует 6 цианогрупп для образования для образования связи с катионом  $\text{Pr}^{3+}$  (по три CN-группы на слой). Координационное число атома Pr равно 9, а координационный полиэдр – трехшапочная треугольная призма. Каркас имеет положительный заряд +1, который компенсируется противоионами  $\text{Cl}^-$  находящимися в полостях каркаса.

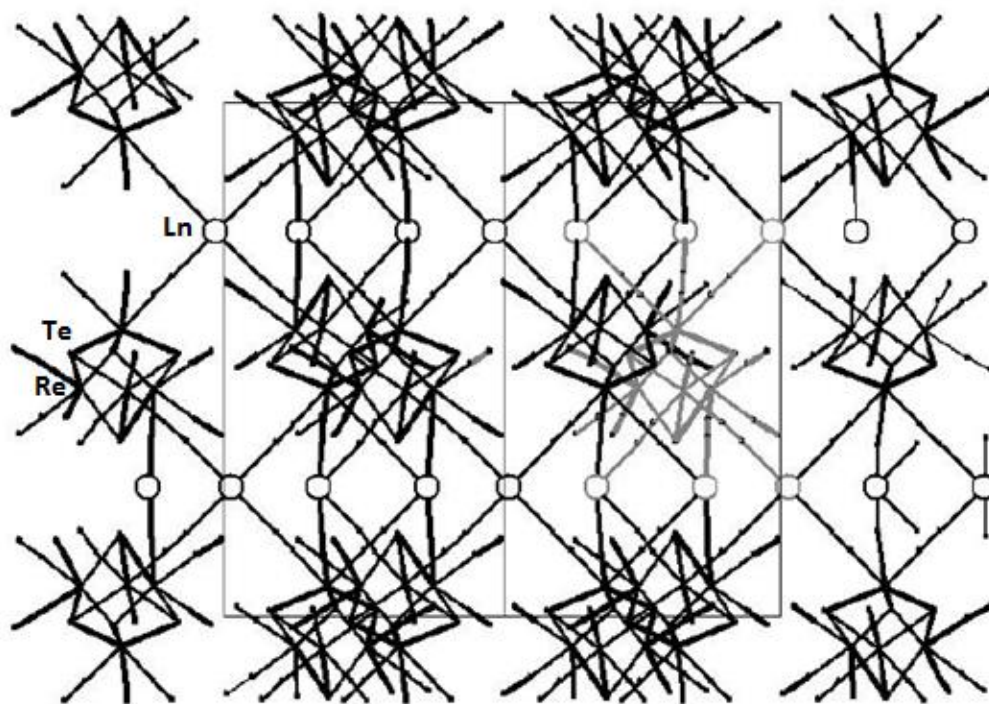


Рис. 49. Строение каркаса  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5\}_3\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_2]$

Последняя серия соединений с формулой  $\text{H}[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, n = 7; \text{Ln} = \text{Eu}, n = 7,5; \text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, n = 6,5; \text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Lu}, n = 6; \text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, n = 5,5$ ). Соединения являются изотипными и отличаются только количеством кристаллизационных молекул воды. Рассмотрим строение этих соединений на примере соединения  $\text{H}[\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $C2/c$ . Соединение имеет 1D-структуру. Основной структурный мотив – линейные цепочки  $[\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$ , образованные чередованием кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и катионных комплексов  $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , связанные посредством мостиковых цианогрупп в пара-положении (рис. 50). Такие цепочки упаковываются вдоль оси  $c$ , образуя супрамолекулярный каркас с полостями канального типа, заполненными сольватными молекулами воды (рис. 51). Отрицательный заряд цепочек компенсирован протонами.

Для соединения  $\text{H}[\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температуре 150-300 К, было обнаружено две стадии межмолекулярного протонного обмена. Предполагается, что данный протонный обмен – это одновременно перемещение протона по механизму Гроттгуса по подрешетке воды, а также диффузная подвижность молекул в каналах. Такой механизм включает в себя постоянное преобразование положений частиц  $\text{H}^+$  и молекул воды может привести к протонной проводимости.



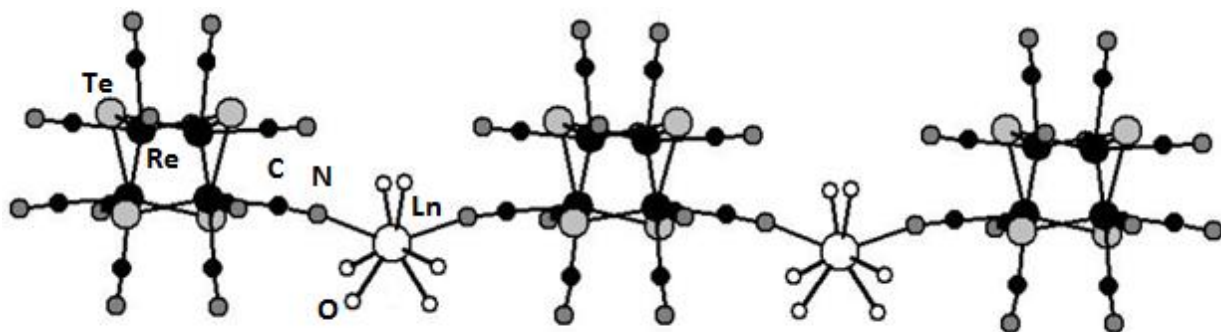


Рис. 50. Строение цепочек  $[\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$

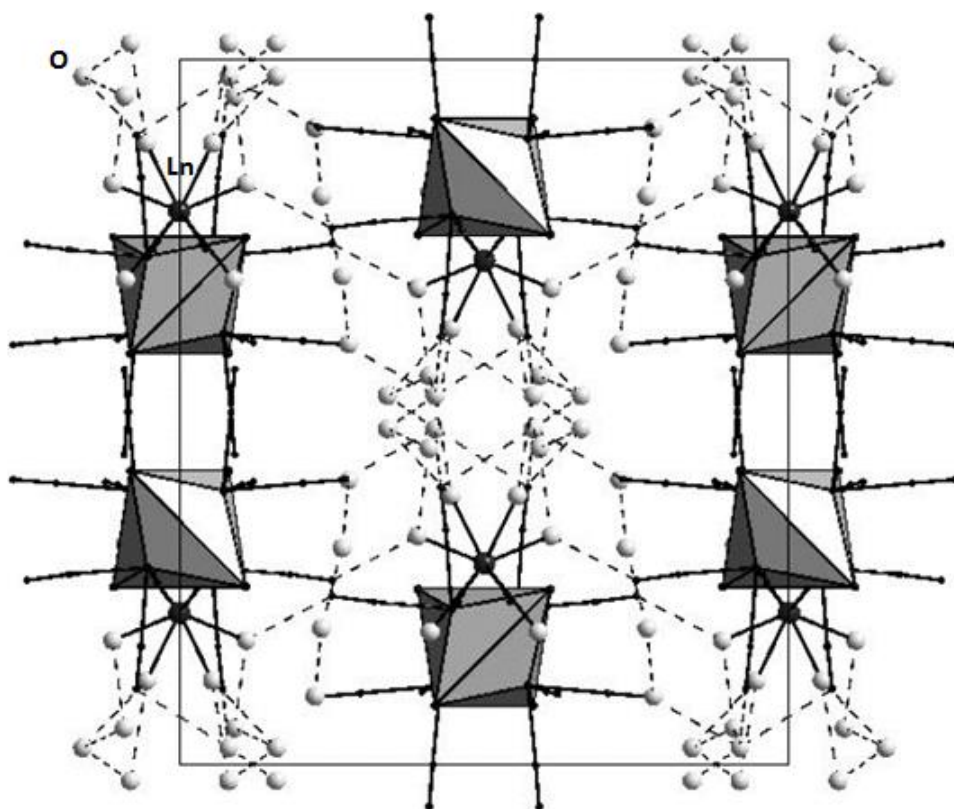


Рис. 51. Упаковка соединения  $\text{H}[\{\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кластерные анионы представлены на рисунке в виде полиэдров.

Таким образом, увеличение количества цианогрупп при переходе от моноядерных цианометаллатов к халькоцианидным тетраэдрическим кластерным анионам  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) может приводить к изменению мотивов укладки структурных единиц, что приводит увеличению разнообразия структур соединений, образованных на их основе.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Исходные реагенты и материалы, оборудование и методы исследования

#### Исходные реагенты.

$K_4[Re_4Q_4(CN)_{12}] \cdot nH_2O$  ( $Q = S, Se, Te$ ) получали из  $Re_4Q_4(TeBr_2)_4Br_8$  ( $Q = S, Se, Te$ ) и KCN в воде по методикам описанным в [131].  $Re_4Q_4(TeBr_2)_4Br_8$  ( $Q = S, Se, Te$ ) получали из  $Re_3Br_9$  и элементов в запаянной кварцевой ампуле при температуре  $390^\circ C$  по методике описанной в [132].  $Re_3Br_9$  получали из элементов при температуре  $800^\circ C$  в двузонной ампуле в трубчатой печи по методике, описанной в [133]. Сера, селен и теллур имели квалификацию «осч». Соли редкоземельных элементов имели квалификацию «хч» или «чда» и использовались без дополнительной очистки. Коммерчески доступные 1,10-фенантролин (>99%) и 4,4'-бипиридин (>98%) использовались без дополнительной очистки. Растворители: имели квалификацию «чда» и использовались без дополнительной очистки.

**Рентгеноструктурные исследования.** Рентгеноструктурный анализ был проведен на автоматических дифрактометрах: Bruker-Nonius X8 Apex с двухкоординатным CCD детектором и Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 с излучением  $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$  с графитовым монохроматором. Первичные данные, включающие в себя параметры ячейки, индексы Миллера и интенсивности измеренных отражений, обрабатывали с использованием программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром, на котором производилась съемка монокристалла. Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [134]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX [135].

### **Рентгенофазовый анализ.**

Рентгенофазовый анализ поликристаллических порошков проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение, Ni фильтр, диапазон  $5 - 60^\circ 2\theta$ , шаг  $0.03^\circ 2\theta$ , накопление 1 с.)

**Инфракрасная спектроскопия.** ИК-спектры в диапазоне  $4000-375 \text{ см}^{-1}$  снимали для образцов на спектрометре Scimitar FTS 2000.

### **Магнитные измерения.**

Магнитные измерения были проведены на магнитометре Quantum Design MPMSXL SQUID в диапазоне температур 2-300 К с напряженностью магнитного поля 5 кЭ.

### **Термический анализ.**

Термический анализ осуществлялся в диапазоне  $30-800^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере (гелий) на термоанализаторе Netzsch TG 209 F1 при линейном нагревании сухих образцов со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$ . Навески составляли 7-20 мг.

### **Химический анализ.**

Содержание легких элементов С, Н, N, S определяли на анализаторе EuroVector EA 3000 в лабораториях ИНХ СО РАН и НИОХ СО РАН. Полуколичественный элементный анализ для тяжелых металлов определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на электронном микроскопе HitachiTM-3000 с ЭДС анализатором BrukerNano.

## **2.2. Методики синтеза**

### **Синтез $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (I).**

$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,067 ммоль) и 4,4'-бипиридин (15 мг, 0,096 ммоль) растворили в 5мл водного раствора HCl (pH=3). Полученный раствор добавили к 5 мл водного раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,005 ммоль), затем реакционную смесь упарили до 2 мл при перемешивании на  $80^\circ\text{C}$ . После этого раствор концентрировали при комнатной температуре в течение 7 дней. Полученные темные

ромбические кристаллы отфильтровали и промыли этиловым спиртом. Выход: 7 мг (64%). EDS: Re:Te:Gd = 4,0:4,0:1,1. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2134 с. CHN: вычислено С 10,1, Н 1,3, N 9,0%, найдено С 10,1, Н 1,3, N 9,0%.

**Синтез**  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (II)

Соединение II было получено аналогично соединению I. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,067 ммоль). Выход: 5 мг (47%). EDS : Re:Te:Tb = 4,0:3,9:0,9. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2141с. CHN: вычислено С 10,1, Н 1,3, N 9,0%, найдено С 10,3, Н 1,4, N 9,3%.

**Синтез**  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (III)

Соединение III было получено аналогично соединению I. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,067 ммоль). Выход: 5 мг (45%). EDS: Re:Te:Dy = 4,0:3,8:1,2. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2138 с. CHN: вычислено С 10,0, Н 1,3, N 9,0%, найдено С 10,3, Н 1,3, N 9,2%.

**Синтез**  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (IV)

Соединение IV было получено аналогично соединению I. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,067 ммоль). Выход: 6 мг (52%). EDS: Re:Te:Ho = 4,0:4,0:1,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2133 с. CHN: вычислено С 10,0, Н 1,3, N 9,0%, найдено С 10,3, Н 1,3, N 9,3%.

**Синтез**  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (V)

Соединение V было получено аналогично соединению I. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,067 ммоль). Выход: 7 мг (61%). EDS: Re:Te:Er = 4,0:4,4:1,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2134 с. CHN: вычислено С 10,1, Н 1,3, N 9,0%, найдено С 10,4, Н 1,4, N 9,1%.

**Синтез**  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})_2\}][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (VI).  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6,0 мг, 0,016 ммоль) и 1,10-фенантролин (3,0 мг, 0,016 ммоль) растворили в 2,0 мл смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1) и полученный раствор наслаивали на раствор  $\text{K}_4[\text{ReTe}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4,0 мг, 0,0020 ммоль) в 2,0 мл  $\text{H}_2\text{O}$  в пробирке с перетяжкой. Через 7 суток в перетяжке выросли черные ромбические кристаллы. Кристаллы



отфильтровали и промыли этиловым спиртом. Выход: 2,5 мг (44 %). EDS: Re:Te:Er = 4,0:4,1:2,1. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2142 с.

### Синтез

$[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3] \cdot \text{phen} \cdot 21\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (VII)

Соединение VII было получено аналогично соединению VI. Вместо  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Выход: 3,0 мг (61 %). EDS: Re:Te:Tm = 4,0:4,2:1,4. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2140 с. CHN: вычислено С 20,1, Н 1,9, N 9,4%, найдено С 20,5, Н 2,1, N 9,7%.

**Синтез**  $(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1,5\text{phen} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VIII).

$\text{LaCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,071 ммоль) и 1,10-фенантролин (15 мг, 0,083 ммоль) растворили в 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученный раствор добавили к 1 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,006 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . При сливании растворов образовался окрашенный осадок, а раствор обесцветился. Раствор подкислили водным раствором  $\text{HCl}$  до достижения  $\text{pH} = 2,5$  и поместили в ампулу вместе с выпавшим рентгеноаморфным осадком. Ампулу запаяли, после чего выдержали 48 часов при  $120^\circ\text{C}$  и охладили до комнатной температуры. На дне ампулы образовались игольчатые темно-коричневые кристаллы в смеси с рентгеноаморфным веществом. Кристаллы для исследования отбирали вручную. Выход: 4,5 мг (38%). EDS: La:Re:Te = 1,1:4,0:4,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2143.

**Синтез**  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_6)_{0,33}\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2\text{phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IX)

$\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,027 ммоль) и 1,10-фенантролин (3 мг, 0,060 ммоль) в растворили в 1 мл  $\text{EtOH}$ . Полученный раствор добавили к 1 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,006 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . При сливании растворов образовался окрашенный осадок, а раствор обесцветился. Осадок вместе с маточным раствором поместили в ампулу. Ампулу запаяли, после чего выдержали 48 часов при  $140^\circ\text{C}$  и охладили до комнатной температуры. На дне ампулы образовались черные ромбические кристаллы. Кристаллы для исследований отбирали вручную.

**Синтез**  $[\text{Sm}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_2][\{\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2(\text{phen}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (X)

Соединение **X** было получено аналогично соединению **VI**. Вместо  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы отбирались вручную. EDS: Re:Te:Sm = 4,0:4,1:1,1. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2139 с.

**Синтез**  $[\text{phenH}][\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2(\text{phen}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XI**)

Соединение **XI** было получено аналогично соединению **VI**. Вместо  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы для исследований отбирались вручную. EDS: Re:Te:Eu = 4,0:4,1:1,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2140 с.

**Синтез**  $(\text{phenH})[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2\text{phen} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**XII**).

$\text{GdCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,071 ммоль) и 1,10-фенантролин (15 мг, 0,083 ммоль) растворили в 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученный раствор добавили к 1 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,006 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . При сливании растворов образовался окрашенный осадок, а раствор обесцветился. Раствор подкислили водным раствором  $\text{HCl}$  до достижения  $\text{pH} = 2,5$  и поместили в ампулу вместе с выпавшим рентгеноаморфным осадком. Ампулу запаяли, после чего выдержали 48 часов при  $120^\circ\text{C}$  и охладили до комнатной температуры. На дне ампулы образовались игольчатые темно-коричневые кристаллы в смеси с рентгеноаморфным веществом. Кристаллы для исследования отбирали вручную. Выход: 5 мг (67%). EDS: Gd:Re:Te = 1,1:4,0:4,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2149.

**Синтез**  $[\text{Tb}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1,33\text{phen} \cdot (6-n)\text{H}_2\text{O}$  (**XIII**)

Соединение **XIII** было получено аналогично соединению **VI**. Вместо  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход 2,8 мг (51%). EDS: Re:Te:Tb = 4,0:4,1:1,3. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2138 с. CHN: вычислено С 23,1, Н 1,6, N 9,7%, найдено С 23,0, Н 1,6, N 9,6%.

**Синтез**  $[\text{Dy}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot \text{phen} \cdot (6-n)\text{H}_2\text{O}$  (**XIV**)

Соединение **XIV** было получено аналогично соединению **VI**. Вместо  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход 2,5 мг (49%). EDS: Re:Te:Dy = 4,0:4,1:1,3. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2139 с. CHN: вычислено С 21,8, Н 1,5, N 9,5%, найдено С 22,1, Н 1,5, N 9,3%.

**Синтез**  $[\text{Ho}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1,5\text{phen} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**XV**)

Соединение **XV** было получено аналогично соединению **VI**. Вместо  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход 3,0 мг (58%). EDS: Re:Te:Ho = 4,0:4,1:1,4. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2139 с. CHN: вычислено C 25,0, H 1,8, N 10,2%, найдено C 24,5, H 1,7, N 9,8%.

**Синтез**  $[\text{phenH}][\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XVI**)

$\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,027 ммоль) и 1,10-фенантролин (3 мг, 0,060 ммоль) в растворили в 1,5 мл EtOH. Полученный раствор добавили к 1 мл раствора  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,006 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . При сливании растворов образовался окрашенный осадок, а раствор обесцветился. Осадок вместе с маточным раствором поместили в ампулу. Ампулу запаляли, после чего выдержали 48 часов при  $140^\circ\text{C}$  и охладили до комнатной температуры. На дне ампулы образовались черные ромбические кристаллы. Кристаллы отбирали вручную, выход не считали. EDS: Re:Te:Yb = 4,0:4,0:1,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2145.

**Синтез**  $\{[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_3][\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0,5\text{phen} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (**XVII**)

$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 мг, 0,074 ммоль) и 1,10-фенантролин (15 мг, 0,083 ммоль) растворили в 1 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Полученный раствор добавили к 1 мл  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (15 мг, 0,01 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . При сливании растворов образовался светло-коричневый осадок, а раствор обесцветился. Маточный раствор с аморфным осадком поместили в ампулу, запаляли после чего выдержали 48 часов при температуре  $120^\circ\text{C}$  и медленно охладили. При этом на дне ампулы образовались ромбические темно-красные кристаллы в смеси с рентгеноаморфным осадком. Кристаллы для исследования отбирали вручную и промывали водой. Выход: 5 мг (24%). EDS: Nd:Re:S = 2,0:4,0:4,3. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2150.

**Синтез**  $\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_{3,36}\text{Te}_{0,64}(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$  (**XVIII**)

$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10 мг, 0,027 ммоль) и 1,10-фенантролин (3 мг, 0,060 ммоль) растворили в 1 мл EtOH. Полученный раствор добавили к 1 мл раствора

$K_4[Re_4S_{3.36}Te_{0.64}(CN)_{12}] \cdot 6H_2O$  (10 мг, 0.007 ммоль) в  $H_2O$ . При сливании растворов образовался бледно-коричневый осадок, а раствор обесцветился. Осадок вместе с маточным раствором поместили в ампулу и запаяли. Затем ампулу выдержали в печи при  $160^\circ C$  в течении двух суток, а затем охладили. Образованные темно-коричневые ромбические кристаллы отфильтровали и промыли этиловым спиртом. Выход: 8,5 мг (56 %). EDS: Re:S:Te:Gd = 4,0:3,5:0,5:2,0. ИК ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{CN}$ : 2144 с. CHN: вычислено С 21,0, Н 1,4, N 10,9%, найдено С 21,3, Н 1,5, N 11,0%.

**Синтез**  $\{[Gd(phen)(H_2O)_3Gd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Se_4(CN)_{12}]\} \cdot H_2O$  (XIX)

Соединение XIX было получено аналогично соединению XVIII. Вместо  $K_4[Re_4S_{3.36}Te_{0.64}(CN)_{12}] \cdot 6H_2O$  был использован  $K_4[Re_4Se_4(CN)_{12}] \cdot 6H_2O$ . Выход: 9,8 мг (67 %). EDS: Re:Se:Gd = 4,0:4,0:2,0. ИК ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{CN}$ : 2144 с. CHN: вычислено С 19,7, Н 1,4, N 10,2%, найдено С 20,0, Н 1,5, N 10,1%.

**Синтез**  $\{[Tm(phen)(H_2O)_3Tm(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Se_4(CN)_{12}]\} \cdot 0,5H_2O$  (XX).

$TmCl_3 \cdot 6H_2O$  (25 мг, 0,065ммоль) и 1,10-фенантролин (15 мг, 0,083 ммоль) растворили в 1 мл EtOH. Полученный раствор добавили к 1 мл раствора  $K_4[Re_4Se_4(CN)_{12}] \cdot 6H_2O$  (20 мг, 0,012 ммоль) в смеси  $H_2O-C_2H_5OH$ . При смешении растворов выпал коричневый аморфный осадок, а раствор обесцветился. Маточный раствор с аморфным осадком поместили в ампулу, запаяли, выдержали 24 часа при температуре  $160^\circ C$ , а затем медленно охладили. При этом на дне ампулы образовались ромбические темно-коричневые кристаллы. Кристаллы отфильтровали и промыли этиловым спиртом. Выход: 13 мг (65%). EDS: Re:Se:Tm = 4,0:4,0:2,3. ИК ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{CN}$ : 2158 с. CHN: вычислено С 19,5, Н 1,3, N 10,1%, найдено С 18,7, Н 1,2, N 9,4%.

**Синтез**  $\{[Gd(phen)(H_2O)_3Gd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Te_4(CN)_{12}]\} \cdot H_2O$  (XXI)

Соединение XXI было получено аналогично соединению XIX.

Вместо  $K_4[Re_4S_{3.36}Te_{0.64}(CN)_{12}] \cdot 6H_2O$  был использован  $K_4[Re_4Te_4(CN)_{12}] \cdot 6H_2O$ . Выход: 10 мг (70%). EDS: Re:Te:Gd = 3,9:4,0:2,0. ИК ( $cm^{-1}$ )  $\nu_{CN}$ : 2144 с. CHN: вычислено С 18,0, Н 1,3, N 9,3%, найдено С 18,7, Н 1,3, N 9,3%.

**Синтез**  $\{[Dy(phen)(H_2O)_3Dy(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_2][Re_4Te_4(CN)_{12}]\} \cdot H_2O$  (XXII)

Соединение **XXII** было получено аналогично соединению **XXI**. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход: 8,5 мг (50%). EDS: Re:Te:Dy = 4,0:4,2:2,1. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2143 с. CHN: вычислено С 17,9, Н 1,3, N 9,3%, найдено С 17,7, Н 1,2, N 9,0%.

**Синтез**  $\{[\text{Ho}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ho}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XXIII**)

Соединение **XXVI** было получено аналогично соединению **XXI**. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход: 10,0 мг (60%). EDS: Re:Te:Ho = 4,0:4,3:2,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2143 с. CHN: вычислено С 17,9, Н 1,3, N 9,3%, найдено С 17,7, Н 1,4, N 9,1%.

**Синтез**  $\{[\text{Er}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Er}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XXIV**)

Соединение **XXIV** было получено аналогично соединению **XXI**. Вместо  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был использован  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход: 9,2 мг (54%). EDS: Re:Te:Er = 4,0:4,4:2,0. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2143 с. CHN: вычислено С 17,9, Н 1,3, N 9,2%, найдено С 18,0, Н 1,4, N 9,2%.

**Синтез**  $\text{K}\{[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (**XXV**):

$\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6,0 мг, 0,016 ммоль) и 1,10-фенантролин (3,0 мг, 0,016 ммоль) растворили в 2,0 мл смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Полученный раствор смешали с 2 мл раствора  $\text{K}_4[\text{ReTe}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4,0 мг, 0,0020 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . В результате смешения растворов выпал коричневатый осадок, а раствор обесцветился. Осадок вместе с маточным раствором поместили в ампулу и запаяли. Ампулу выдерживали 5 дней при температуре  $150^\circ\text{C}$ , а затем медленно охладили. Полученные кристаллы отфильтровали и промыли водой. Выход: 4,0 мг (90%). EDS: Re:Te:Tm:K = 4,0:4,2:1,0:0,9. ИК ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{CN}}$ : 2138 с. CHN: вычислено С 14,2, Н 0,7, N 9,7%, найдено С 14,0, Н 0,9, N 9,7%.

**Синтез**  $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{Gd}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_m][\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**XXVI**)

$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (18,0 мг, 0,46 ммоль) и 1,10-фенантролин (9,0 мг, 0,46 ммоль) растворили в 10,0 мл смеси  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Полученный раствор смешали с 5 мл раствора  $\text{K}_4[\text{ReTe}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (16,0 мг, 0,0080 ммоль) в  $\text{H}_2\text{O}$ . В результате смешения

растворов выпал коричневый осадок, а раствор обесцветился. Осадок вместе с маточным раствором поместили в автоклав и выдерживали 7 дней при температуре 200°С, а затем медленно охладили. Полученные ромбические кристаллы отобрали вручную и промыли водой.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью четырехядерных халькоциандных анионов рения, в сравнении с мооядерными цианометаллатами, является их большой размер, а также наличие большего количества циагрупп, способных выступать в качестве мостиковых лигандов для координации катионов  $3d$  и  $4f$  металлов. Такие анионы также обладают высокой устойчивостью к окислению, замещению цианидных лигандов и жесткой геометрией. Одним из подходов, широко применяемых в координационной химии, направленных на влияние формирования структуры образующихся соединений, является введение дополнительных лигандов в систему  $[M(CN)_x]^{z-}/M^{y+}$ . Лиганды, способные конкурировать с атомами азота цианогрупп, блокируют координационные места катиона, что может приводить как к понижению размерности координационных полимеров, так и к образованию более сложных структур.

Ранее были проведены исследования взаимодействия солей кластерных анионов  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$  ( $Q = S, Se, Te$ ) и катионов  $3d$  металлов в присутствии ряда N-донорных лигандов [136, 137]. Полученные соединения имеют различные размерности координационного мотива от 0D до 3D. Также был получен широкий ряд соединений на основе четырехъядерных халькоцианидных кластерных анионов рения и аквакомплексов лантанидов. В данной работе было проведено исследование по изучению взаимодействия кластерных анионов  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$  ( $Q = S, Se, Te$ ) с катионными комплексами лантанидов  $Ln^{3+}$  в присутствии ароматических N-донорных лигандов, таких как 1,10-фенантролин и 4,4'-бипиридин.

Кластерные анионы, включенные в структуру соединений, сохраняют свое строение и геометрию. Строение кластерного аниона представлено на рисунке 52. Атомы рения образуют тетраэдр, к граням которого координированы  $\mu_3$ - мостиковые атомы Q ( $Q = S, Se, Te$ ). Также каждый атом Re дополнительно координирован тремя цианогруппами.

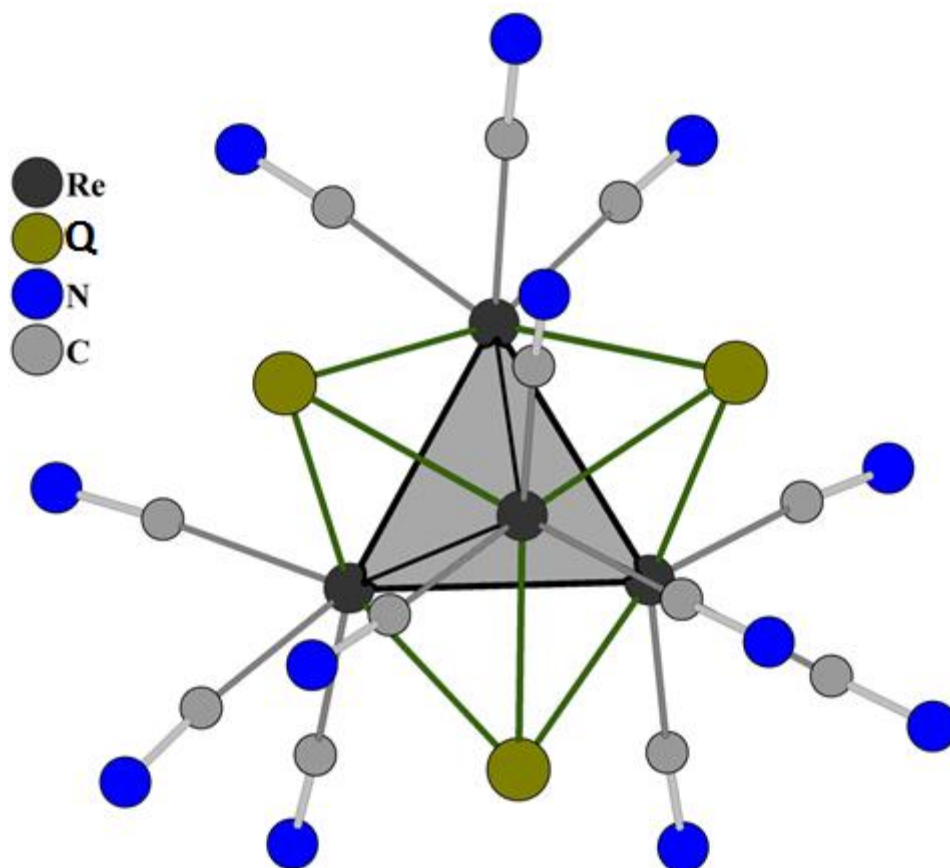


Рис. 52. Структура кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

В табл. 2 представлен список полученных нами соединений. Каждая кристаллическая структура отнесена к определенному типу координационного мотива (О – островные соединения, Ц – цепочечные, С – слоистые, К – каркасные).

Т а б л и ц а 2

Список полученных соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и катионов  $\text{Ln}^{3+}$

№	Формула	ТС
I	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
II	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
III	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
IV	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
V	$(\text{bipyH}_2)[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	О
VI	$[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})_2\}][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	О
VII	$[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_6][\{\text{Tm}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3] \cdot \text{phen} \cdot 21\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	О
VIII	$(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1.5\text{phen} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ц
IX	$[\text{Pr}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2 \text{ phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ц



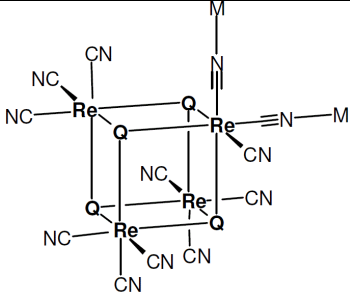
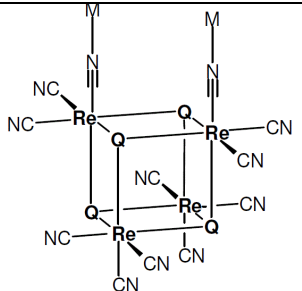
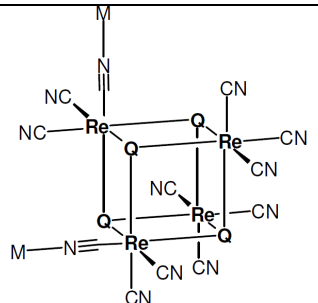
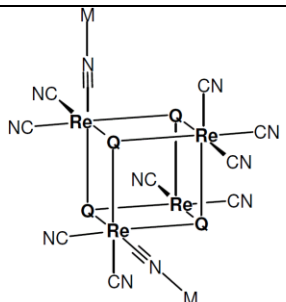
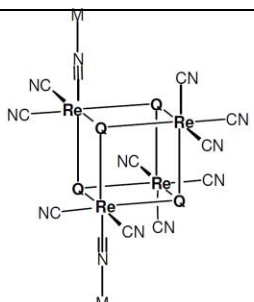
X	$[\text{Sm}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_{2,66}][\{\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2 \text{ phen} \cdot 6,33\text{H}_2\text{O}$	Ц
XI	$[\text{phenH}][\{\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2 \text{ phen} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ц
XII	$(\text{phenH})[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 2\text{phen} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Ц
XIII	$[\text{Tb}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1,33 \text{ phen} \cdot (6-n)\text{H}_2\text{O}$	Ц
XIV	$[\text{Dy}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot \text{phen} \cdot (6-n)\text{H}_2\text{O}$	Ц
XV	$[\text{Ho}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1,5 \text{ phen} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ц
XVI	$(\text{phenH})[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
XVII	$\{[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{phen} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	Ц
XVIII	$\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_{3,36}\text{Te}_{0,64}(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	Ц
XIX	$\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
XX	$\{[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Ц
XXI	$\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
XXII	$\{[\text{Dy}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Dy}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
XXIII	$\{[\text{Ho}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ho}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
XXIV	$\{[\text{Er}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Er}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ц
XXV	$\text{K}[\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	С
XXVI	$[\text{Gd}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	К

### 3.1 Описание структур полученных соединений

Как показали исследования, четырехъядерные халькоцианидные анионы рения, связываясь с катионными комплексами металлов посредством мостиковых циано-групп, сохраняют свою топологию и длины связей, как и значения валентных углов. Ранее для соединений, в которых происходит вовлечение только двух цианогрупп кластерного аниона в образование связей с катионами металлов, были предложены следующие обозначения пар цианогрупп, участвующих в связывании (табл. 3) [138]. В своей работе мы также будем придерживаться данной системы обозначений.

Обозначение пар мостиковых лигандов, участвующих в координации катионных комплексов

$M^{z+}$

Обозначение	Тип связывания
<i>гем</i> -CN-группы	
<i>син</i> -CN-группы	
<i>орто</i> -CN-группы	
<i>мета</i> -CN-группы	
<i>пара</i> -CN-группы	

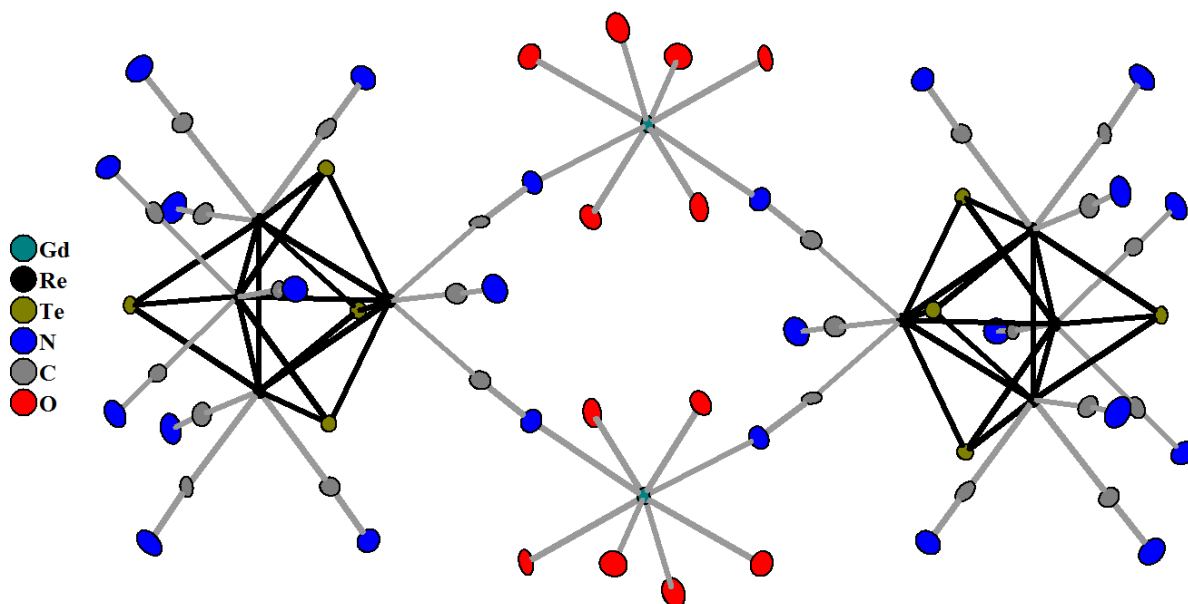
В данной работе в соединениях на основе кластерных анионов и катионных комплексов лантанидов с бипиридилем кластерный анион взаимодействует гем-CN-группы. В случае, когда N-донорным лигандом выступает 1,10-фенантролин, в структурах, где кластерный комплекс  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) взаимодействует только две цианогруппы для связывания катионного комплекса лантанида, в связывании участвуют только *para*-CN-группы. Т.к. другого типа связывания не было обнаружено, в описании структур с фенантролином не будет указываться тип связывания, предполагая во всех случаях участие *para*-CN-групп.

### 3.1.1. Структуры соединений кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ с катионами $\text{Ln}^{3+}$ и 4,4'-бипиридином

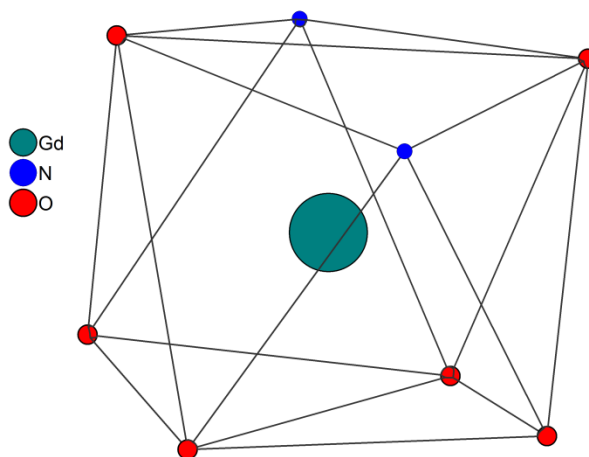
*Структуры соединений  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) (I-V) [139]*

Соединения **I-V** кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа *P-1*. Соединения представлены двумя структурными типами. Низкое качество кристалла для **IV** не позволило расшифровать структуру до конца, однако мы рассматриваем модель структуры со следующими параметрами: пр. гр. *P-1*,  $a=12,220(2)$ ,  $b=14,023(2)$ ,  $c=23,029(3)$ ;  $\alpha=96,534(2)$ ,  $\beta=94,349(2)$ ,  $\gamma = 105,392(2)$ . Рассмотрим строение соединений на примере соединения  $(\text{bipyH}_2)[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**I**).

Соединение **I** имеет в независимой части структуры два кластерных аниона  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , два катиона гадолиния  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и одну молекулу 4,4'-бипиридина, а также сольватные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединение **I** является ионным, анионная часть в котором представлена димерным фрагментом  $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2^{2-}$  (рис. 53). В данном фрагменте два кластерных аниона  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  связаны между собой цианомостиковыми лигандами через катионные комплексы гадолиния  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Координационное число катионов  $\text{Gd}^{3+}$  равно 8, координационный полиэдр, представленный квадратной антипризмой, образован 2 атомами азота CN-групп кластерного аниона и шестью атомами кислорода молекул воды (рис. 54). Катионная часть в соединении **I** представлена катионами  $[\text{bipyH}_2]^{2+}$ .



**Рис. 53.** Строение анионного димерного фрагмента  $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2^{2-}$ . (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью)



**Рис. 54.** Координационный полиэдр катиона  $\text{Gd}^{3+}$  в соединении **I**

Анализ водородных связей показал, что молекула бипиридила образует два типа коротких водородных связей: N-H...O длиной 2,65-2,70 Å и N-H...N длиной 2,87-2,89. Структура стабилизирована системой водородных связей: O-H...N и O-H...O с сольватными молекулами воды. В упаковке соединений димерные фрагменты, связаны сетью водородных связей с сольватными молекулами воды и катионами бипиридила, расположенными в пространстве между анионными фрагментами (рис. 55).

Соединение **V** имеет структуру, аналогичную структуре соединения **I**. Для соединений **II-IV**, в отличие от соединений **I** и **V**, независимая часть включает один кластерный анион, один катион лантанида и одну молекулу 4,4'-бипиридила. Упаковки соединений **I-V** аналогичны.

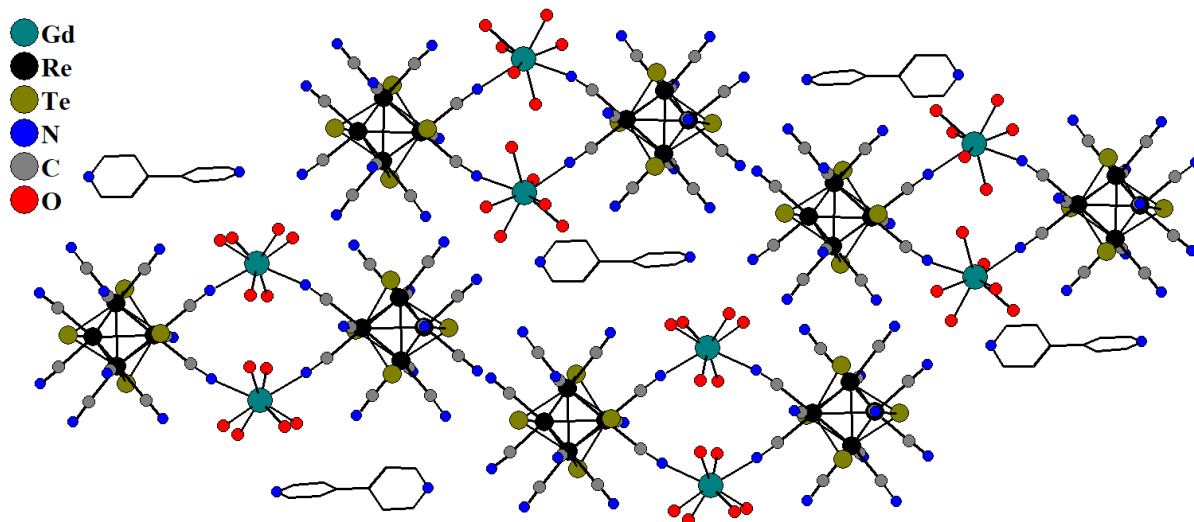


Рис. 55. Упаковка соединения I

### 3.1.2. Структуры соединений образованных кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q=S, Se, Te) с катионами $\text{Ln}^{3+}$ и 1,10-фенантролином

#### 3.1.2.1. Структуры ионных соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q=S, Se, Te) с катионов $\text{Ln}^{3+}$ с 1,10-фенантролином

*Структура соединения*



Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа *P-1*. Независимая часть структуры включает в себя кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , димерный катионный фрагмент  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{4+}$ , а также атомы кислорода сольватных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Количество сольватных молекул воды в структуре хорошо соотносится с данными ТГА, согласно которым потеря массы образца в температурном диапазоне 70-100° равна 8,23% (238,6 а.е.м.), что соответствует 13,2 молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединение является ионным. Анионная часть представлена кластерным анионом  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , а катионная часть представлена димерным фрагментом  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{4+}$  (рис. 56). В катионном комплексе два атома Er соединены между собой двумя мостиковыми OH-группами с расстоянием Er–Er 3.5910(3) Å. КЧ катиона  $\text{Er}^{3+}$  равно 8. Координационный полиэдр представлен искаженной квадратной антипризмой, в вершинах которой находятся 4

атома азота двух молекул 1,10-фенантролина, два атома кислорода мостиковых OH-групп и 2 атома кислорода воды (рис 57).

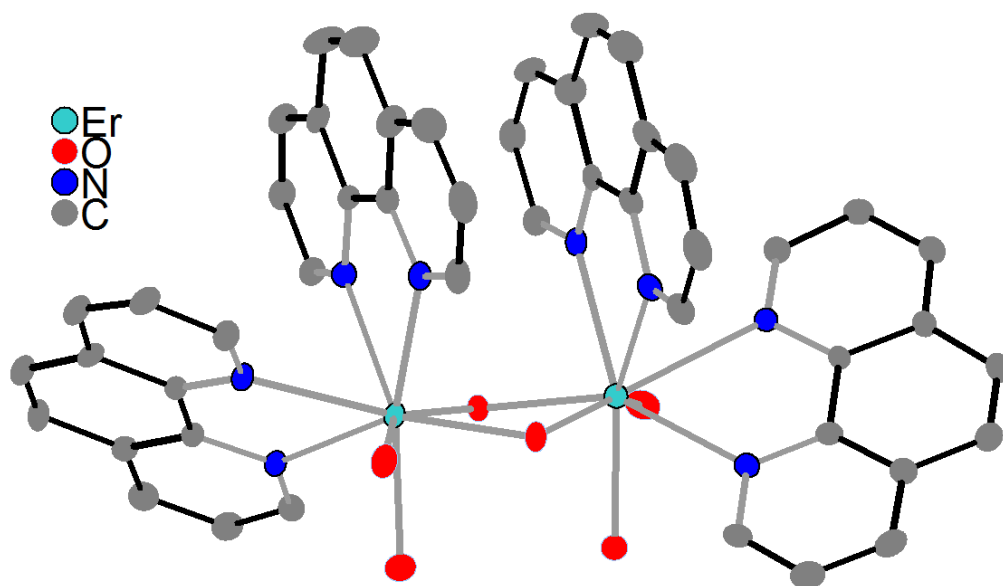


Рис. 56. Строение димерного фрагмента  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}]_2^{4+}$  (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью)

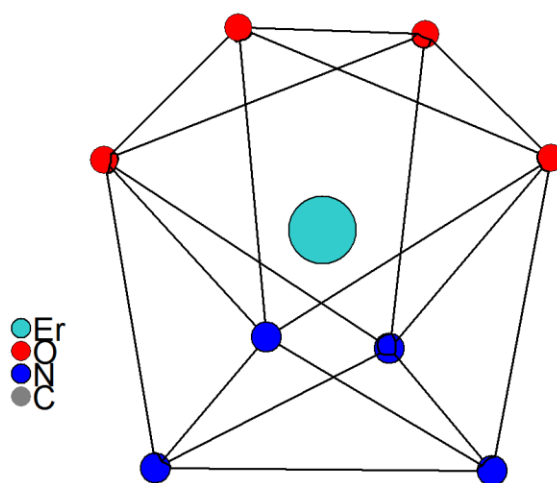


Рис. 57. Координационный полиэдр катиона  $\text{Er}^{3+}$  в соединении VI

Каждый атом Er координирован двумя молекулами 1,10-фенантролина, две из которых расположены перпендикулярно линии Er–Er, а две другие несимметрично развернуты относительно этой линии. Расстояние между центрами молекул 1,10-фенантролина, расположенными перпендикулярно линии Er–Er, равно 3.7 Å, что говорит о наличии  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий. Упаковка соединения стабилизирована сетью водородных связей:  $\text{N}_{\text{CN}}\dots\text{H}-\text{O}_{\text{Er}}$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}\dots\text{H}-\text{O}$  с мостиковыми OH-группами, а также  $\text{N}\dots\text{H}-\text{O}$  с сольватными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями. В упаковке наблюдается  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие между катионными комплексами через

соседние молекулы фенантролина двух инверсионно связанных димерных фрагментов. Молекулы фенантролина параллельны, среднее расстояние между центроидами колец равно 3,68 Å. Такие супрамолекулярные фрагменты из двух димерных катионных комплексов связаны в цепочки через пару  $\pi$ -взаимодействий между перпендикулярными молекулами соседних супрамолекулярных фрагментов (рис. 58). Молекулы фенантролина, участвующие в стэкинге, расположены почти перпендикулярно, угол между плоскостями равен 81,2°, а среднее расстояние между центроидами взаимодействующих колец равно 5,05 Å. Кластерные анионы в упаковке располагаются между образованных цепочек из катионных фрагментов.

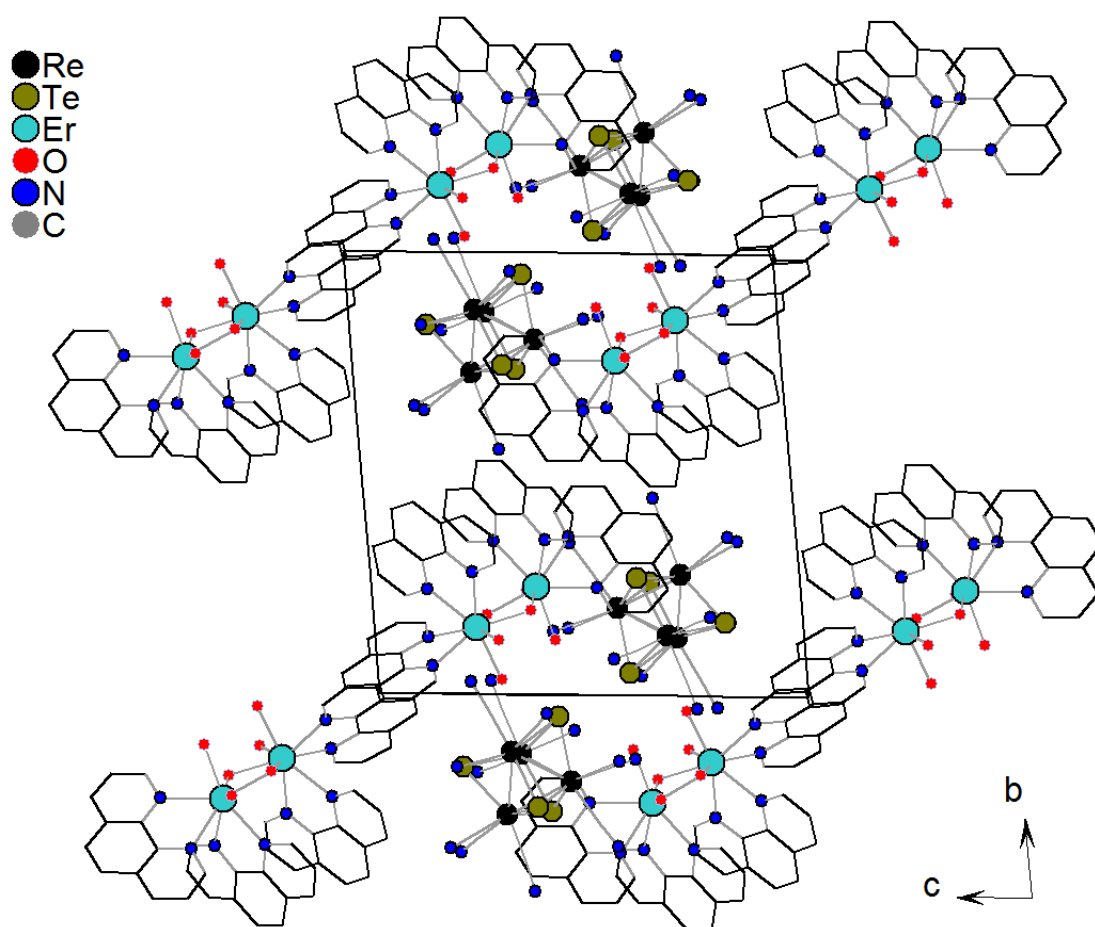
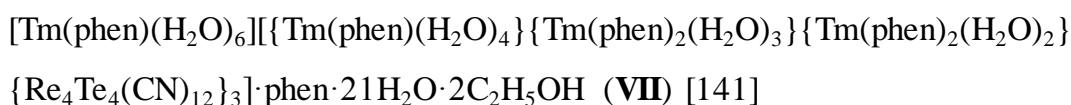


Рис. 58. Упаковка катионов и анионов в соединении VI

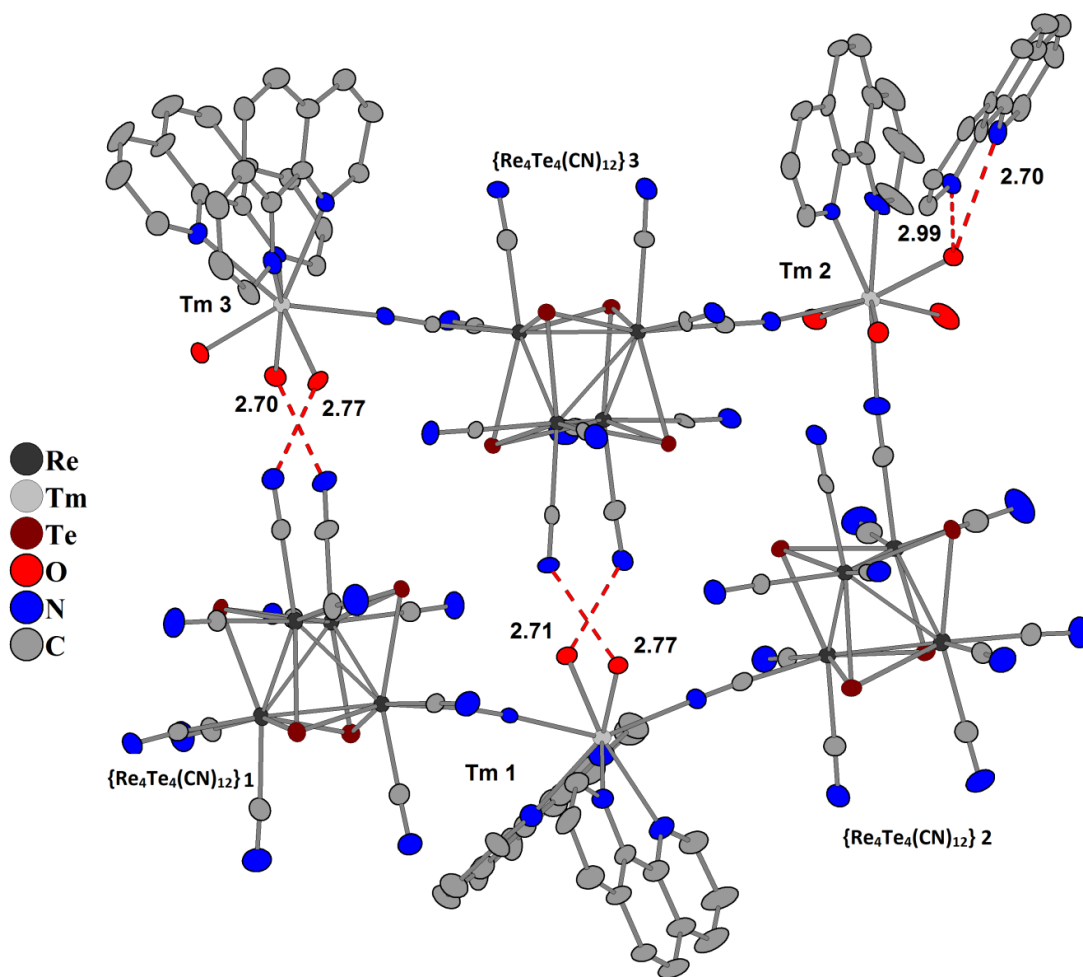
#### Структура соединения



Соединение VII кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа *P*-1. Основным структурным мотивом в полученном соединении является U-

образный                      анионный                      тримерный                      комплекс

$[\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3]^{3-}$  (рис. 59).



**Рис. 59.** Структура анионного комплекса

$[\{\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Tm}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}_3]^{3-}$  (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью). Кластерные анионы пронумерованы для удобства описания и обозначены как  $\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}$ . Катионы  $\text{Tm}^{3+}$  также пронумерованы.

Анионный комплекс образован чередованием трех кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и трех катионных комплексов  $\text{Tm}^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы. U-образная форма тримера вызвана образованием двух пар водородных связей. Первая пара водородных связей образована между двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированных к атому  $\text{Tm}1$ , и двумя CN-группами кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  “ $\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}3$ ”, длины водородных связей составляют 2,71Å и 2,77Å. Вторая пара водородных связей образована между двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированными к атому  $\text{Tm}3$ , и двумя CN-группами кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  “ $\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}1$ ”, длины водородных связей составляют 2,70 Å и 2,77Å. В структуре присутствуют четыре независимых атома Tm, характеризующихся



различным координационным окружением. Три из них включены в структуру анионного тримерного комплекса. Рассмотрим координационные окружения всех четырех атомов Tm.

В катионном комплексе  $\{Tm(phen)_2(H_2O)_2\}^{3+}$  атом Tm1 имеет в своем координационном окружении два атома азота цианогрупп соседних кластерных анионов, 4 атома азота двух молекул фенантролина и два атома кислорода воды. Угол связи N–Tm–N равен  $145^\circ$ . Координированные к  $Tm^{3+}$  молекулы фенантролина расположены с внешней стороны дуги U-образного олигомерного аниона.

Атом Tm2 окружен двумя атомами цианогрупп соседних кластерных анионов “ $\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}2$ ” и “ $\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}3$ ”, двумя молекулами азота фенантролина и 4 атомами кислорода воды. Угол связи N–Tm–N равен  $82^\circ$ . Интересной особенностью данного катионного комплекса является наличие внешнесферной молекулы фенантролина, образующей две водородных связи между атомами азота и молекулами воды, координированными к атому Tm2. Длины таких водородных связей равны  $2,70 \text{ \AA}$  и  $2,99 \text{ \AA}$ .

В катионном комплексе  $\{Tm(phen)_2(H_2O)_3\}^{3+}$  атом Tm3, в отличие от атомов Tm1 и Tm2, имеет в своем координационном окружении только один атом азота цианогруппы кластерного аниона, 4 атома азота двух молекул фенантролина и три атома кислорода воды. Как уже упоминалось, две молекулы воды, координированные к Tm3, образуют пару водородных связей с цианогруппами кластерного аниона  $\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}1$ , образуя замкнутый шестичленный цикл. Образование ковалентной связи между атомом Tm3 и атомом азота цианогруппы кластерного аниона  $\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}1$ , возможно, осложняется из-за стерического фактора. Четвертый атом Tm не входит в состав олигомерного аниона и присутствует в упаковке соединения в качестве дискретного катионного комплекса  $[Tm(phen)(H_2O)_6]^{3+}$ . Катион  $Tm^{3+}$  в этом комплексе окружен двумя атомами азота молекулы фенантролина и 6 атомами кислорода воды. Все атомы Tm в соединении **VII** имеют КЧ 8, а координационные полиэдры представлены квадратными антипризмами (рис. 60).

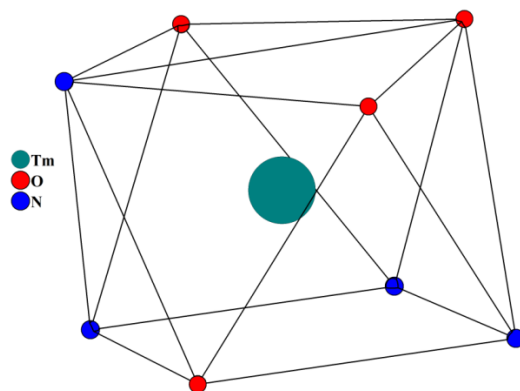


Рис. 60. Координационный полиэдр катиона  $Tm^{3+}$  в соединении VIII

В упаковке соединения анионные тримерные фрагменты располагаются в слоях, параллельных плоскости  $ab$  (рис. 61). Катионные комплексы  $[Tm(phen)(H_2O)_6]^{3+}$ , а также сольватные молекулы  $H_2O$  и  $C_2H_5OH$ , расположены между слоями. Очевидно, что для стабилизации структуры должна присутствовать обширная сеть водородных связей. Анализ водородных связей показал наличие водородных контактов  $O-H...O$  между сольватными и координированными молекулами  $H_2O$  (2,60-2,90 Å) и  $O-H...N$  между молекулами  $H_2O$  (сольватными и координированными к атомам  $Tm$ ) и терминальными цианогруппами аниона  $\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}^-$  (2,68-3,10 Å). Сольватный состав подтвержден данными термического анализа. По данным ТГА в диапазоне 30-80° образец теряет 6,33% массы, что соответствует 465 а.е.м. и хорошо соотносится с 21 молекулой  $H_2O$  и 2 молекулами  $EtOH$ .

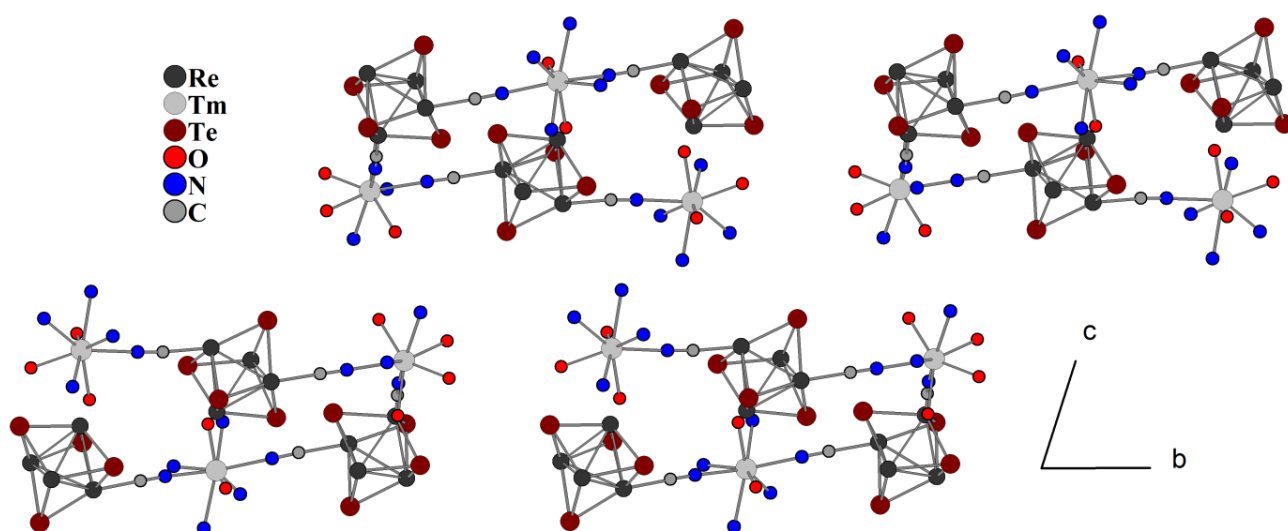


Рис 61. Схема упаковки тримерных анионов в структуре соединения VIII. Молекулы  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  и phen не показаны.

### 3.1.2.2. Соединения с 1D-структурой на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q=S, Se, Te) и катионов $\text{Ln}^{3+}$ с 1,10-фенантролином

В данной главе представлены соединения на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  с 1,10-фенантролином, имеющие 1D-структуру. Среди всех полученных нами соединений, соединения с цепочечными структурами являются наиболее часто встречающимся типом. Также такие координационные полимеры можно разделить на две группы: соединения с линейными цепочками и двойными цепочками «лестничного» типа [142].

*Кристаллическая структура соединения*  
 $(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}] \cdot 1.5\text{phen} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VIII) [143]

Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. *P*-1. Независимая часть структуры содержит кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , катионный фрагмент  $\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}^{3+}$ , три сольватных молекулы phen и шесть частично заселенных позиций сольватных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Соединение имеет полимерную структуру, в основе которой находятся одномерные анионные цепочки  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$ . Цепочки состоят из чередующихся анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и катионов  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2]^{3+}$ , соединенных посредством мостиковых цианогрупп (рис. 62).

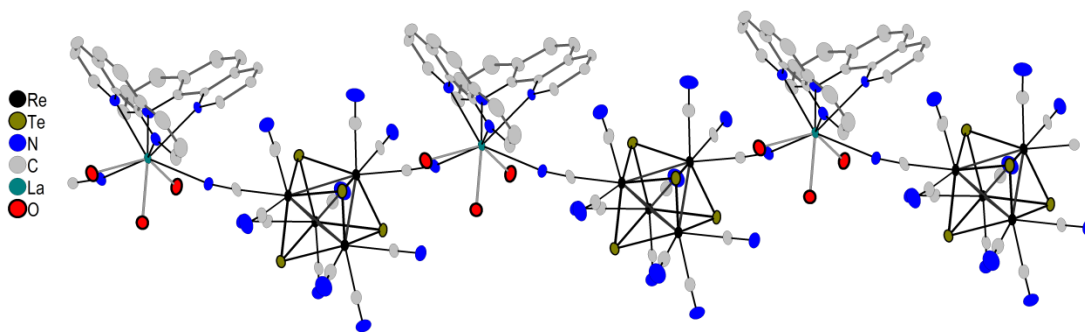


Рис. 62. Строение полимерной цепи  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$ . (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью).

Катионные фрагменты не компенсируют весь отрицательный заряд кластерных анионов, кроме того, по данным EDS, соединение не содержит в структуре калия. С учетом того, что при синтезе соединений создавалась кислая среда, мы предположили, что одна или несколько сольватных молекул phen протонированы по атомам азота. Проведенный анализ водородных связей выявил, что только одна

сольватная молекула phen образует короткий контакт равный 2,48 Å между одним из атомов N и соседней молекулой воды, что свидетельствует о наличии протона на этом атоме. В координационной сфере катиона  $\text{La}^{3+}$  находятся 4 атома азота двух молекул фенантролина, два атома азота цианогрупп кластерного аниона и три атома кислорода молекул воды. КЧ катиона  $\text{La}^{3+}$  равно 9, а координационный полиэдр – одношапочная квадратная антипризма (рис 63). В координационном полиэдре три атома кислорода молекул воды и четыре атома азота двух молекул фенантролина находятся на противоположных гранях.

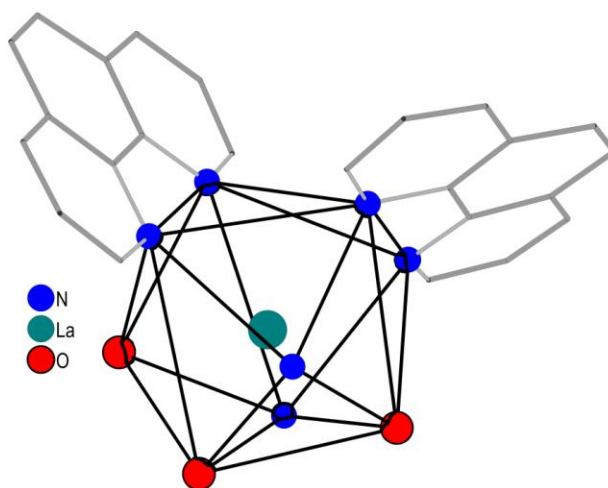


Рис. 63. Координационный полиэдр катиона  $\text{La}^{3+}$  в соединении VIII

Такой способ координации приводит к возникновению поверхностей с гидрофобным и гидрофильным характером на противоположных сторонах полимерной цепи. Гидрофильная поверхность образована координированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и CN-группами кластерных анионов. Гидрофобная поверхность образована координированными молекулами фенантролина, которые, благодаря своему объему и геометрии цепочки, перекрывают близкорасположенные CN-группы. Вследствие этого эффекта, полимерные цепочки упаковываются в структуре вдоль оси *a* попарно параллельно, ориентируясь друг к другу гидрофильными сторонами и образуя водородные связи  $\text{N}_{\text{CN}} \dots \text{H}-\text{O}_{\text{La}}$  между CN-лигандами и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированными к катионам  $\text{La}^{3+}$  (рис. 64). Большое количество таких связей, а именно по две на каждый кластерный анион, и их небольшая длина (2.73–2.78 Å) приводят к прочному связыванию полимерных цепей друг с другом. Таким образом, образуются “димерные” цепочечные фрагменты, состоящие из двух связанных цепей.

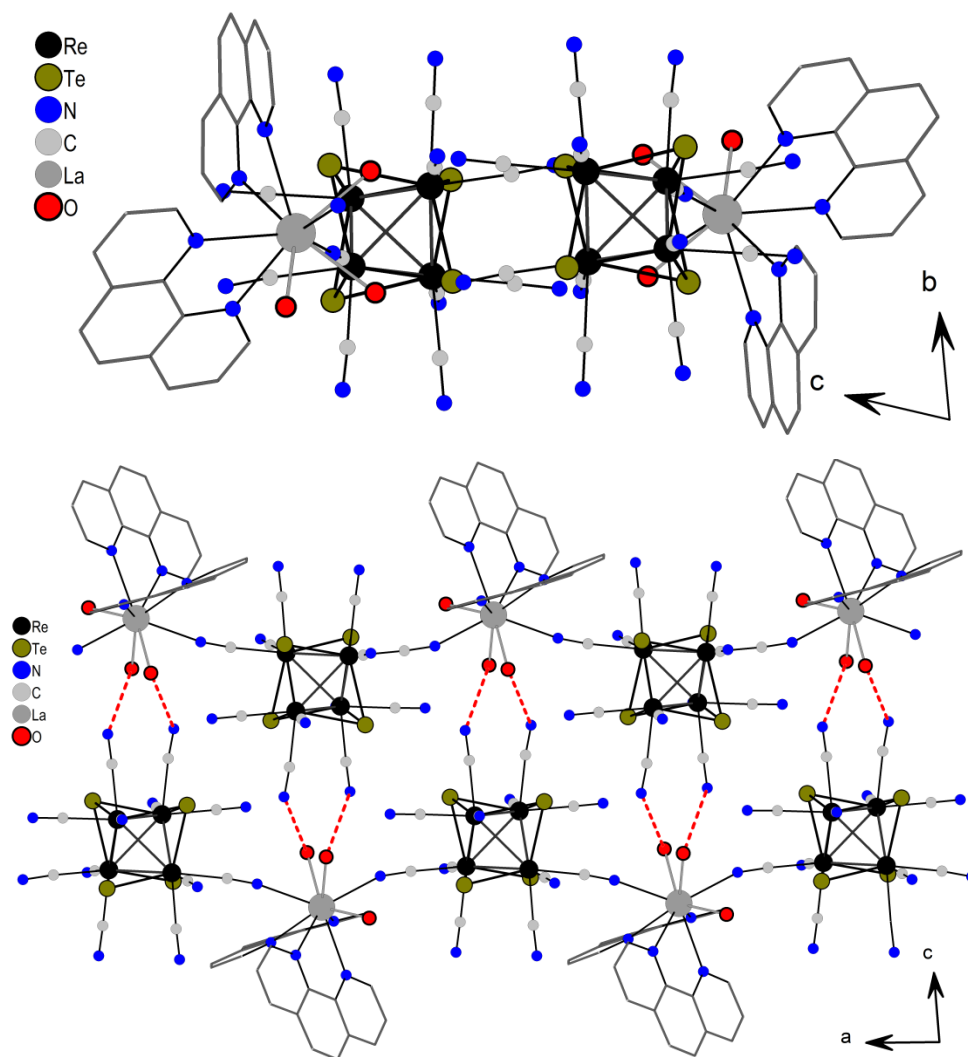
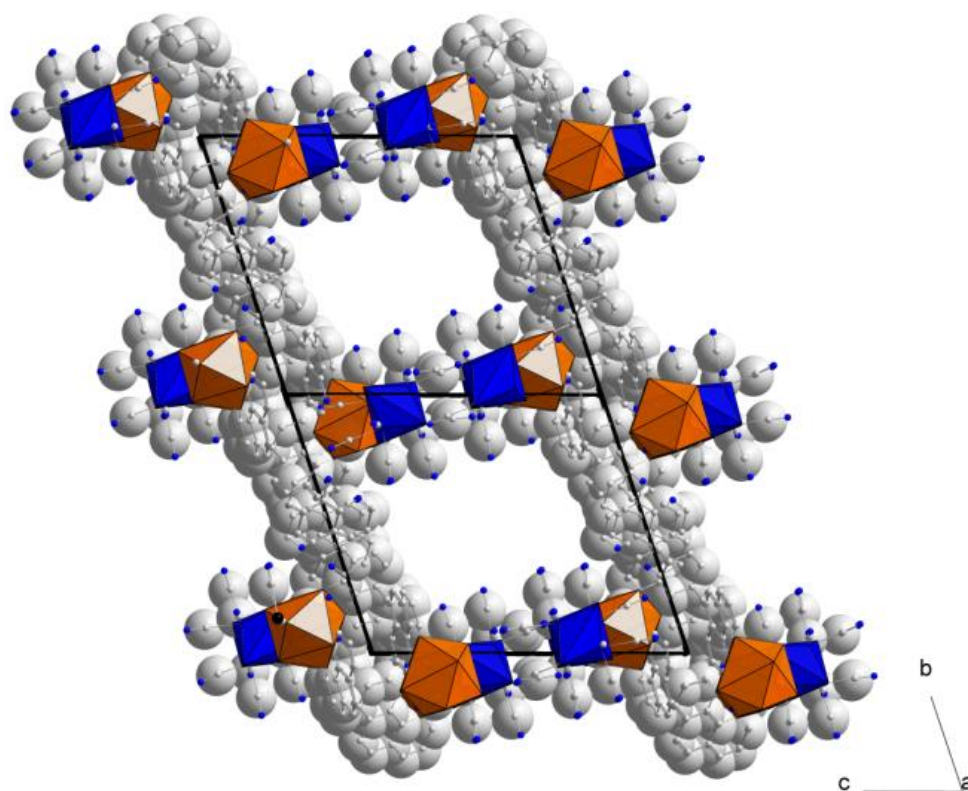


Рис. 64. “Димерные” фрагменты, образованные двумя полимерными цепями  $[\{La(H_2O)_3(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^n$  посредством водородных связей.

Молекулы фенантролина координированы к катионам  $La^{3+}$  таким образом, что между их  $\pi$ -системами невозможно возникновение  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. Это компенсируется тем, что каждая из координированных молекул чувствует в  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиях с близлежащими сольватными молекулами фенантролина, расположенными почти параллельно на расстоянии 3.4–3.7 Å, а также C–H $\cdots$  $\pi$  взаимодействиях с координированными молекулами фенантролина соседних цепочек, расположенными перпендикулярно. Таким образом, в структуре соединения формируется развитая сеть  $\pi$ - $\pi$  и C–H $\cdots$  $\pi$  взаимодействий, играющая существенную роль в стабилизации упаковки. В упаковке соединения присутствуют полости канального типа, расположенные вдоль кристаллографической оси  $a$  (рис. 65). Центр полости совпадает с вектором  $(a, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Каналы имеют прямоугольную форму с размерами 10.8x5.4 Å (с учетом ионных радиусов окружающих атомов) и объем 1686

$\text{\AA}^3$ /ячейку, что составляет около 45% общего объема ячейки. Характерной особенностью каналов является наличие гидрофобных и гидрофильных поверхностей внутренних стенок. Гидрофобные поверхности образованы координированными и сольватными молекулами phen, а гидрофильные – CN-группами кластерных анионов. Каналы заполнены сольватными молекулами фенантролина, упакованными в стопки из трех молекул, и разупорядоченными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , образующими водородные связи с CN-группами кластерных анионов и катионами  $\text{phenH}^+$ .

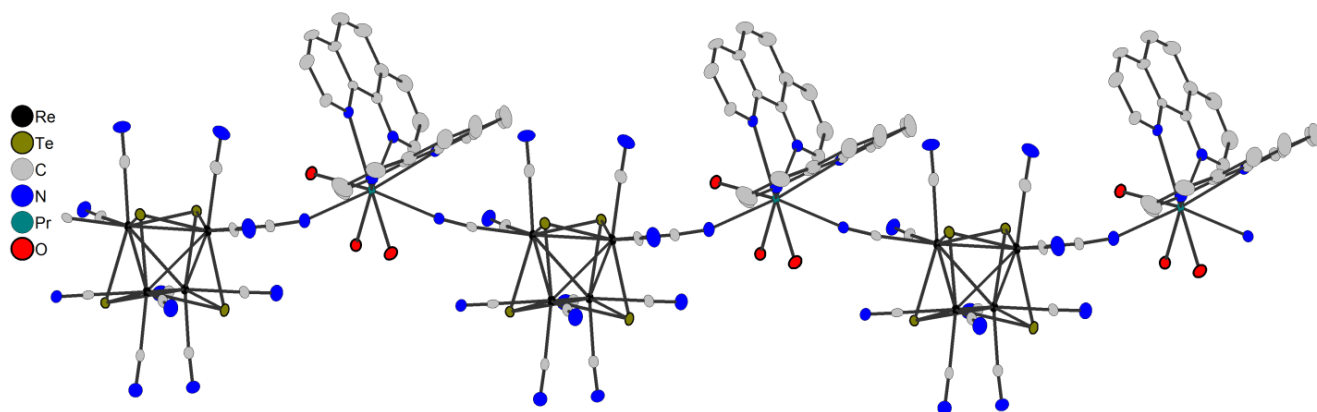


**Рис. 65.** Упаковка анионных цепочек  $[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$  в структуре соединения **IX** в радиусах Ван-дер-Ваальса, проекция на плоскость *bc*. Кластерные анионы представлены полиэдрами синего цвета, а катионные комплексы  $\text{La}^{3+}$  полиэдрами оранжевого цвета. Сольватные молекулы phen и  $\text{H}_2\text{O}$ , заполняющие полости структуры, а также катионы  $\text{phenH}^+$  не показаны.

Структура соединения  $[\text{Pr}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**IX**)

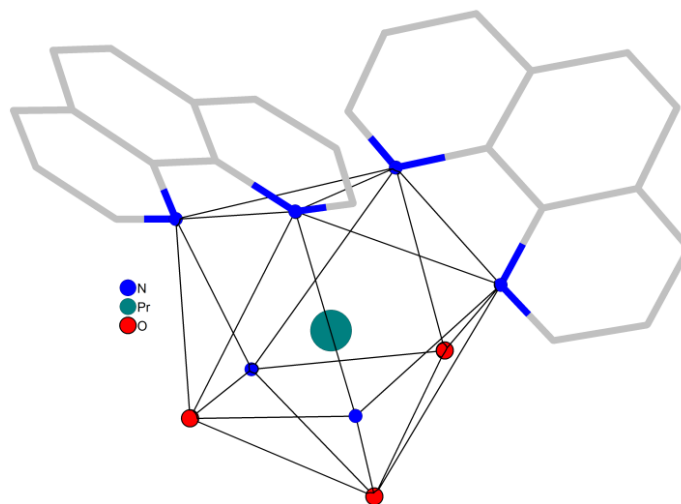
В соединении **X** основной структурный мотив представлен анионными цепями, образованными чередованием кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и катионных комплексов  $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{phen}_2]^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы (рис. 66). Катионные фрагменты не компенсируют весь отрицательный заряд кластерных анионов, кроме того, по данным EDS соединение не содержит в структуре калия,

однако содержит 1,33 атома Pr на кластерное ядро  $\{\text{Re}_4\text{Te}_4\}$ . Таким образом, отрицательный заряд полимерной цепи компенсируется разупорядоченными аквакомплексами  $\text{Pr}^{3+}$ .



**Рис. 66.** Строение полимерной цепи  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$ . (тепловые эллипсоиды приведены с 50%ной вероятностью).

В координационной сфере катиона  $\text{Pr}^{3+}$ , входящего в состав полимерной цепи, находятся 4 атома азота двух молекул фенантролина, два атома азота цианогрупп кластерных анионов и три атома кислорода молекул воды. Координационное число равно 9, а координационный полиэдр представлен одношапочной квадратной антипризмой (рис 67).



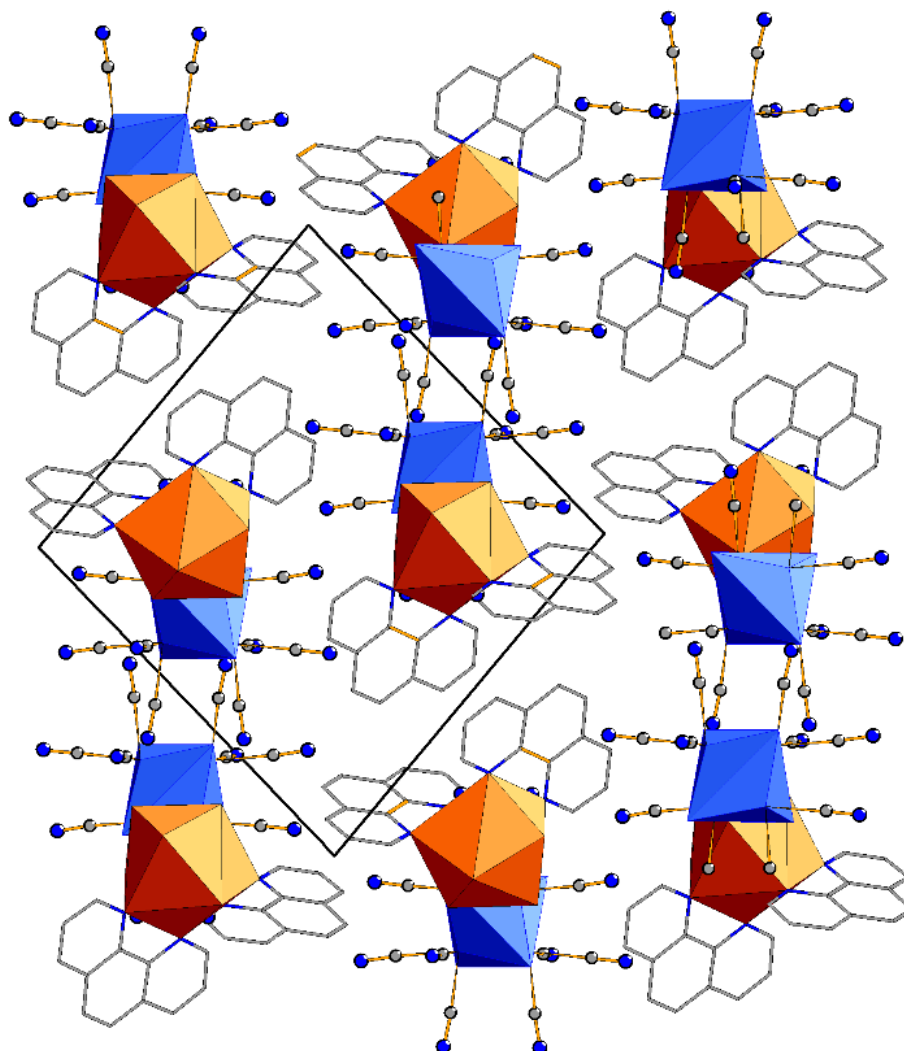
**Рис. 67.** Координационный полиэдр катиона  $\text{Pr}^{3+}$  в соединении **IX**

Цепочки ориентируются друг к другу гидрофильными сторонами и образуют водородные связи между цианогруппами кластерных анионов и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированными к катионам  $\text{Pr}^{3+}$ , как было показано в соединении **VIII**. Две молекулы фенантролина, координированные к атому Pr, ориентированы друг к другу под углом  $90^\circ$ . Такое расположение приводит к тому, что молекулы фенантролина



одной полимерной цепи в “димерном фрагменте” образуют  $\pi$ - $\pi$  и C–H $\cdots$  $\pi$  взаимодействия с перпендикулярно лежащими молекулами фенантролина цепи соседнего “димерного фрагмента”.

В упаковке данного соединения также присутствует дополнительная водородная связь между молекулой H<sub>2</sub>O, координированной к катиону Pr<sup>3+</sup>, принадлежащего к одному “димерному фрагменту”, и атомом азота CN-группы, принадлежащей кластерному аниону, относящемуся к соседнему “димерному фрагменту”. Таким образом, благодаря дополнительным водородным связям (по одной на каждый кластерный анион и катионный комплекс), мы можем наблюдать “стягивание” димерных фрагментов и их прочное связывание, что ведет к образованию плотной упаковки (рис. 68). Сольватные молекулы H<sub>2</sub>O, phen и разупорядоченный катионный комплекс Pr<sup>3+</sup> располагаются в пространстве между “димерными фрагментами”.



**Рис. 68.** Упаковка анионных цепочек  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$  в структуре соединения **IX**, проекция на плоскость  $ab$ . Сольватные молекулы фенантролина и H<sub>2</sub>O и аквакомплексы Pr<sup>3+</sup> не показаны. Кластерные анионы представлены полиэдрами синего цвета. Катионные комплексы представлены полиэдрами оранжевого цвета.



Структура соединения  $(phenH)[\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]\cdot 2phen\cdot 0.5H_2O$   
(XII)[143]

Соединение XII кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$ . Кластерный анион и катионный фрагмент  $\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}^{3+}$  имеют точечную симметрию 2. Соединение имеет полимерную структуру на основе анионных цепей  $[\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$ , образованных чередованием кластерных анионов  $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$  и катионных комплексов  $[Gd(H_2O)_2(phen)_2]^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы (рис. 69).

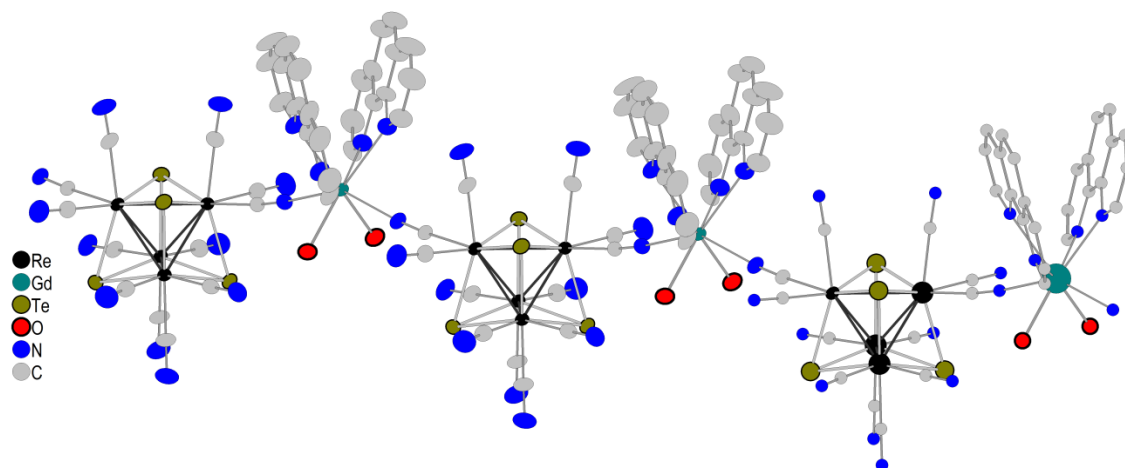


Рис. 69. Строение полимерной цепи  $[\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$

Катион  $Gd^{3+}$  имеет КЧ = 8. Его координационная сфера включает в себя 4 атома азота двух молекул фенантролина, два атома азота цианогрупп кластерного аниона и два атома кислорода молекул воды. Координационный полиэдр имеет форму квадратной антипризмы (рис. 70).

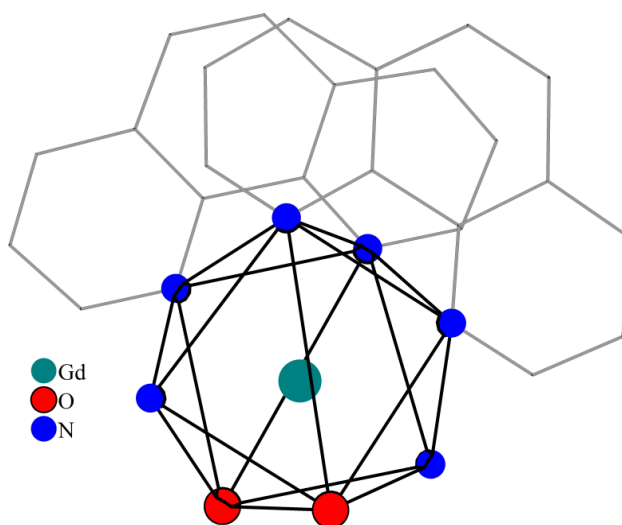
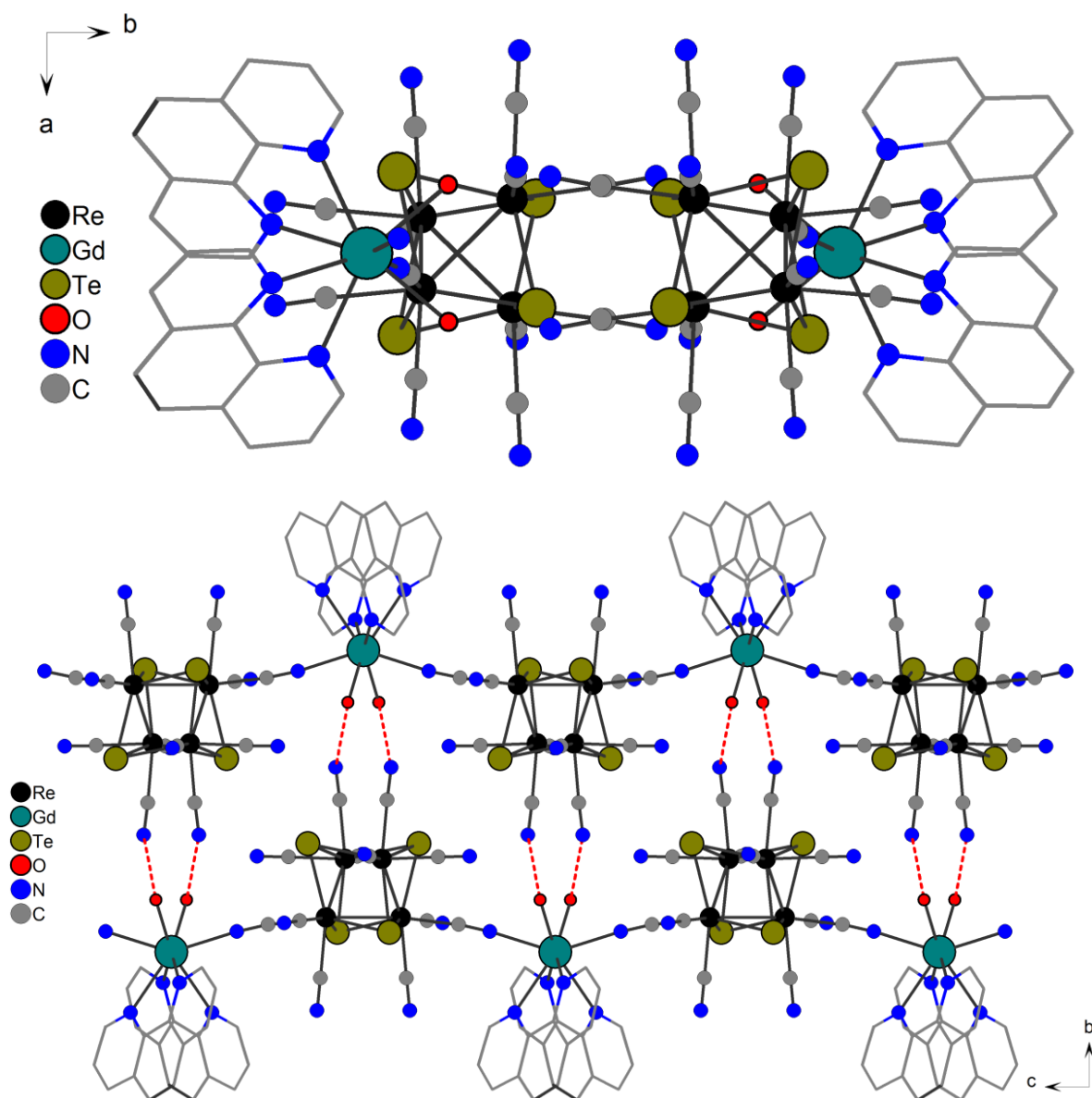


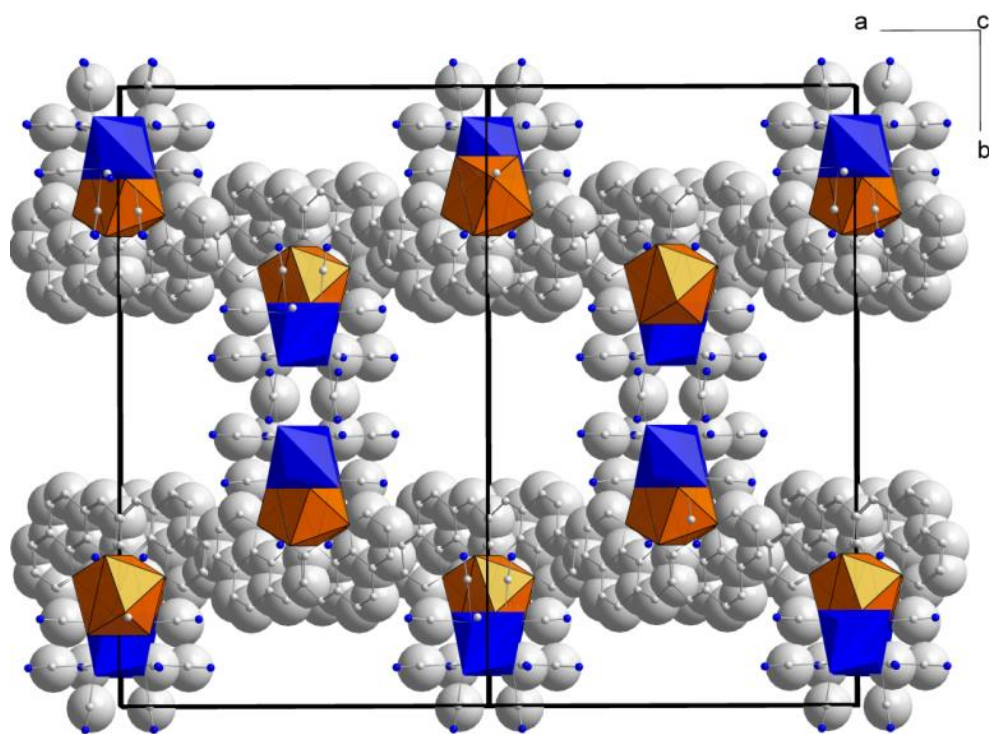
Рис. 70. Координационный полиэдр катиона  $Gd^{3+}$  в соединении XIII.

Две молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и две молекулы фенантролина лежат на противоположных гранях полиэдра, что приводит к возникновению поверхностей с гидрофобным и гидрофильным характером на противоположных сторонах полимерной цепи. Как и в соединении **IX**, полимерные цепочки упаковываются в структуре попарно параллельно, ориентируясь друг к другу гидрофильными сторонами и образуя водородные связи  $\text{N}_{\text{CN}}\dots\text{H}-\text{O}_{\text{Gd}}$  между терминальными цианогруппами кластерного аниона и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , координированными к катионам  $\text{Gd}^{3+}$  (рис. 71). Длина связей составляет  $2.73 \text{ \AA}$ .



**Рис. 71.** “Димерные” фрагменты, образованные двумя полимерными цепями  $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$  посредством водородных связей.

Молекулы фенантролина, координированные к катиону  $Gd^{3+}$ , расположены под углом  $25^\circ$  друг к другу, что, с учетом частичного перекрытия молекул и расстояния  $3,7 \text{ \AA}$  между центроидами колец, приводит к возможности  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия. “Димерные фрагменты” упаковываются с помощью  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между параллельно ориентированными молекулами фенантролина соседних цепочек и сольватными молекулами фенантролина. В упаковке соединения присутствуют полости канального типа, расположенные вдоль кристаллографической оси  $c$  (рис. 72). Центр полости совпадает с вектором  $(0, \frac{1}{2}, c)$ . Каналы имеют прямоугольную форму с размерами  $7.4 \times 7.1 \text{ \AA}$  (с учетом ионных радиусов окружающих атомов) и объем примерно  $3304 \text{ \AA}^3/\text{ячейку}$ , что составляет примерно 45% общего объема ячейки. Характерной особенностью каналов является наличие гидрофобных и гидрофильных поверхностей внутренних стенок. Гидрофобные поверхности образованы координированными и сольватными молекулами фенантролина, а гидрофильные – CN-группами кластерных анионов. В структуре соединения **XII** каналы полностью заполнены разупорядоченными сольватными молекулами фенантролина и катионами  $phenH^+$ , упакованными в стопки из двух молекул.



**Рис. 72.** Упаковка анионных цепочек  $[\{Gd(H_2O)_2(phen)_2\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]^-$  в структуре соединения **XII** в радиусах Ван-дер-Ваальса, проекция на плоскость  $ab$ . Кластерные анионы представлены полиэдрами синего цвета, а катионные комплексы  $La^{3+}$  полиэдрами оранжевого цвета. Сольватные молекулы фенантролина и  $H_2O$ , заполняющие полости структуры, а также катионы  $phenH^+$  не показаны.

Соединения **X**, **XI**, **XIII-XV** изотипны соединению **XII**. Главное отличие этих соединений заключается в природе и количестве гостевых молекул, заполняющих полости структуры, а также в природе противоиона, компенсирующего отрицательный заряд полимерной цепи. Для соединений **XIII** и **XVI** не удалось методом рентгеноструктурного анализа определить состав гостевых молекул, однако по данным элементного анализа и анализа на тяжелые атомы, мы можем определить состав и природу молекул, заполняющих полости, хотя не можем уточнить координационное окружение противоиона  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ , компенсирующий отрицательный заряд полимерной цепи.

Кроме этого, объемы каналов для данных соединений несколько отличаются от объема каналов для соединения **XII**, что предположительно связано с изменением ионных радиусов катионов лантанидов. В табл. 4 представлены значения объемов полостей для соединений **X**, **XI**, **XIII – XV**. Можно увидеть, что с уменьшением ионного радиуса лантанида, хоть и происходит изменение объема полости, однако тенденция уменьшения объемов полостей в ряду Sm-Eu-Tb-Dy-No не прослеживается.

Т а б л и ц а 4

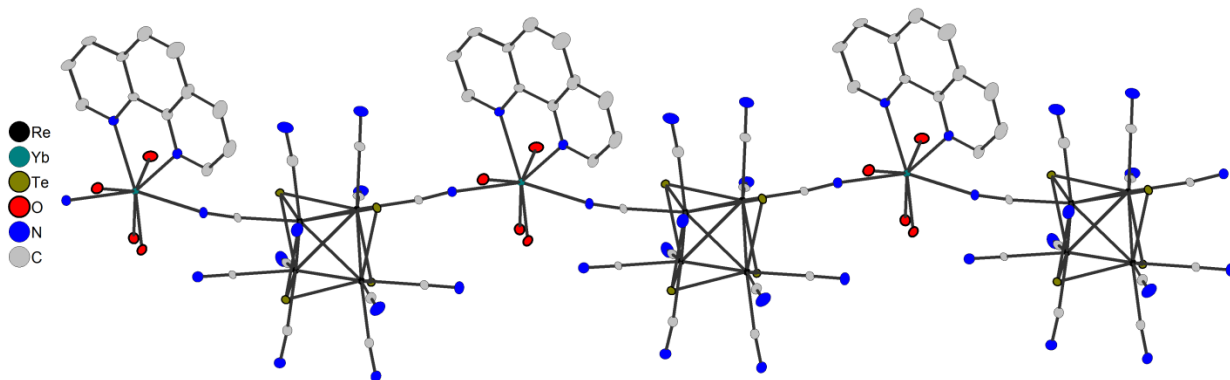
*Расчетные объемы полостей для соединений X, XI, XIII - XV*

Соединение	<b>X</b>	<b>XI</b>	<b>XIII</b>	<b>XIV</b>	<b>XVI</b>
Объем полости на ячейку(Å)	3339.2	2927.4	3343.9	3368.3	3213

Кристаллические фазы серии соединений **X - XV** являются не стабильными и при высыхании на воздухе претерпевают аморфизацию. Такое поведение, предположительно связано с тем, что происходит потеря сольватных молекул, находящихся в каналоподобных полостях и играющих важную роль в стабилизации упаковок соединений.

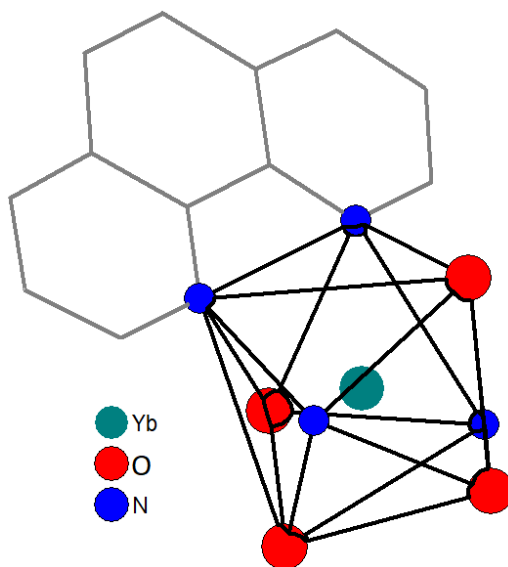
*Структура соединения  $(phenH)[\{Yb(H_2O)_4(phen)\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}] \cdot H_2O$  (**XVI**)*

Основным структурным мотивом соединения **XVI** являются цепочки, образованные чередованием кластерных анионов  $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$  и катионных комплексов  $[Yb(H_2O)_4(phen)]^{3+}$ , связанных через мостиковые цианогруппы (рис 73).



**Рис. 73.** Строение полимерной цепи  $[\{Yb(H_2O)_4(phen)\} \{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$  (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью).

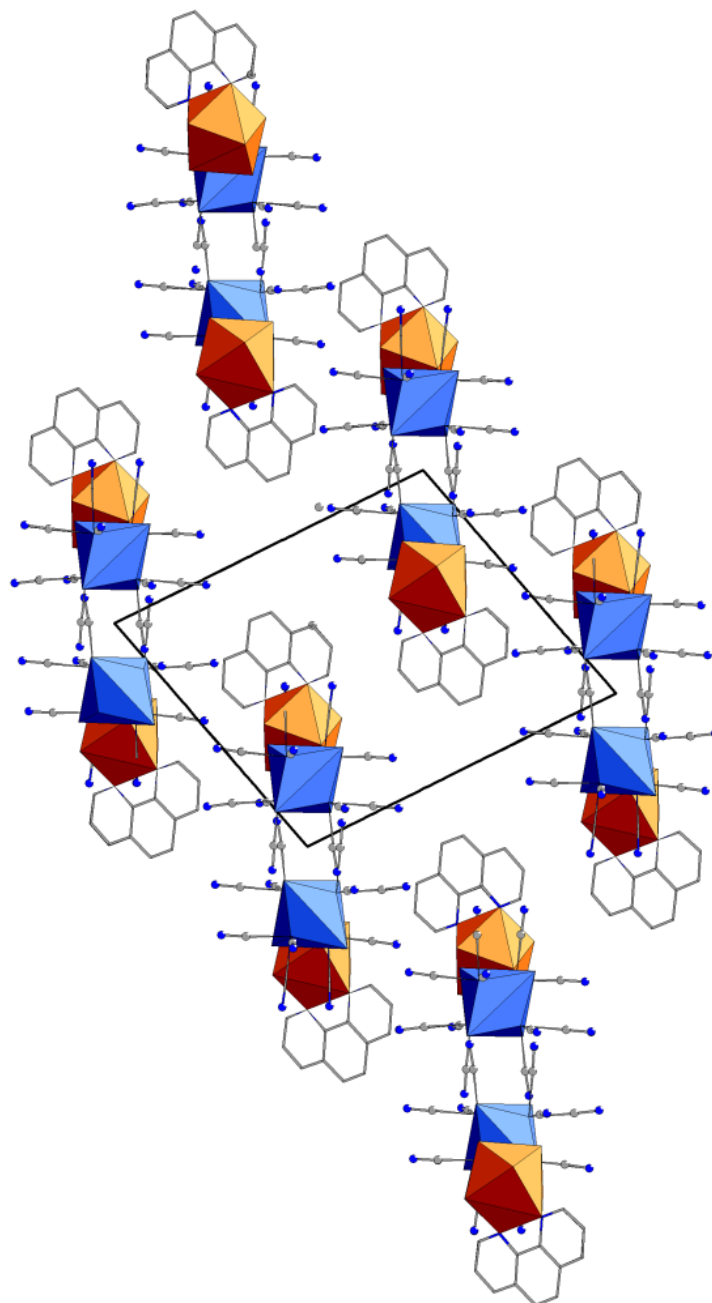
Катионные фрагменты не компенсируют весь отрицательный заряд кластерных анионов, кроме того, по данным EDS, соединение не содержит в структуре калия. Мы предположили, что сольватная молекула phen может быть протонирована по атому азота. Проведенный анализ водородных связей выявил, что единственная сольватная молекула фенантролина образует короткий контакт (2,6 Å) между одним из атомов азота и соседней молекулой воды, что свидетельствует о наличии протона на этом атоме. В координационной сфере  $Yb^{3+}$  присутствует два атома всего одной молекулы фенантролина, два атома азота цианогрупп соседних кластерных анионов и четыре атома кислорода воды. Координационное число  $Yb^{3+}$  равно 8, а координационный полиэдр – квадратная антипризма (рис. 74).



**Рис. 74.** Координационный полиэдр  $Yb^{3+}$  в катионном комплексе  $[Yb(H_2O)_4(phen)]^{3+}$

Такие цепочки образуют димерные фрагменты, связываясь посредством водородных связей между атомами кислорода  $H_2O$ , координированными к  $Yb^{3+}$  одной

цепочки и атомами азота цианогрупп кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  другой цепочки. “Димерные фрагменты” связываются в упаковке с помощью водородных связей:  $\text{CN}\dots\text{H}-\text{O}_{\text{Yb}}$ , между молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ , координированной к  $\text{Yb}^{3+}$  одного димерного фрагмента с CN-группой кластерного аниона соседнего “димерного фрагмента” (рис. 75). Длина такой водородной связи равна 2,78 Å. “Димерные фрагменты” также образуют  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между координированными к атому  $\text{Yb}^{3+}$  молекулами фенантролина и сольватными молекулами фенантролина, расположенными параллельно друг другу.



**Рис. 75.** Упаковка анионных цепочек  $[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]$  в структуре соединения **XVI**, проекция на плоскость  $ab$ . Сольватные молекулы фенантролина и  $\text{H}_2\text{O}$  не показаны. Кластерные анионы представлены полиэдрами синего цвета. Катионные комплексы представлены полиэдрами оранжевого цвета.

Структура соединения  $\{[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_3][Re_4S_4(CN)_{12}]\} \cdot 0,5phen \cdot 3,5H_2O$  (XVII) [144]

Соединение XVII кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа *P*-1. Независимая часть структуры содержит кластерный анион  $[Re_4S_4(CN)_{12}]^{4-}$ , катионный димерный фрагмент  $[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_3(\mu-OH)_2]^{4+}$ , половину молекулы кристаллизационного фенантролина и 3,5 сольватные молекулы  $H_2O$ . Соединение имеет полимерную структуру, в основе которой находятся одномерные зигзагообразные цепочки  $\{[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_3(\mu-OH)_2][Re_4S_4(CN)_{12}]\}$  (рис 76). Цепочки состоят из чередующихся анионных фрагментов  $[Re_4S_4(CN)_{12}]^{4-}$  и димерных катионных фрагментов  $[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_3(\mu-OH)_2]^{4+}$ , соединенных через мостиковые CN-группы кластерного аниона.

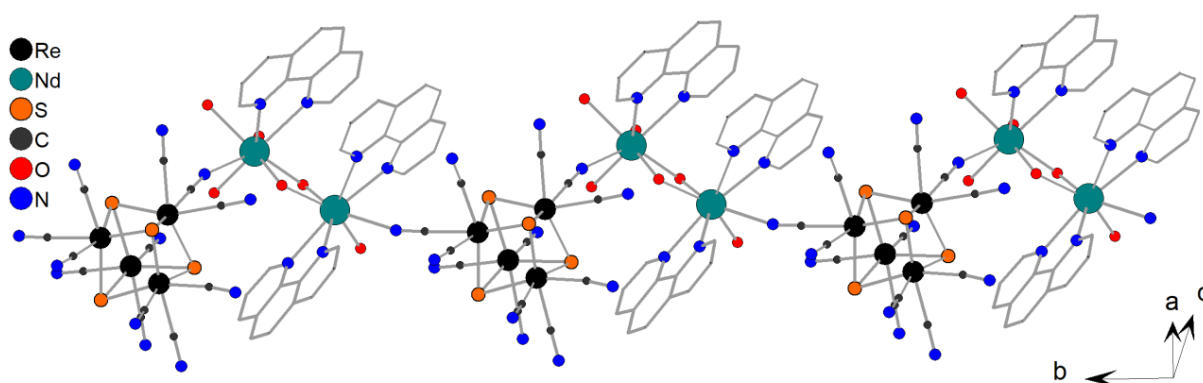
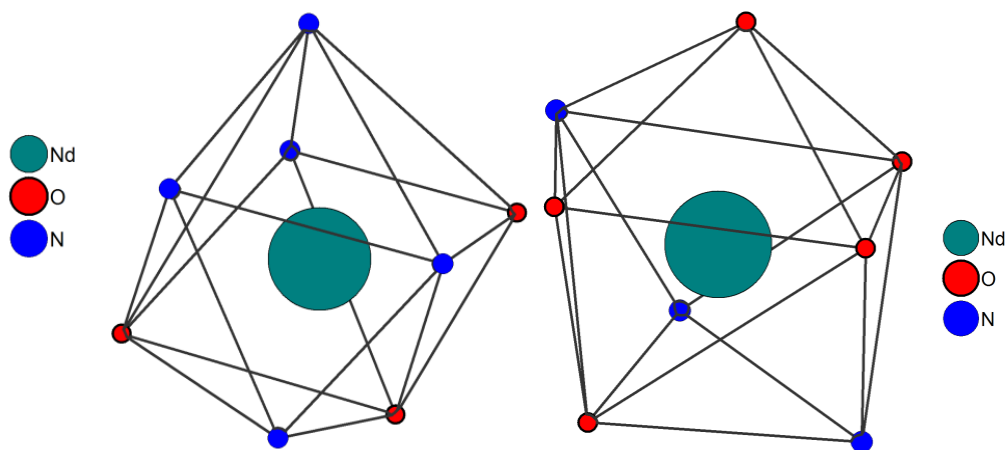


Рис. 76. Строение полимерной цепи  $\{[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_2(\mu-OH)_3][Re_4S_4(CN)_{12}]\}$

Катионная часть соединения представлена димерным катионным комплексом  $[Nd(phen)_2(H_2O)Nd(phen)(H_2O)_3(\mu-OH)_2]^{4+}$ . В этом комплексе два атома Nd соединены между собой двумя мостиковыми OH-группами с расстоянием Nd-Nd 3.796(2) Å. Такое расстояние свидетельствует об отсутствии ковалентного связывания Nd-Nd и является обычным для подобных димерных фрагментов. КЧ обоих катионов  $Nd^{3+}$  равно 8. Координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма (рис. 77). Один из атомов Nd координирован двумя молекулами 1,10-фенантролина, одним атомом N от CN-группы кластерного аниона и одним атомом кислорода молекулы  $H_2O$ , в то время как второй атом Nd координирован одной молекулой 1,10-фенантролина, одним атомом N от CN-группы кластерного аниона и двумя атомами O молекул  $H_2O$ .

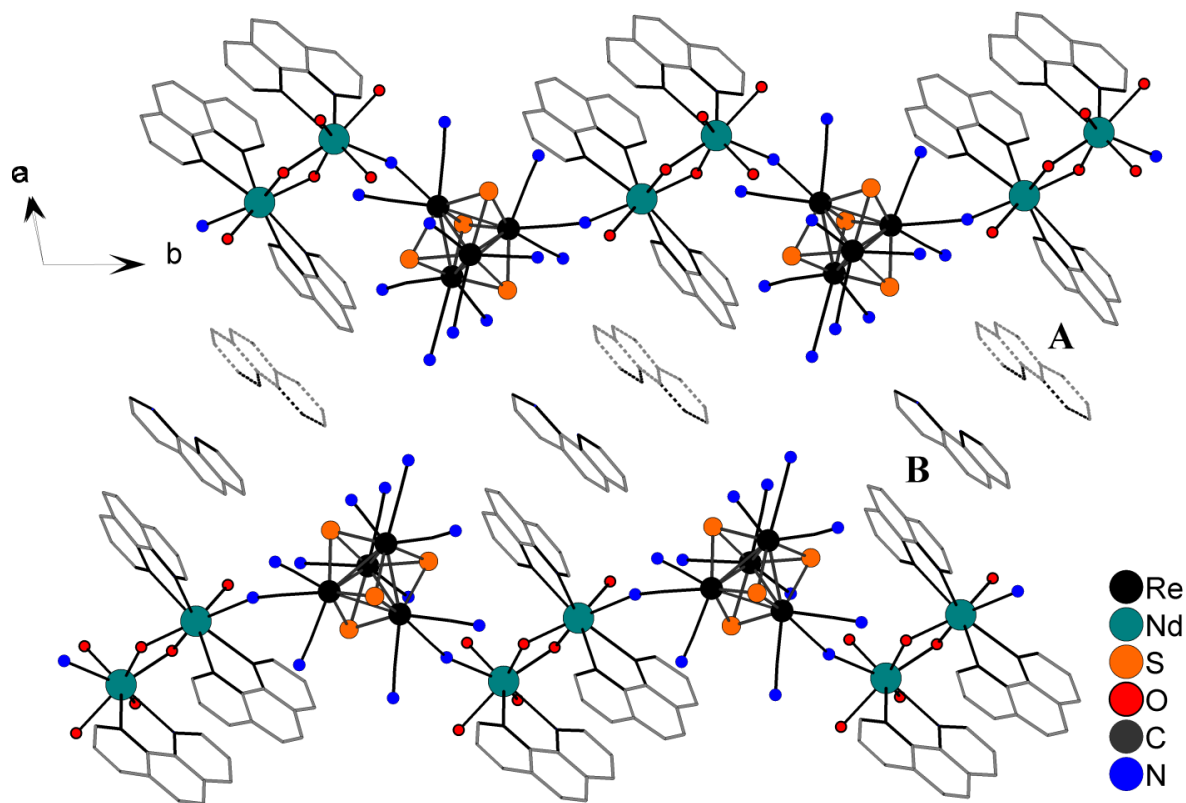




**Рис. 77.** Координационные полиэдры для катионов  $\text{Nd}^{3+}$  в соединении XVII

В катионном комплексе две молекулы фенантролина расположены параллельно по одну сторону линии Nd-Nd, с расстоянием между центрами молекул равным 3,72 Å. Молекула кристаллизационного фенантролина разупорядочена по двум позициям с равной заселенностью. Полимерные цепочки расположены в упаковке параллельно и связаны сетью водородных связей между атомами N от CN-групп, сольватными и координированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (рис 78). Анализ водородных связей показал, что кластерные анионы образуют водородные связи  $\text{N}_{\text{CN}}\dots\text{H}-\text{O}_{\text{Nd}}$  с координированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  на расстоянии 2,74 Å. Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в составе димерного фрагмента  $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  образуют водородные связи с сольватными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  на расстоянии 2,59 Å. Длины водородных связей  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$  между сольватными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  лежат в интервале 2,72–3,06 Å. Молекула кристаллизационного фенантролина, разупорядоченная по двум позициям, в упаковке расположена почти параллельно молекуле фенантролина координированного к атому неодима ближайшей полимерной цепи. Расстояние между центроидами молекул составляет 3,8 Å, что может говорить, о наличии  $\pi$ - $\pi$  стэкинга между этими молекулами.



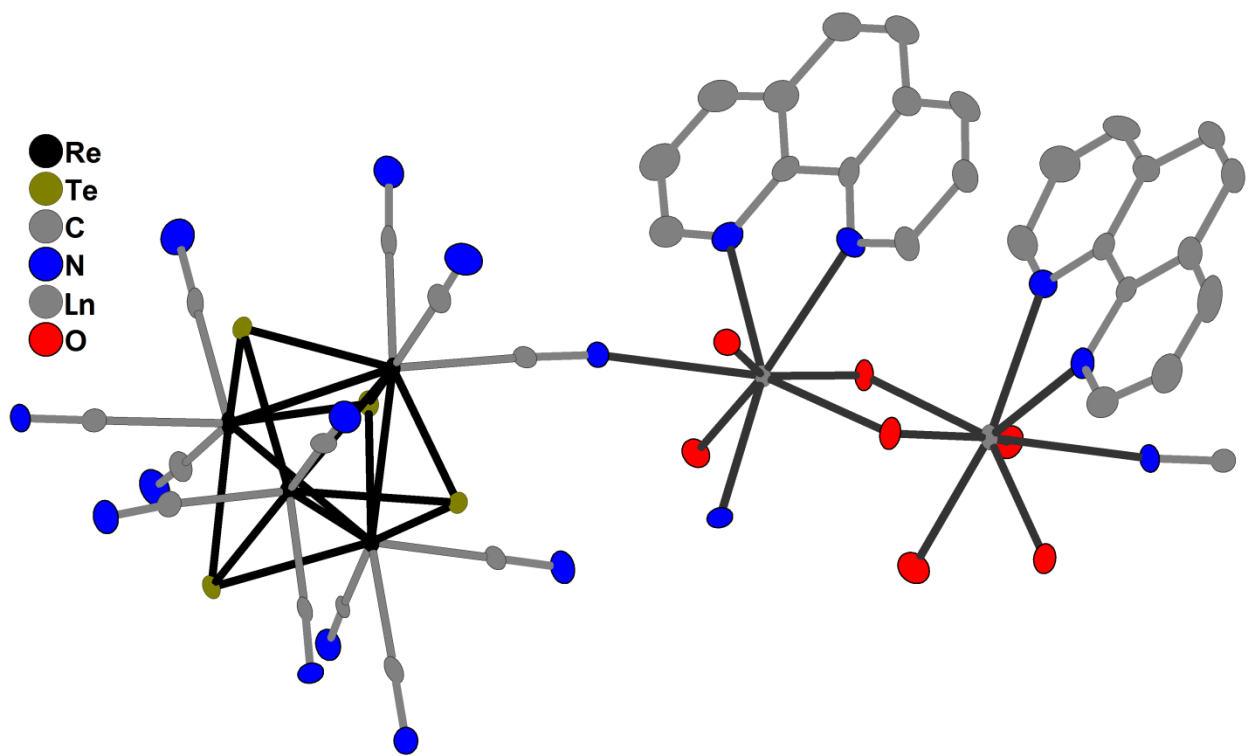


**Рис. 78.** Взаимная ориентация полимерных цепочек в упаковке соединения **XVII**. Обозначены позиции разупорядоченных молекул phen. Сольватные молекулы воды не показаны.

#### *Структура соединений XVIII-XXIV [145, 146]*

Соединения **XVIII-XXIV** принадлежат к одному структурному типу. Основным мотивом для всех этих соединений выступают двойные цепочки лестничной формы. Данная серия соединений включает в себя координационные полимеры с лестничной структурой, построенных из катионных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  и кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}(\text{CN})_{12}]^{4-}$  всех трех типов,  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ .

Соединения **XXI-XXIV** являются изоструктурными и имеют общую формулу  $\{[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ). Соединения кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственная группа  $P-1$ . Независимая часть структуры включает в себя один кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Te}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , димерный катионный комплекс  $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  и одну молекулу воды с заселенностью 50%. Все атомы занимают общие позиции (рис 79).



**Рис. 79.** Независимый фрагмент в структуре соединений  $\{[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Сольватные молекулы воды не показаны.

Димерный катионный комплекс  $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  образован двумя катионами  $\text{Ln}^{3+}$ , связанными между собой двумя мостиковыми OH-группами. Расстояние между катионами Ln равно 3,7 Å что указывает на отсутствие ковалентного связывания Ln-Ln. Два атома Ln катионного комплекса имеют различное координационное окружение. Атом Ln1 имеет в своей координационной сфере один атом азота цианогруппы кластерного аниона, два атома азота молекулы фенантролина, три атома кислорода воды и два атома кислорода мостиковых OH-групп. Координационная сфера атома Ln2 содержит два атома азота цианогрупп двух соседних кластерных анионов, два атома азота молекулы фенантролина, два атома кислорода воды и два атома кислорода мостиковых OH-групп. Координационное число для обоих атомов равно 8, а координационный полиэдр представлен искаженной квадратной антипризмой (рис 80).

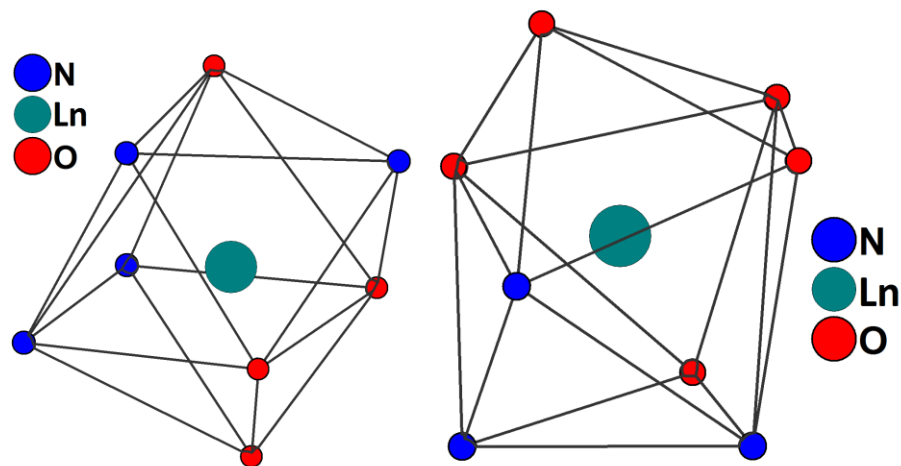


Рис. 80. Координационные полиэдры  $\text{Ln}^{3+}$  в соединениях XXI-XXIV

Каждый кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  связан с тремя катионными комплексами  $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  через мостиковые цианогруппы. В свою очередь каждый димерный катионный фрагмент связан с тремя кластерными анионами. Таким образом, образуются два линейных цепочных фрагмента, образованных чередованием кластерного аниона и катионного комплекса, связанных через мостиковые цианогруппы, образуя лестничный мотив (рис 81).

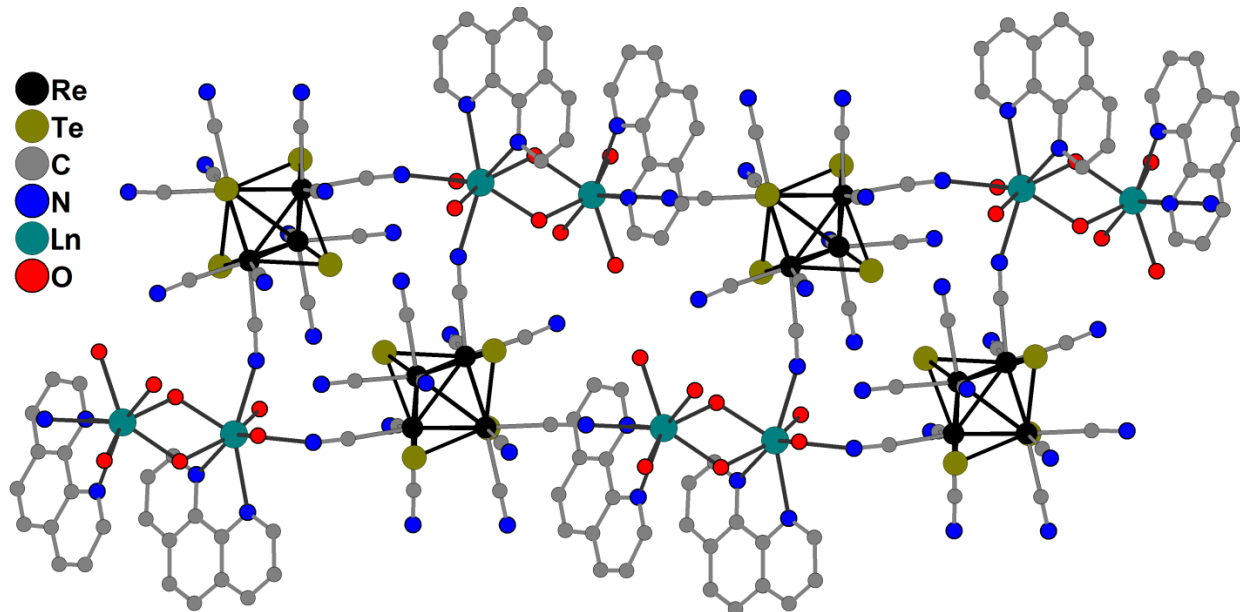


Рис. 81. Структура цепочки “лестничного” типа в соединениях XXI-XXIV

Интересной особенностью структуры является то, что молекулы фенантролина одной цепочки и молекулы фенантролина другой цепочки располагаются по разные стороны плоскости лестничной структуры. Так образуются четыре боковые поверхности, декорированные гидрофильными (фенантролин) и гидрофобными (CN-группы и  $\text{H}_2\text{O}$ ) группами. В упаковке соединений, полимерные цепи укладываются

параллельно друг другу, образуя водородные связи между кластерными цианогруппами и молекулами воды, координированными к атомам Ln (рис 82). Молекулы фенантролина соседних цепочек, ориентированные параллельно друг другу, находятся на расстоянии 3,5 Å, также проявляют π-π взаимодействия.

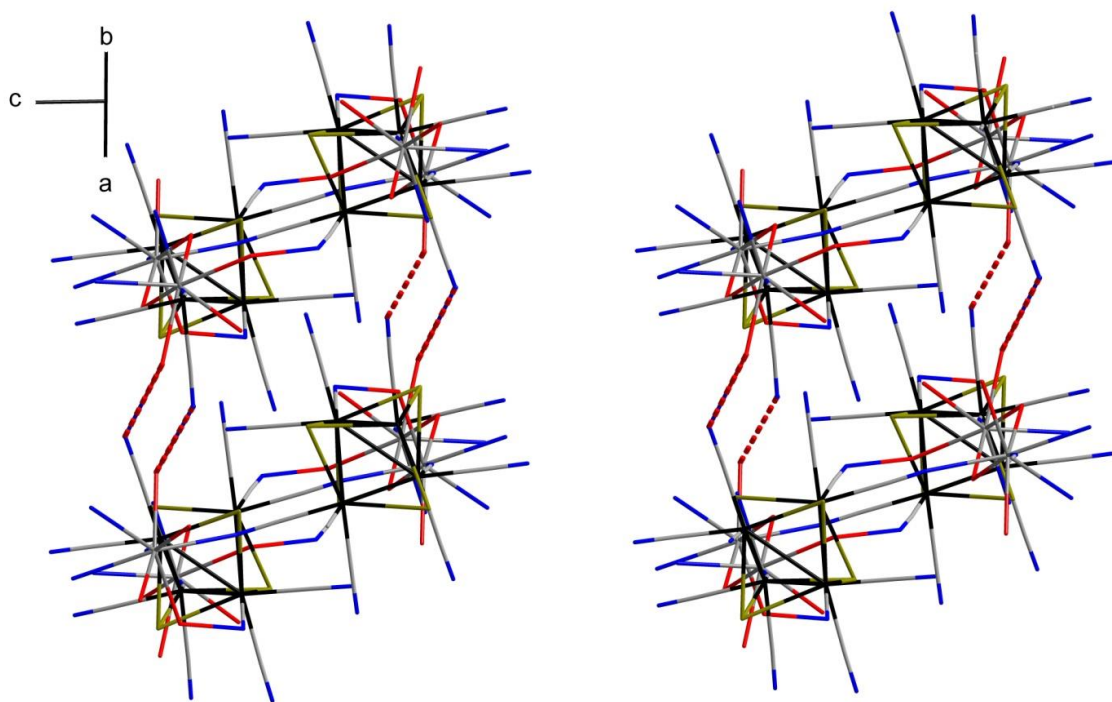


Рис. 82. Укладка полимерных цепей в упаковке соединений **XXI-XXIV**. Красным пунктиром обозначены водородные взаимодействия.

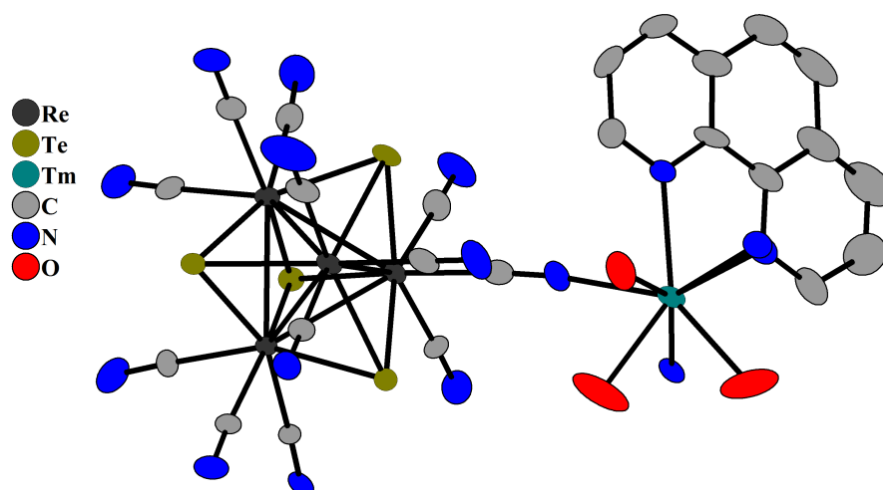
Соединения  $\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_{3.36}\text{Te}_{0.64}(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$  (**XVIII**),  $\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**XIX**) и  $\{[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**XX**) изотипны соединениям **XXI-XXIV**, отличаясь лишь составом кластерного ядра и количеством сольватных молекул воды.

### 3.1.2.3. Соединения с 2D-структурой на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионов $\text{Ln}^{3+}$ с 1,10-фенантролином

Структура соединения  $K\{[\text{Tm}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**XXV**) [141]

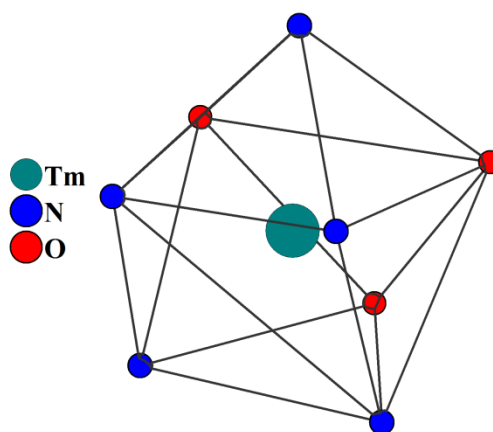
В данной работе нами было получено всего одно соединение с 2D-структурой. Соединение **XXII** кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $I2/a$ . Независимая часть включает один  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  кластерный анион,

один катион  $Tm^{3+}$ , одну молекула фенантролина, разупорядоченный по двум позициям катион  $K^+$  и три разупорядоченные молекулы  $H_2O$ , координированные к атому  $Tm$  и разупорядоченную сольватную молекулу  $H_2O$  (рис. 83).



**Рис. 83.** Независимая часть для соединения **XXV** (тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью). Сольватные молекулы воды и катионы  $K^+$  не показаны.

Координационное окружение катиона  $Tm^{3+}$  состоит из трех атомов азота цианогрупп кластерного аниона, двух атомов азота молекулы фенантролина и трех атомов кислорода молекул  $H_2O$ . Катион  $Tm^{3+}$  имеет координационное число равное 8. Координационный полиэдр - квадратная антипризма (рис. 84).



**Рис. 84.** Координационный полиэдр катиона  $Tm^{3+}$  в соединении **XXV**

Каждый катионный комплекс  $[[Tm(phen)(H_2O)_3]^{3+}$  связан с тремя кластерными анионами  $[Re_4Te_4(CN)_{12}]^{4-}$  через мостиковые цианогруппы. И наоборот, каждый кластерный анион связан с тремя катионными комплексами. Такой способ координации привел к образованию 2D-структуры, где два слоя кластерных анионов связаны между собой катионными комплексами  $[[Tm(phen)(H_2O)_3]^{3+}$ , расположенными внутри межслойного пространства, образуя двойные слои,

параллельные плоскости *ab* (рис. 85, 86). Двойные слои расположены достаточно близко друг к другу для образования водородных связей между молекулами  $H_2O$ , координированными к атомам тулия и цианогруппами кластерных анионов. Длины водородных связей находятся в пределах 2,57-2,96 Å. Межслоевое пространство заполнено разупорядоченными катионами  $K^+$  и сольватными молекулами  $H_2O$ .

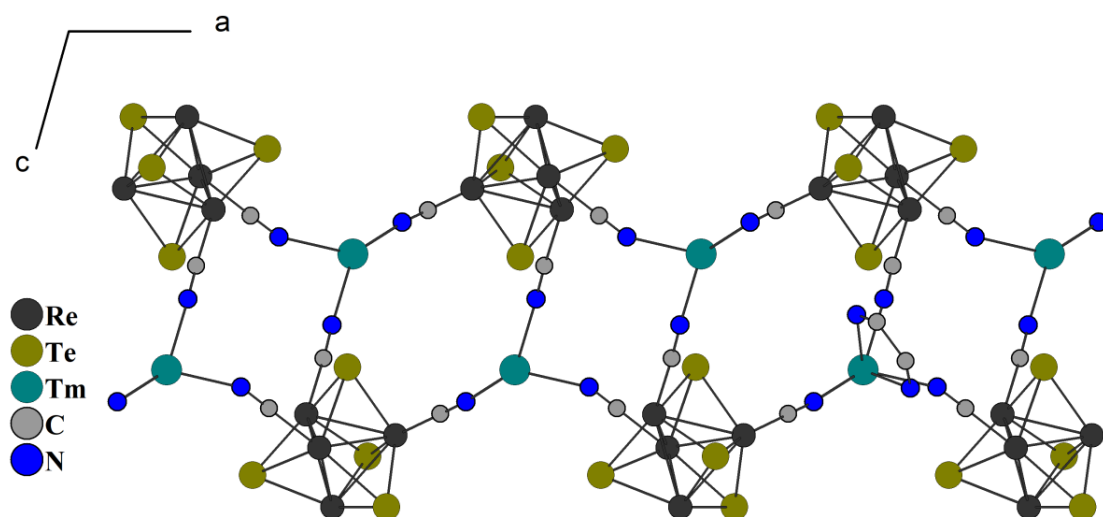


Рис. 85. Строение слоя  $[\{Tm(phen)(H_2O)_3\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$  в плоскости *ac*. Терминальные цианогруппы кластерного аниона и молекулы фенантролина не показаны.

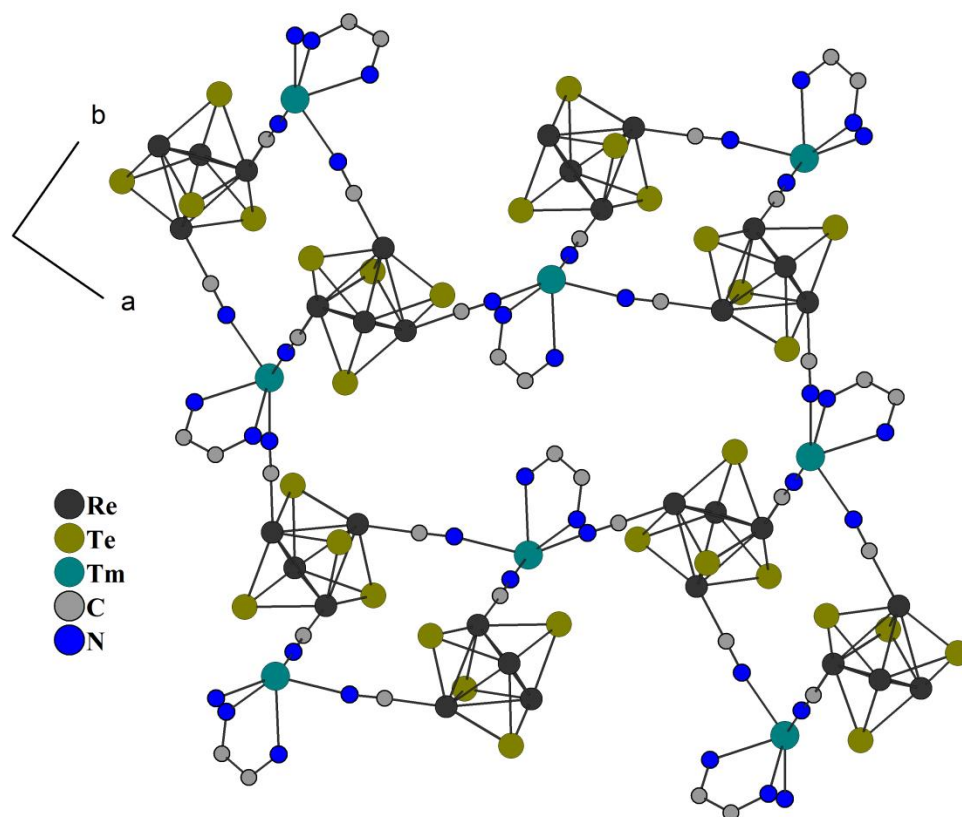


Рис. 86. Строение слоя  $[\{Tm(phen)(H_2O)_3\}\{Re_4Te_4(CN)_{12}\}]$  в плоскости *ab*. Терминальные группы кластерного аниона не показаны. Молекулы фенантролина показаны в упрощенном виде.



### 3.1.2.4. Соединения с 3D-структурой на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q=S, Se, Te) и катионов $\text{Ln}^{3+}$ с 1,10-фенантролином

Структура соединения  $[\text{Gd}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (XXVI).

Соединение XXVI кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}$ . Независимая часть соединения включает один кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , один катион  $\text{Gd}^{3+}$  (тип 1), одну разупорядоченную по двум позициям молекулу фенантролина, один катион  $\text{Gd}^{3+}$  (тип 2) с заселенностью 1/3 в окружении молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и четыре разупорядоченные сольватные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Установить координационное окружение катиона  $\text{Gd}^{3+}$  (тип 2) методом рентгеноструктурного анализа не представляется возможным. Координационная сфера катиона  $\text{Gd}_1^{3+}$  состоит из трех атомов азота цианогрупп кластерного аниона, двух атомов азота молекулы фенантролина и трех атомов кислорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Катион  $\text{Gd}^{3+}$  (тип 1) имеет координационное число равное 8. Координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма (рис. 86).

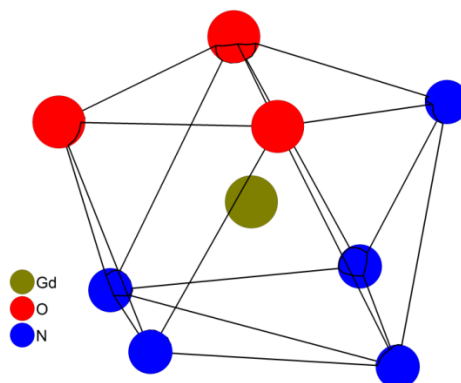


Рис. 87. Координационный полиэдр катиона  $\text{Gd}^{3+}$  в соединении XXVI

Соединение имеет каркасную структуру. Каркас может быть представлен как суперпозиция ромбоидных фрагментов  $\{\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Gd}\}_2$ , состоящих из двух кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и двух катионных комплексов  $\{\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}^{3+}$ . Два кластерных аниона связываются с двумя катионными комплексами через мостиковые цианогруппы, образуя ромбовидный цикл. Такие ромбоидные фрагменты образуют цепи посредством CN-групп кластерного аниона одного цикла, координирующих катионный комплекс другого цикла (88). Такие цепочечные фрагменты укладываются параллельно друг другу, образуя слой (рис. 89 а, б).

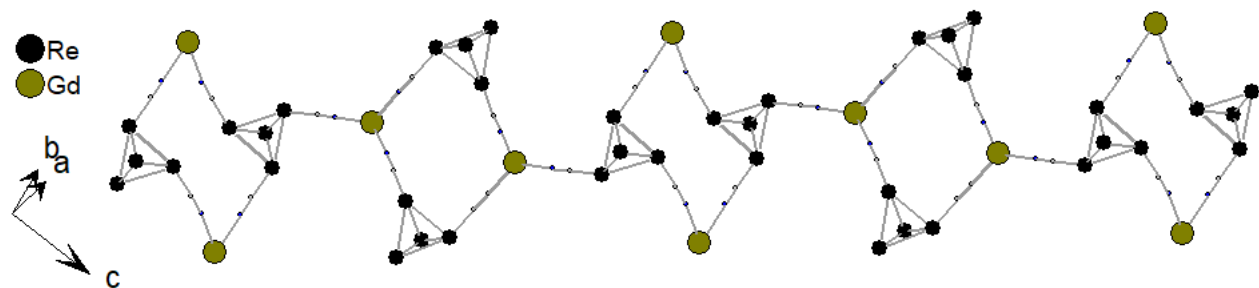


Рис. 88. Цепочечные фрагменты, построенные из ромбоидных циклов  $\{\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Gd}\}_2$ . Атомы Te, терминальные цианогруппы и координационное окружение катионов  $\text{Gd}^{3+}$  не показаны

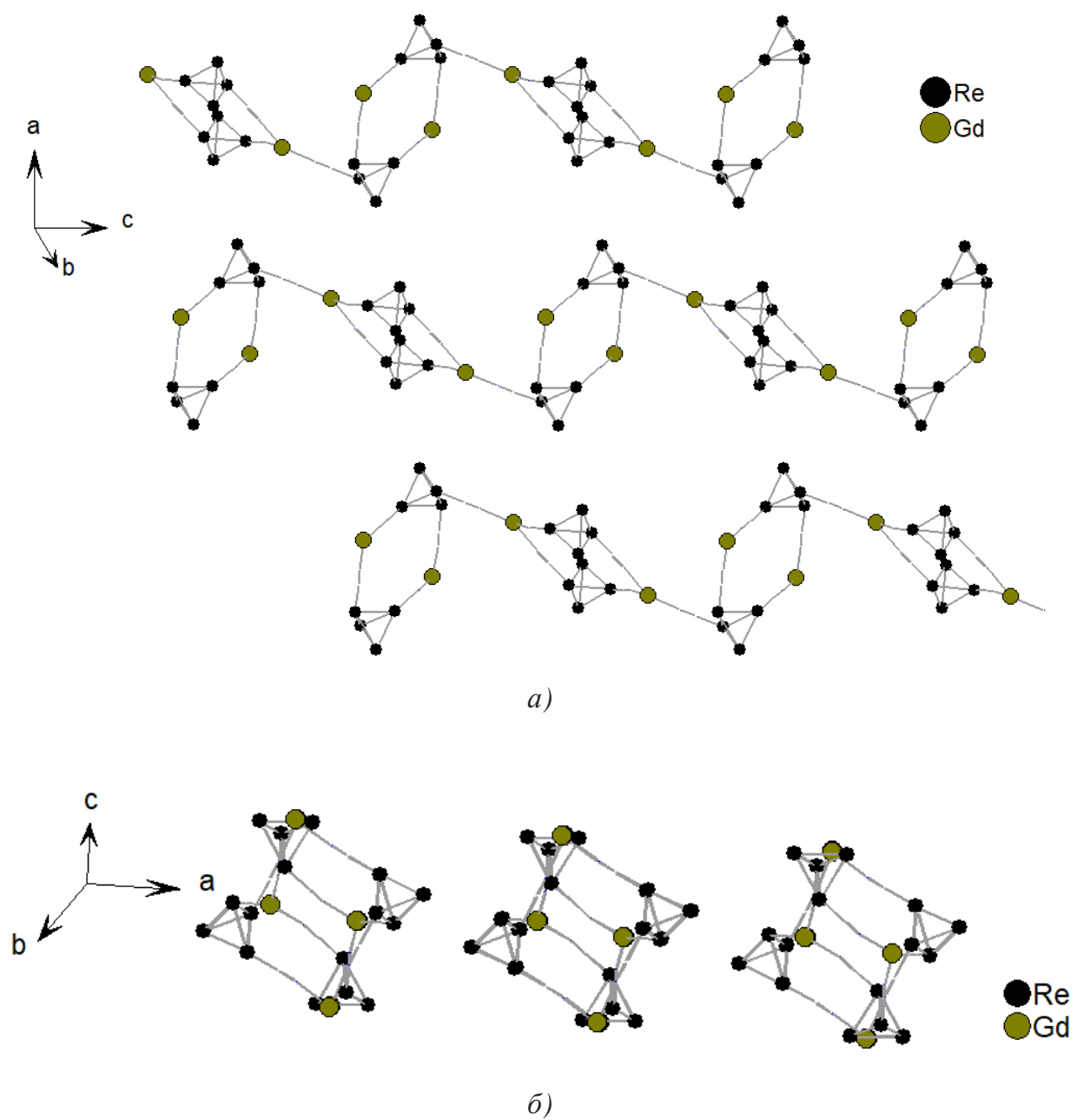
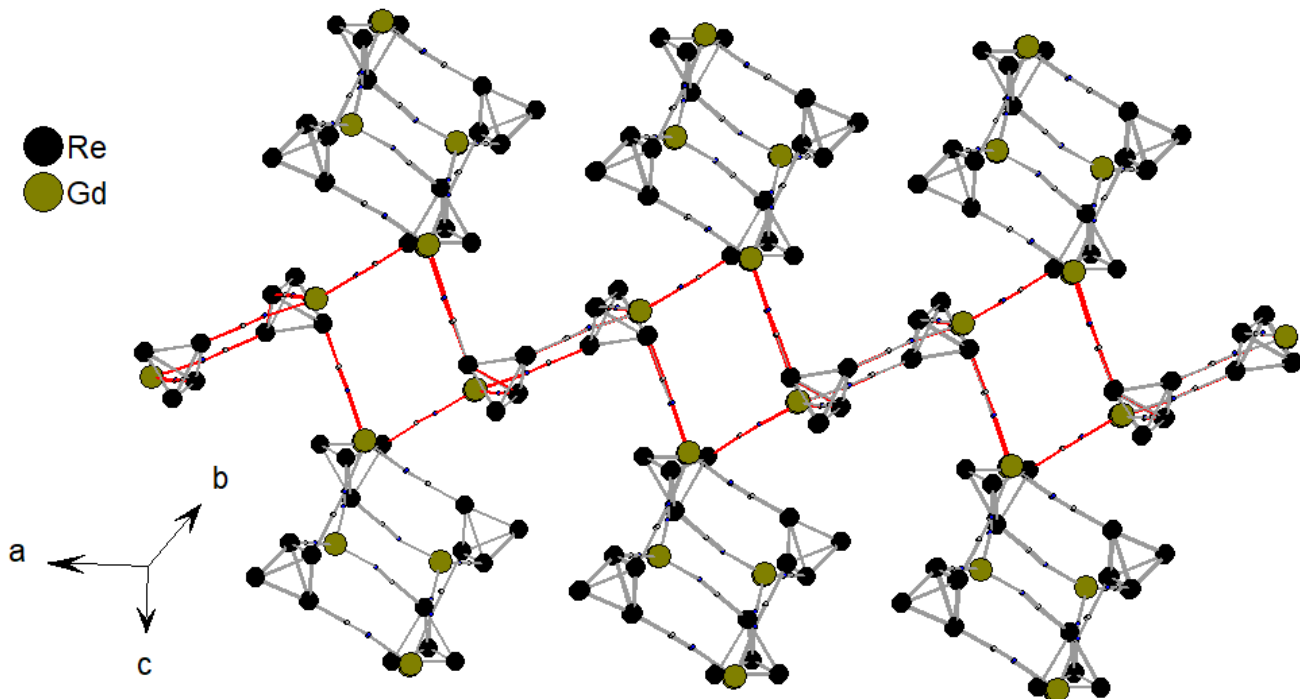


Рис 89 Укладка цепочек, построенных из ромбоидных фрагментов в слой. Атомы Te, терминальные цианогруппы и координационное окружение катионов  $\text{Gd}^{3+}$  не показаны (а, б)



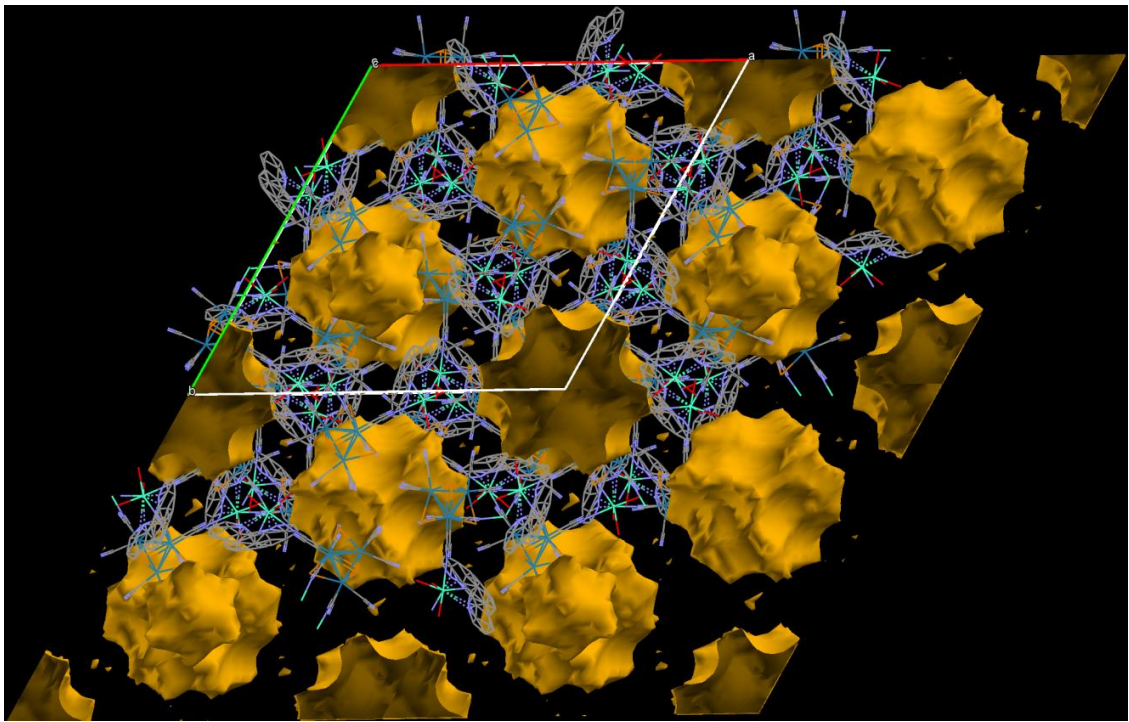
Слои из цепочечных фрагментов связываются через ромбоидные фрагменты  $\{\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Gd}\}_2$ . Каждый такой фрагмент образует две связи с двумя цепочками, принадлежащими одному слою. Этот же фрагмент дополнительно образует две связи с двумя цепочками, принадлежащими второму слою. Таким образом, каждая цепочка соединена с двумя такими ромбоидными фрагментами (рис 90).

Так образуется каркас. Каркас имеет отрицательный заряд  $-1$ , который компенсируется сольватным катионным комплексом  $\text{Gd}^{3+}$ .

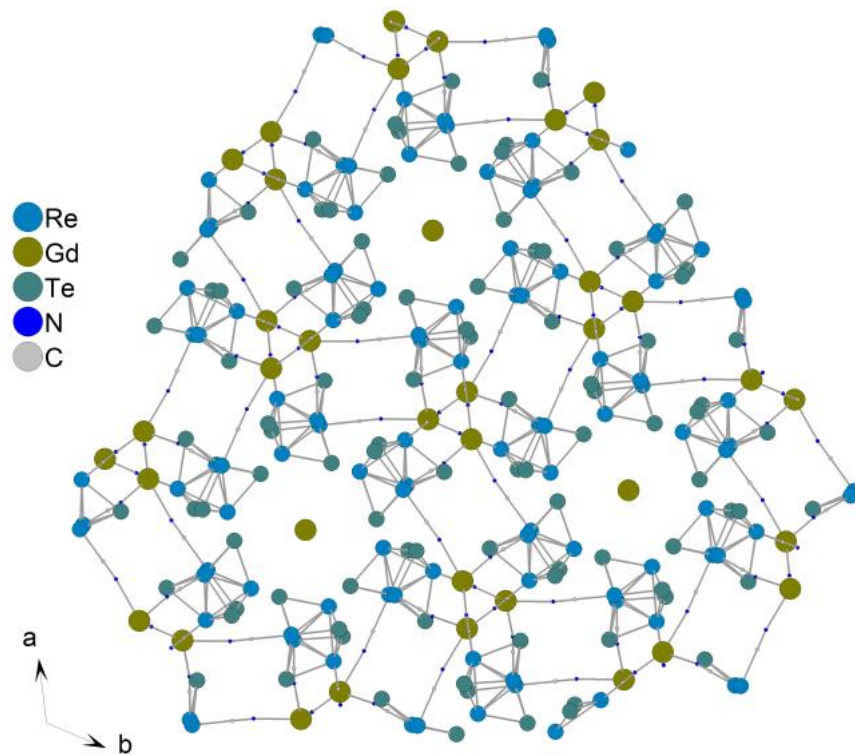


**Рис. 90.** Схема связывания слоев из цепочечных фрагментов. Красным обозначены связи ромбоидного фрагмента  $\{\text{Re}_4\text{Te}_4\text{Gd}\}_2$  с цепочками, образующими слой.

В структуре присутствуют изолированные полости гексагонального сечения с диаметром  $17\text{\AA}$  (рис. 91, 92). Объем таких полостей составляет 20% от общего объема ячейки и равен  $4192\text{\AA}^3$ . Каждая третья такая полость заполнена катионным комплексом  $\text{Gd}^{3+}$  (тип 2) и сольватными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Остальные полости заполнены сольватными молекулами воды.



**Рис. 91.** Форма изолированных полостей каркаса  $[\{\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$ . Гостевые молекулы не показаны. Проекция в плоскости  $ab$ .



**Рис. 92.** Структура каркаса  $[\{\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^-$ . Проекция в плоскости  $ab$ . Сольватные молекулы воды не показаны.

### 3.2. Особенности синтеза соединений на основе кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов лантанидов в присутствии N-донорных лигандов

Ранее были проведены исследования взаимодействия тетраэдрических халькоцианидных анионов рения с аквакомплексами *f*-металлов и *d*-металлов в присутствии различных органических лигандов [129, 130, 136, 137, 147, 148]. Соединения были получены методами растворной химии: в водно-аммиачных смесях для комплексов *d*-металлов и в водных растворах для *f*-металлов. Соединения на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и аквакомплексов лантанидов были получены упариванием при комнатной температуре водного раствора, содержащего калиевые соли кластерных комплексов с гидратами солей лантанидов (хлоридов, бромидов, сульфатов). Используя подобный метод, упариванием водного раствора содержащего  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , гидраты хлоридов лантанидов и 4,4'-бипиридил, нами были получены соединения **I-V**. Кристаллические фазы данной серии соединений могут быть получены в диапазоне pH от 2,5 до 3,5. При более высоких значениях pH образуются ионные соединения, не содержащие органического лиганда. Повышение pH выше 3,5 не приводило к получению кристаллического продукта.

Замена 4,4'-бипиридила на 1,10-фенантролин приводила к мгновенному образованию аморфного осадка и обесцвечиванию раствора. С целью получения кристаллического продукта были использованы следующие методы синтеза:

1) Наслаивание водных и водно-спиртовых растворов хлорида лантанида  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 1,10-фенантролина на водные растворы, содержащие калиевые соли кластерного аниона  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Q = S, Se, Te) в пробирке с перетяжкой. В результате кристаллический продукт образовывался на границе наслаивания растворов в месте перетяжки пробирки.

2) Сольвоотермальный синтез. Образующийся при смешении растворов рентгеноаморфный осадок вместе с маточным раствором помещался в ампулу или автоклав и выдерживался в муфельной печи.

Все синтетические процедуры были оптимизированы с целью увеличения выхода и чистоты продукта: варьировались мольные соотношения реагентов, типы и соотношения растворителей. Исследования образования кристаллических фаз, полученных в результате сольвоотермального синтеза, проводились в диапазоне

температур 80-220°C при различных временах протекания синтеза.

### **3.3 Комплексы катионов лантанидов с кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te)**

В данной работе нами было получено 26 соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов лантанидов в присутствии N-донорных органических лигандов. Нами были получены соединения с различной размерностью.

#### **3.3.1. Комплексы катионов лантанидов с кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и 4,4'-бипиридилем**

Нами были получены соединения I-V, имеющие 0D-структуру. Соединения были получены при упаривании подкисленных HCl (pH = 3) водных растворов, содержащих 4,4'-бипиридил,  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В данных соединениях не произошло включения лиганда во внутреннюю координационную сферу лантанида. Протонированный по обоим атома азота 4,4'-бипиридил в данном случае выполняет функцию противоиона для компенсации отрицательного заряда анионной части соединения, представленной димерным комплексом  $[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]_2^{2-}$ . Изменение мольного соотношения компонентов раствора и условий проведения синтеза не привело к получению соединений с большей размерностью или включению бипиридила в координационную сферу лантанида.

#### **3.3.2. Комплексы катионов лантанидов с кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) в присутствии 1,10-фенантролина**

В данной работе было получены 21 соединения на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов лантанида с 1,10-фенантролином. Соединения представлены структурами с 0D по 3D. Были получены:

- одно соединение с каркасной структурой
- одно соединение со слоистой 2D-структурой
- 17 соединений с цепочечным строением, с разными структурными типами
- 2 соединения с ионной структурой

Среди цепочечных структур можно выделить два типа: структуры с линейными

“одинарными” цепочками и структуры с “двойными” цепочками (так называемый лестничный мотив). В соединениях с линейными цепочками соотношение катион – кластерный анион в полимерной структуре ( $\text{Ln}^{3+}$  -  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ) равно 1:1, за исключением одного соединения (2:1). В то время как для “двойных цепочек” такое соотношение равно 2:1. Для соединений с 2D- и 3D-структурой соотношение катион – кластерный анион равно 1:1. Ионные структуры представлены соотношениями: 1:1 и 2:1.

В более ранних работах по исследованию взаимодействия тетраэдрических халькоцианидных анионов рения с аквакомплексами *f*-металлов и *d*-металлами в присутствии различных органических лигандов было показано, что кластерные анионы  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) не показывают полного подобия, образуя соединения, относящиеся к разным структурным типам. В данной работе была получена серия соединений **XVIII-XXIV** в которых для теллур-, селен- и серу-содержащих кластерных комплексов реализуется одинаковый структурный тип.

### 3.3.3. Факторы, влияющие на структуры полученных соединений

В данном разделе будут рассмотрены следующие факторы, влияющие на структуры полученных соединений:

- ионный радиус лантанида
- условия синтеза
- органические лиганды

Известно, что координационные числа лантанидов, имеющие больший радиус, зачастую имеют большие координационные числа. Так, лантаниды первой половины ряда, такие как La-Pr чаще проявляют координационные числа равные девяти. Координационный полиэдр, отвечающий такому окружению, представлен одношапочной квадратной призмой и трехшапочной тригональной призмой. Более тяжелые лантаниды, такие как Ho-Lu чаще имеют координационное число 8, для которого возможный полиэдр – квадратная и искаженная квадратная антипризма, а также двушапочная тригональная призма. Лантаниды Sm-Dy с равной вероятностью проявляют координационные числа 8 и 9. Для соединений, обсуждаемых в данной работе, также характерно вышеописанное положение.

Соединения **VIII-XVI** имеют схожую одномерную топологию, основной структурный мотив представлен линейными цепочками. Однако имеются

существенные различия в укладке структурных мотивов в упаковке. Связано это как с ионным радиусом лантанидов, включенных в структуру соединений, так и с условиями проведения синтеза.

Исходя из анализа упаковок, условно можно разделить серию этих соединений на две группы. К первой группе относятся соединения **VIII**, **X** – **XV**. В упаковках этих соединений присутствуют полости канального типа заполненные гостевыми молекулами. Ко второй группе можно отнести соединения **IX** и **XVI**, имеющие плотные упаковки.

Рассмотрим первую группу соединений. В данной группе можно наблюдать упаковки двух типов (рис. 93).

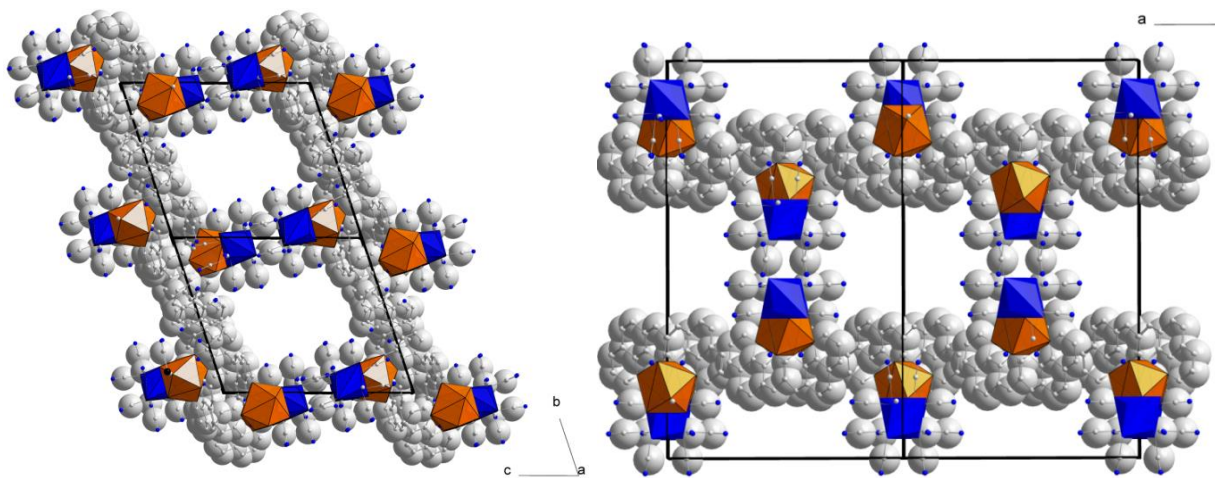


Рис. 93. Типы упаковок для серии соединений **IX**, **XI** – **XVI**

Т.к. соединения **X** – **XV** являются изотипными и отличаются лишь составом молекул, располагающихся в полостях, то рассматривать серию данных соединений будем на примере соединения  $(\text{phenH})[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (**XII**). Во всех этих соединениях, анионные полимерные цепи образуют “димерные фрагменты”, за счет водородных связей между цианогруппами кластерного аниона одной цепочки и молекулами воды, координированной к катионам  $\text{Ln}^{3+}$  соседней цепочки. Такие “димерные фрагменты” укладываются в упаковке по-разному. Связано это с координационными особенностями катионов лантанидов.

В соединении  $(\text{phenH})[\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 1.5\text{phen}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**VIII**) КЧ катиона  $\text{La}^{3+}$  равно 9. Взаимная ориентация двух молекул фенантролина в катионном комплексе  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2]$  такова, что молекулы расположены практически перпендикулярно друг другу. “Димерные фрагменты” укладываются в упаковке

таким образом, что молекулы фенантролина координированные к катионам  $\text{La}^{3+}$  одной цепочки образуют  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  взаимодействия с координированными молекулами фенантролина соседних цепочек, расположенными перпендикулярно. В соединении  $(\text{phenH})[\{\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , за счет меньшего ионного радиуса по сравнению с  $\text{La}^{3+}$  катион  $\text{Gd}^{3+}$  имеет координационное число равное 8. Меняется и взаимная ориентация молекул фенантролина, координированных к катиону  $\text{Gd}^{3+}$ . Угол между плоскостями молекул фенантролина равен  $25^\circ$ . В результате, если в упаковке соединения **IX** “димерные фрагменты”, соединялись друг с другом с помощью  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  взаимодействий между перпендикулярно ориентированными молекулами фенантролина соседних цепей, то в упаковке соединения **XII** такие “димерные фрагменты” упаковываются с помощью  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий между параллельно ориентированными молекулами фенантролина соседних цепочек.

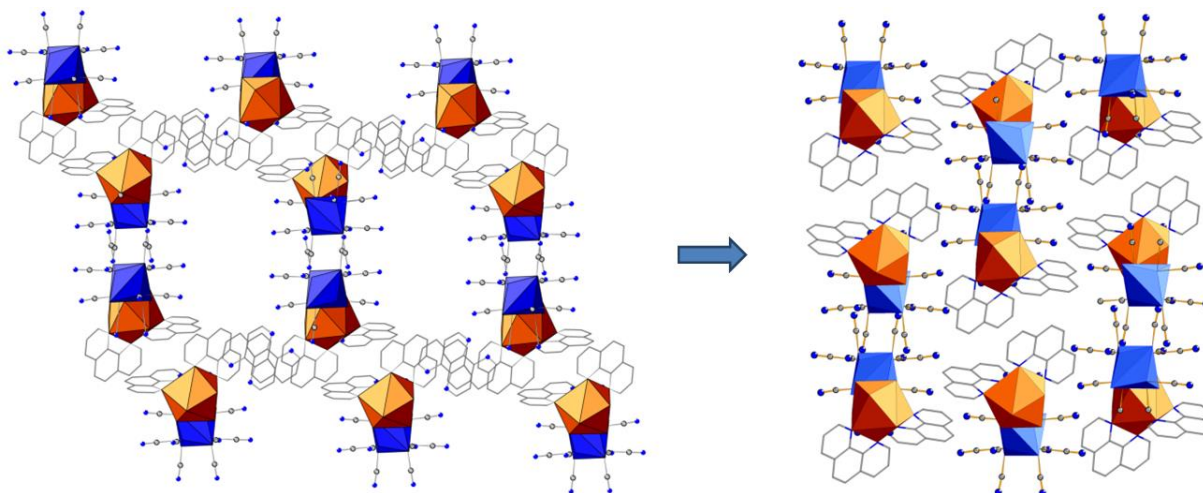
Помимо ионного радиуса лантанида на укладку “димерных фрагментов”, образованных двумя полимерными цепями, влияют и условия проведения синтеза.

Так, соединение **X** было получено сольвотермальным методом, как и соединение **IX**. Однако, более высокие температуры, и, как следствие, более жесткие условия проведения синтеза привели к значительным отличиям в структуре соединений.

Соединение  $[\text{Pr}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})][\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 2\text{phen}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**IX**) относится ко второй группе соединений с плотной упаковкой. Координационное окружение катиона  $\text{Pr}^{3+}$  аналогично координационному окружению катиона  $\text{La}^{3+}$  в соединении **VIII**. Взаимная ориентация молекул фенантролина в катионном комплексе  $[\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{phen})_2\}]^{3+}$  такова, что угол между плоскостями молекул равен почти  $90^\circ$ . Аналогично, как и в соединении **VIII**, молекулы фенантролина, координированные к катионам  $\text{Pr}^{3+}$  одной цепочки, образуют  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  взаимодействия с координированными молекулами фенантролина соседних цепочек, расположенными перпендикулярно (рис. 3.14). Однако, соседние “димерные фрагменты” дополнительно связаны между собой водородной связью между атомом азота цианогруппы кластерного аниона одного такого фрагмента и атомом кислорода воды, координированной к катиону  $\text{Pr}^{3+}$  второго “димерного фрагмента”. Таким образом, благодаря дополнительным водородным связям (по одной на каждый кластерный анион и катионный комплекс), мы можем наблюдать “стягивание” димерных фрагментов и их прочное связывание, что ведет к образованию более



плотной упаковки, чем в соединении VIII (рис 94).



**Рис. 94.** Сравнительная схема упаковок соединений VIII и IX. Кластерные анионы представлены полиэдрами синего цвета. Катионные комплексы представлены полиэдрами оранжевого цвета.

В случае соединения  $(\text{phenH})[\{\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{phen})\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (XVI) также наблюдается плотная упаковка, что может быть связано с двумя факторами:

- с жесткими условиями проведения синтеза ( $T = 140^\circ\text{C}$ ), что привело к образованию дополнительной водородной связи между соседними “димерными фрагментами”
- с тем, что обладая меньшим ионным радиусом катион  $\text{Yb}^{3+}$  координирует лишь одну молекулу фенантролина, что значительно уменьшает количество  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в упаковке в сравнении с соединениями VIII-XV

Как было сказано выше, температура проведения синтеза может влиять на укладку структурных мотивов в упаковке. Дальнейшее увеличение температуры, приводит к изменению топологий полученных соединений. Так в диапазоне температур от комнатной до  $140^\circ\text{C}$ , нами были получены соединения с островными структурами, а также соединения с 1D-структурой, основным структурным мотивом которых были линейные цепочки. Следует отметить, что для всех этих соединений кластерный анион предоставлял две цианогруппы в пара-положении для связи с катионами  $\text{Ln}^{3+}$ . Дальнейшее увеличение температуры позволило увеличить количество цианогрупп кластерного аниона, участвующих в связи с катионом  $\text{Ln}^{3+}$ , до трех. Так, цепочки с лестничной структурой были получены при увеличении температуры до  $150$ - $160^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры вплоть до  $200^\circ\text{C}$  позволило получить нам соединения со слоистой 2D- и каркасной 3D-структурами. Дальнейшее



увеличение температуры не приводило к получению соединений, в которых кластерный анион задействует более трех цианогрупп для связывания катионов  $\text{Ln}^{3+}$ , что, вероятно, связано со стерическими затруднениями, вызванными наличием в координационном окружении лантанида объемного 1,10-фенантролина.

Ранее была получена серия соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и аквакомплексов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$ . Соединения кристаллизовались в 6 структурных типах. Для серу- и селен-содержащих кластерных анионов соединения представлены двумя структурными типами: с 3D- и 2D-структурами. Причем соединения на основе кластерных анионов и аквакомплексов лантанидов первой половины ряда ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$ ) имеют каркасную структуру. Соединения же, содержащие аквакомплексы более тяжелых лантанидов ( $\text{Ln} = \text{Tb}-\text{Lu}$ ), имеют слоистую структуру. Для соединений на основе теллур-содержащего кластерного аниона наблюдается похожая зависимость размерности структуры соединений от природы лантанида. Так, соединения, включающие аквакомплексы легких лантанидов ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$ ) имеют каркасные структуры, а соединения, включающие аквакомплексы более тяжелых лантанидов ( $\text{Sm}-\text{Lu}$ ) – цепочечные структуры.

Как и следовало ожидать, введение в координационную сферу катионного комплекса лантанида объемного N-донорного лиганда в основном приводит к понижению размерности полученных соединений. Как уже было показано, в отсутствие объемных лигандов в координационном окружении лантанида координационные числа  $\text{Ln}^{3+}$  определяют размерность полученных соединений.

В данной работе на примере серии соединений **VIII-XVI**, где в координационной сфере лантанида присутствуют молекулы объемного ароматического лиганда 1,10-фенантролина, видно, что размерность соединений, как и основной структурный мотив, не зависит от координационного числа лантанида. Несмотря на то, что структуры соединений **VIII-XVI** имеют значительные различия, эти соединения имеют схожую одномерную топологию. Различия выражены в укладке структурных мотивов, что, в свою очередь, вызвано изменением взаимной ориентации лигандов из-за разного координационного числа лантанидов. Если в случае соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и аквакомплексов лантанидов, координационное число  $\text{Ln}^{3+}$  являлось фактором, определяющим размерность соединений, то введение объемных ароматических лигандов в

значительной степени снижает влияние природы лантанида на размерность образующихся соединений.

Стоит отметить, что в литературе не представлено примеров соединений на основе моноядерных цианометаллатов и катионных комплексов лантанидов с 1,10-фенантролином или его производными, имеющих 3D-структуру. Отсутствие подобных соединений, предположительно, может быть связано с двумя факторами: меньшими линейными размерами моноядерных цианометаллатов в сравнении кластерными анионами  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ , а также с достаточно мягкими условиями, в которых обычно получают соединения на основе цианометаллатов и катионных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$ .

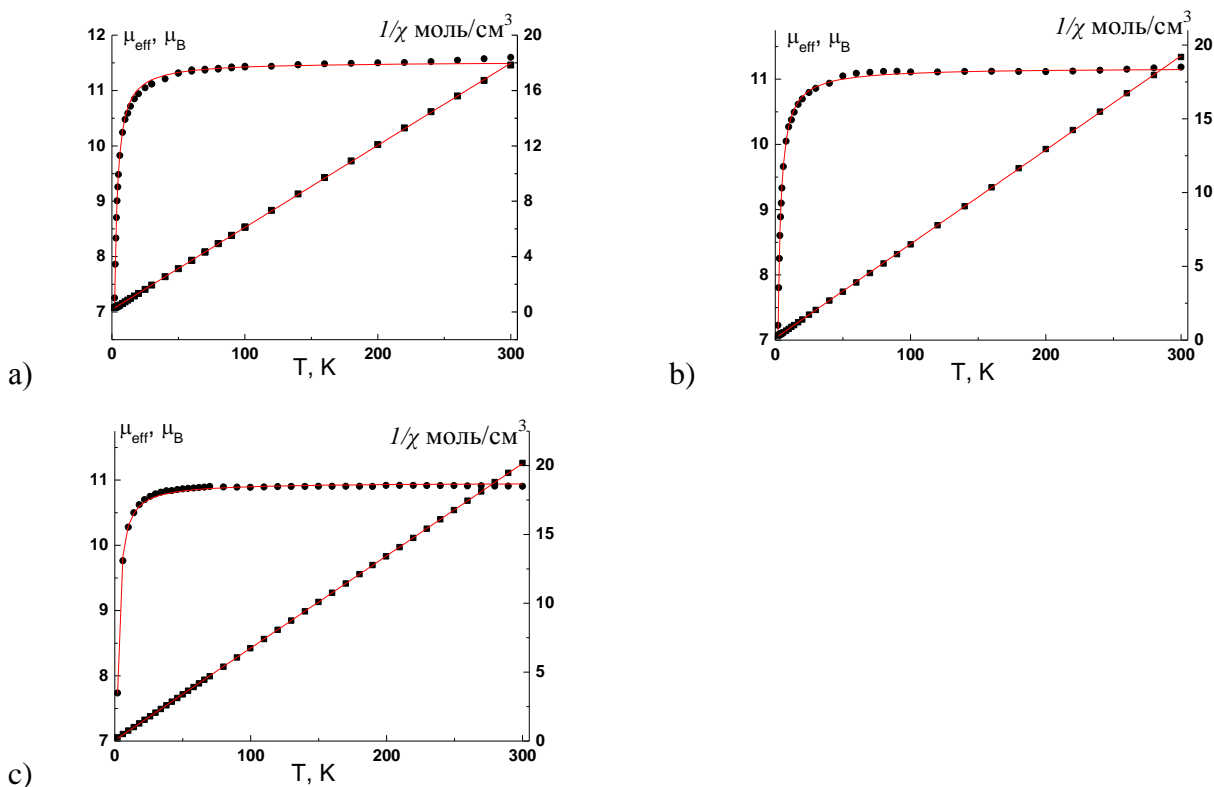
### 3.4. Физико-химические свойства полученных соединений

Для ряда соединений были проведены исследования люминесцентных свойств, а также была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Известно, что большинство ионов лантанидов [149], как и ряд координационных полимеров, включающие катионные комплексы  $\text{Ln}^{3+}$  обладают люминесцентными свойствами [18]. Так и в данной работе были надежды на получение соединений, обладающих люминесцентными свойствами. Однако цвет всех полученных нами соединений определялся цветом кластерного аниона, что привело к тому, что все соединения имеют цвета от темно-коричневого до черного. Как следствие для всех этих соединений люминесценция, характерная для соответствующих катионов лантанидов, не наблюдается.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений **XVIII**, **XIX**, **XXI**, содержащих ионы  $\text{Gd}^{3+}$  регистрировались в интервале температур 2-300К (рис. 95). Эффективный магнитный момент при 300К равен 11,60 М.Б. (**XVIII**), 11,18 М.Б. (**XIX**) и 10,90 (**XXI**) М.Б. При понижении температуры значения эффективного магнитного момента монотонно уменьшаются и при температуре менее 50К достигают значений 7,25 М.Б. (**XVIII**), 7,23 М.Б. (**XIX**) и 7,74 (**XXI**) М.Б. Магнитная восприимчивость в диапазоне температур 40-300К описывается законом Кюри-Вейсса с константами Кюри ( $C$ ) и Вейсса ( $\theta$ ) равными  $C = 16,85 \pm 0,02\text{К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\theta = -2,9 \pm 0,2\text{К}$  для **XVIII**,  $C = 15,68 \pm 0,01\text{К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\theta = -2,0 \pm 0,1\text{К}$  для **XIX** и  $C = 14,94 \pm 0,01\text{К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$ ,  $\theta = -0,8 \pm 0,1\text{К}$  для **XXI**. Значения эффективного магнитного момента при 300К и константы Кюри хорошо согласуются с теоретическими значениями 11,22 М.Б. и  $15,75\text{К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$  для двух катионов  $\text{Gd}^{3+}$ . Отрицательные значения констант Вейсса и уменьшение значений эффективного магнитного момента ниже температуры 50К указывает на наличие слабого антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами.

Согласно данным РСА, в структуре соединений **XVIII**, **XIX**, **XXI** присутствуют димерные катионные комплексы. Поэтому для анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости была использована димерная модель для двух слабовзаимодействующих парамагнитных центров (гамильтониан Гейзенберга-Дирака-Ван Флека  $H = -2J \cdot S_1 S_2$ ). Значения g-фактора и параметра обменного

взаимодействия  $J/k$  составляют 2,05 и -0,2К для соединения **XVIII**, 1,99 и -0,15К для соединения **XIX** и 1,95 и -0,11К для соединения **XXI**.

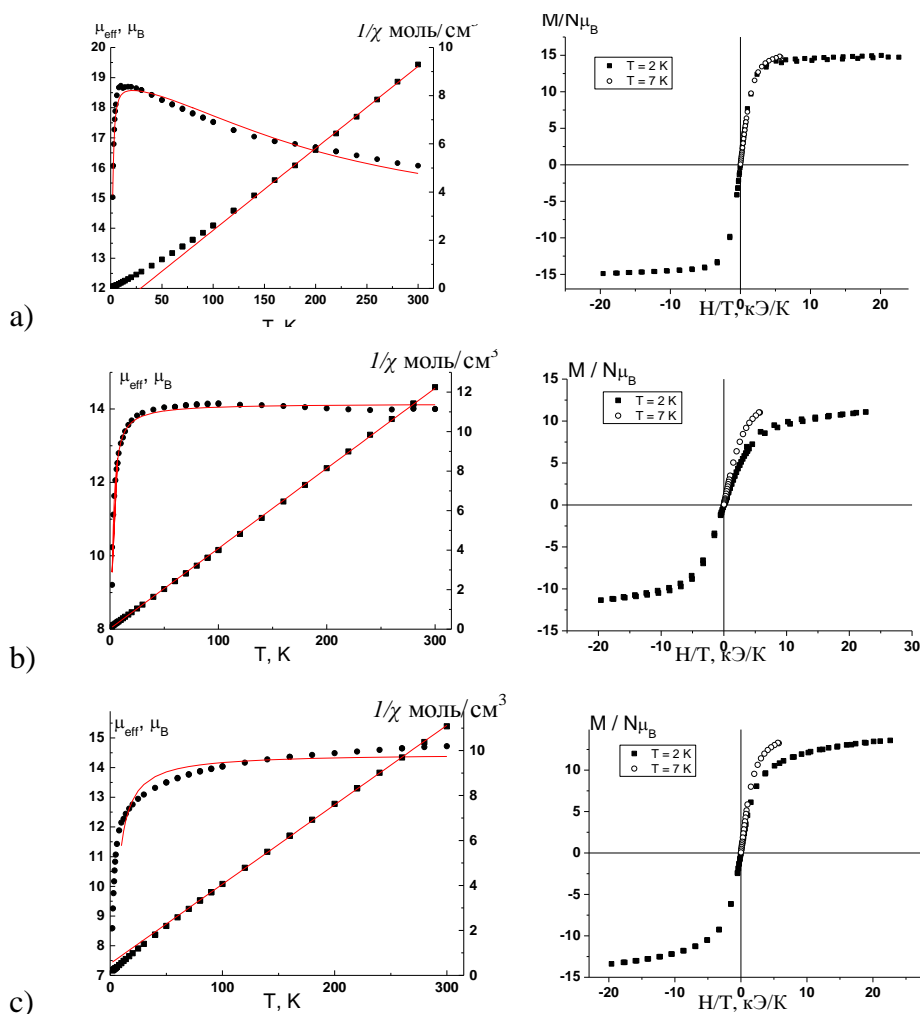


**Рис. 95.** Температурные зависимости эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$ ) и обратной магнитной восприимчивости ( $1/\chi$ ) для соединений а) **XVIII**, б) **XIX**, в) **XXI**

Полученные данные показывают, что основные обменные взаимодействия реализуются в димерных катионных фрагментах  $\{[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]\}^{4+}$ , изолированных друг от друга димагнитными кластерными анионами  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ .

Измерения магнитной восприимчивости для соединений **XXII**, **XXIII**, **XXIV** выполнены в диапазоне температур 4-300К (рис. 96). Значение эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$ ) для **XXII** при 300К составляет 16,07 М.Б. и монотонно увеличивается с понижением температуры, достигая плато  $\sim 18,69$  М.Б., затем резко уменьшается при понижении температуры, достигая значения 15,03 М.Б. при температуре 2К. Зависимость обратной магнитной восприимчивости ( $1/\chi$ ) от температуры в интервале температур 300-140К подчиняется закону Кюри-Вейсса с константами Кюри ( $C$ ) и Вейсса ( $\theta$ ) равными  $C = 29,38\text{К см}^3/\text{моль}$  и  $\theta = 29,2\text{К}$ . Значения эффективного магнитного момента и константы Кюри при высоких температурах несколько выше, чем теоретические значения 15,06 М.Б. и  $28,33\text{К}\cdot\text{см}^3/\text{моль}$  для двух несвязанных ионов  $\text{Dy}^{3+}$  (в основном состоянии  ${}^6\text{H}_{5/2}$  с  $g_J = 4/3$ ). Увеличение значений эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$ ) с понижением

температуры и положительное значение постоянной Вейсса указывает на преобладание обменных взаимодействий ферромагнитного характера. Анализ зависимости  $\mu_{\text{eff}}(T)$  при помощи программы RNI [150] позволяет оценить значение обменного параметра в димерном фрагменте  $J_{\text{Dy-Dy}}$ , равное  $16 \text{ см}^{-1}$ . Значения  $\mu_{\text{eff}}$  для соединений **XXIII** и **XXIV** при 300К составляют 14,00 М.Б. и 14,72 М.Б. соответственно и постепенно уменьшаются с понижением температуры, достигая значений 9,21 М.Б. и 8,59 М.Б. при температуре 2К. Зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры  $1/\chi(T)$  подчиняются закону Кюри-Вейсса в диапазоне температур 300-100К с константами Кюри ( $C$ ) и Вейсса ( $\theta$ ) равными  $C = 24,65 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$  и  $\theta = -0,7 \text{ К}$  для **XXIII** и  $C = 28,30 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$  и  $\theta = -14,3 \text{ К}$  для **XXIV**.



**Рис. 96.** Температурные зависимости  $\mu_{\text{eff}}$  (●) и  $1/\chi$  (■) и зависимость молярной намагниченности от напряженности магнитного поля для комплексов а) **XXII**, б) **XXIII**, в) **XXIV**

Значения эффективного магнитного момента и константы Кюри при высоких температурах несколько выше, чем теоретические  $13,55 \text{ М.Б.}$  и  $22,95 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$  для двух несвязанных ионов  $\text{Er}^{3+}$  (основное состояние -  $^4J_{15/2}$  с  $g_J = 6/5$ ) и  $15,00 \text{ М.Б.}$  и  $28,13 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$  для двух несвязанных ионов  $\text{Ho}^{3+}$  (основное состояние -  $^5J_8$  с  $g_J =$

5/4), соответственно. Уменьшение значений эффективного магнитного момента ( $\mu_{\text{eff}}$ ) с понижением температуры и отрицательные значения постоянных Вейсса указывает на преобладание обменных взаимодействий антиферромагнитного характера для соединений **XXIII** и **XXIV**. Анализ температурной зависимости эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для комплекса **XXIII** позволяет оценить значение параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Er-Er}}$  равный  $-0,98 \text{ см}^{-1}$  с  $g$ -фактором равным 1,21. Экспериментальная зависимость  $\mu_{\text{eff}}(T)$  для комплекса **XXIV** плохо описывается димерной моделью, а значение параметра обменного взаимодействия  $J_{\text{Ho-Ho}}$  может быть приблизительно оценено как  $-0,98 \text{ см}^{-1}$  с  $g$ -фактором равным 1,21. Зависимости  $N/T$  при температурах 2 и 7 К не являются линейными и не совпадают друг с другом, что указывает на наличие эффекта магнитной анизотропии для комплексов **XXII**, **XXIII**, **XXIV**. Эффект анизотропии приводит к более низким значениям магнитного насыщения. Для соединений **XXIII** магнитное насыщение наступает при значениях эффективного магнитного момента 15 М.Б. при 2К в магнитном поле 45 кЭ в сравнении с теоретическим значением 20 М.Б. для двух ферромагнетически связанных ионов  $\text{Dy}^{3+}$ . Значения магнитного насыщения при температуре 2К для комплексов **XXIII** и **XXIV** составляют 11,1 М.Б. и 13,6 М.Б., что существенно ниже теоретических значений 18 М.Б. для двух ионов  $\text{Er}^{3+}$  и 20 М.Б. для двух ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , соответственно. Отсутствие несинфазного сигнала магнитной восприимчивости переменного тока указывает на положительное значение анизотропии для комплексов **XXII**, **XXIII**, **XXIV**. Полученные данные показывают, что в соединении **XXII** между ионами Dy преобладает ферромагнитное взаимодействие, в то время как для соединений **XXIII** и **XXIV** взаимодействия между парамагнитными центрами носят антиферромагнитный характер. Также для всех соединений присутствует эффект магнитной анизотропии, что приводит к нелинейной зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для всех трех соединений. Магнитная анизотропия положительна, в результате чего комплексы характеризуются низкими значениями магнитного насыщения и отсутствием медленной релаксации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного в диссертации исследования значительно расширена область знаний, связанная с координационной химией цианометаллатов. Полученные данные имеют фундаментальную значимость для специалистов в области координационной химии.

Была показана принципиальная возможность получения каркасных координационных полимеров на основе халькоцианидных тетраэдрических кластерных комплексов рения и катионов лантанидов в окружении объемных ароматических лигандов. Подобные примеры в химии моноядерных цианометаллатов неизвестны.

Расширение круга объемных ароматических полидентатных лигандов, используемых для синтеза соединений на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и катионов лантанидов является перспективным развитием данной работы, как в синтетическом плане, так и в плане получения новых фундаментальных знаний в области координационной химии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза сложных координационных соединений, включающих в себя кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), катионный комплекс лантанида  $\text{Ln}^{3+}$  и ароматический N-донорный лиганд. Всего получено 26 новых соединений, состав и структура которых определены при помощи набора физико-химических методов, включая определение кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа.
2. Изучено влияние различных факторов на структуру соединений, таких как экспериментальные условия синтеза, особенности координационного окружения атомов лантанида, влияние ионного радиуса лантанидов.
3. Показано, что взаимодействие кластерного комплекса  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с катионными комплексами  $\text{Ln}^{3+}$  в присутствии 1,10-фенантролина приводит к образованию соединений с различной размерностью, тем не менее, самым распространенный структурный мотив соединений это полимерные 1D-цепочки. Повышение размерности структурных мотивов соединений происходит при более жестких условиях проведения синтеза.
4. Показано что ионный радиус лантанида не влияет на размерность полученных соединений, однако может влиять на укладку структурных мотивов в упаковке. Определяющим фактором является наличие объемного N-донорного лиганда, который приводит к понижению размерности полученных соединений. Несмотря на это большие линейные размеры кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  по сравнению с моноядерными цианометаллатами позволяют получить соединения с 3D-структурой.
5. Установлено что при проведении синтеза в относительно мягких условиях, только две CN-группы кластерного аниона  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  участвуют в образовании связей с катионами лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$ . Повышение температуры приводит к увеличению числа цианогрупп участвующих в образовании связей с  $\text{Ln}^{3+}$  до трех. Дальнейшее увеличение числа цианогрупп участвующих в образовании таких связей, предположительно невозможно из-за стерических затруднений, связанных с наличием в координационном окружении лантанида объемного ароматического N-донорного лиганда.



6. Изучение магнитных свойств ряда соединений показало, что при низких температурах наблюдается антиферромагнитное/ферромагнитное взаимодействие между парамагнитными ионами лантанидов ( $Gd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ).

## Список литературы

1. Chorazy S., Podgajny R., Nitek W., Fic T., Gorlich E., Rams M., Sieklucka B. Natural and magnetic optical activity of 2-D chiral cyanido-bridged  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Nb}^{\text{IV}}$  molecular ferrimagnets // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 60. – P. 6731-6733.
2. Isci H., Roy M.W. Electronic absorption and MCD spectra for octacyanometallate complexes  $\text{M}(\text{CN})_8^{n-}$ ,  $\text{M}=\text{Mo}(\text{IV}), \text{W}(\text{IV}), n=4$  and  $\text{Mo}(\text{V}), \text{W}(\text{V}), n=3$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – V. 357. – N. 14. – P. 4065-4072.
3. Nagasundaram N., Roper G., Biscoe J., Chai J.W., Patterson H. H., Blom N., Ludi A. Single-crystal luminescence study of the layered compound potassium dicyanoaurate // *Inorg. Chem.* – 1986. – V. 25. – N. 17. – P. 2947-2951.
4. Ohkoshi S.I., Tokoro H., Matsuda T., Takahashi H., Irie H., Hashimoto K. Coexistence of Ferroelectricity and Ferromagnetism in a Rubidium Manganese Hexacyanoferrate // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 18. – P. 3238-3241.
5. Aratani Y., Oyama K., Suenobu T., Yamada Y., Fukuzumi S. Photocatalytic Hydroxylation of Benzene by Dioxygen to Phenol with a Cyano-Bridged Complex Containing  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Ru}^{\text{II}}$  Incorporated in Mesoporous Silica–Alumina // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 12. – P. 5780-5786.
6. Reguera L., Balmaseda J., Del Castillo L.F., Reguera E. Hydrogen Storage in Porous Cyanometalates: Role of the Exchangeable Alkali Metal // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – N. 14. – P. 5589-5597.
7. Yutaka M., Fumiya N., Jungeun K., Masaki T. Desorption-erasure of the Spin State Transition in Prussian-blue Type Cyanide // *Appl. Phys. Express.* – 2008. – V. 1. – N. 11. – P. 111301.
8. Martinez-Garcia R., Knobel M., Reguera E. Modification of the magnetic properties in molecular magnets based on Prussian blue analogues through adsorbed species // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18. – N. 49. – P. 11243.
9. Hoshino N., Iijima F., Newton G., Yoshida N., Shiga T., Nojiri H., Nakao A., Kumai R., Murakami Y., Oshio H. Three-way switching in a cyanide-bridged  $[\text{CoFe}]$  chain // *Nature chemistry.* – 2012. – V. 4. – N. 11. – P. 921-926.
10. Dhers S., Costes J.-P., Guionneau P., Paulsen C., Vendier L., Sutter J.-P. On the importance of ferromagnetic exchange between transition metals in field-free SMMs:

- examples of ring-shaped hetero-trimetallic  $[(\text{LnNi}_2)\{\text{W}(\text{CN})_8\}]_2$  compounds // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – N. 37. – P. 7875-7878.
11. Chorazy S., Podgajny R., Majcher A.M., Nitek W., Rams M., Suturina E.A., Ungur L., Chibotaru L.F., Sieklucka B. Magnetic anisotropy of  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$  ferromagnet: single crystal and ab initio study // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – N. 13. – P. 2378-2385.
  12. Feng X., Liu J., Harris T. D., Hill S., Long J.R. Slow Magnetic Relaxation Induced by a Large Transverse Zero-Field Splitting in a  $\text{MnIIReIV}(\text{CN})_2$  Single-Chain Magnet // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 17. – P. 7521-7529.
  13. Shiga T., Ōkawa H., Kitagawa S., Ohba M. Stepwise Synthesis and Magnetic Control of Trimetallic Magnets  $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cr}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ;  $\text{H}_2\text{L} = 2,6$ -Di(acetoacetyl)pyridine) with 3-D Pillared-Layer Structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 51. – P. 16426-16427.
  14. Pinkowicz D., Southerland H., Wang X.-Y., Dunbar K.R. Record Antiferromagnetic Coupling for a 3d/4d Cyanide-Bridged Compound // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 28. – P. 9922-9924.
  15. Hatlevik Ø., Buschmann W.E., Zhang J., Manson J.L., Miller J.S. Enhancement of the Magnetic Ordering Temperature and Air Stability of a Mixed Valent Vanadium Hexacyanochromate(III) Magnet to 99 °C (372 K) // *Adv. Mater.* – 1999. – V. 11. – N. 11. – P. 914-918.
  16. Koumoussi E.S., Jeon I.-R., Gao Q., Dechambenoit P., Woodruff D.N., Merzeau P., Buisson L., Jia X., Li D., Volatron F., Mathonière C., Clérac R. Metal-to-Metal Electron Transfer in Co/Fe Prussian Blue Molecular Analogues: The Ultimate Miniaturization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – N. 44. – P. 15461-15464.
  17. Tokoro H., Ohkoshi S.-I. Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs // *Dalton Transactions.* – 2011. – V. 40. – N. 26. – P. 6825-6833.
  18. Chorazy S., Wyczęsany M., Sieklucka B. Lanthanide Photoluminescence in Heterometallic Polycyanidometallate-Based Coordination Networks // *Molecules.* – 2017. – V. 22. – N. 11. – P. 1902.
  19. Tanase S., Reedijk J. Chemistry and magnetism of cyanido-bridged d-f assemblies // *Coord. Chem. Rev.* – 2006. – V. 250. – N. 19-20. – P. 2501-2510.

20. Shorrock C.J., Jong H., Batchelor R.J., Leznoff D.B.  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  as a Supramolecular Building Block for Heterobimetallic Coordination Polymers // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 12. – P. 3917-3924.
21. Fronczek F.R., Schaefer W.P. Linkage isomerism of a bridging cyanide. Crystal structure of pentacyanocobalt(III)- $\mu$ -isocyano-pentaamminecobalt(III) monohydrate // *Inorg. Chem.* – 1974. – V. 13. – N. 3. – P. 727-732.
22. Stier A. Crystal structure of samarium tris(dicyanoaurate(I)) hydrate,  $\text{Sm}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$  // Book Crystal structure of samarium tris(dicyanoaurate(I)) hydrate,  $\text{Sm}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$  // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* -1997. – V. 212. – N. 1. – P. 51.
23. Stier A., Range K.-J. Dicyanometallate, VII Darstellung und Kristallstruktur von Gadolinium-tris-dicyanoaurat (I),  $\text{Gd}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  / Dicyano Metallates, VII Preparation and Crystal Structure of Gadolinium-tris-dicyanoaurate (I),  $\text{Gd}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$  // *Z. Naturforsch. B*– 1996. – V. 51. – N. 5. – P. 698-702.
24. Assefa Z., Kalachnikova K., Haire R.G., Sykora R.E. Hydrothermal synthesis, structural, Raman, and luminescence studies of  $\text{Am}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Nd}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (M=Ag, Au): Bimetallic coordination polymers containing both trans-plutonium and transition metal elements // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – N. 11. – P. 3121-3129.
25. Assefa Z., Haire R.G., Sykora R.E. Hydrothermal syntheses, structural, Raman, and luminescence studies of  $\text{Cm}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Pr}[\text{M}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (M=Ag, Au): 2. Hetero-bimetallic coordination polymers consisting of trans-plutonium and transition metal elements // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – N. 2. – P. 382-391.
26. Tanner P. A., Zhou X., Wong W.-T., Kratzer C., Yersin H. Structure and Spectroscopy of  $\text{Tb}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 27. – P. 13083-13090.
27. Roberts R., Le D., Leznoff D.B, Color-Tunable and White-Light Luminescence in Lanthanide-Dicyanoaurate Coordination Polymers // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56. – N. 14. – P. 7948-7959.
28. Ahern J., Roberts R., Follansbee P., Mclaughlin J., Leznoff D.B., Patterson H. Structure and Emissive Properties of Heterobimetallic Ln-Au Coordination Polymers: Role of Tb and Eu in Non-aurophilic  $[(\text{Bu}_4\text{N})\text{-Bu-n}]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]$  versus

- Aurophilic  $\text{Ln}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/3\text{D}_2\text{O}$  Chains // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. – P. 7571-7579.
29. Ahern J. C., Roberts R.J., Follansbee P., Mclaughlin J., Leznoff D.B., Patterson H.H. Structure and Emissive Properties of Heterobimetallic Ln–Au Coordination Polymers: Role of Tb and Eu in Non-aurophilic  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]$  versus Aurophilic  $\text{Ln}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/3\text{D}_2\text{O}$  Chains // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 14. – P. 7571-7579.
  30. Colis J.C.F., Laroche C., Fernández E.J., López-De-Luzuriaga J.M., Monge M., Laguna A., Tripp C., Patterson H. Tunable Photoluminescence of Closed-Shell Heterobimetallic Au–Ag Dicyanide Layered Systems // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – N. 10. – P. 4317-4323.
  31. Colis J.C.F., Laroche C., Staples R., Herbst-Irmer R., Patterson H. Structural studies of lanthanide ion complexes of pure gold, pure silver and mixed metal (gold-silver) dicyanides // *Dalton Transactions.* – 2005. – V. 10. – N. 4. – P. 675-679.
  32. Lu H., Yson R., Ford J., Tracy H.J., Carrier A.B., Keller A., Mullin J.L., Poissan M.J., Sawan S., Patterson H.H. Tunable energy transfer from d10 heterobimetallic dicyanide(I) donor ions to terbium(III) acceptor ions in luminescent  $\text{Tb}[\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}(\text{CN})_2]_3$  ( $x=0 \rightarrow 1$ ) // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – V. 443. – N. 1. – P. 55-60.
  33. Roberts R., Li X., Lacey T.F., Pan Z., Patterson H., Leznoff D.B. Heterobimetallic lanthanide-gold coordination polymers: Structure and emissive properties of isomorphous  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4\text{Au}(\text{CN})_2]$  1-D chains // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 23. – P. 6992-6997.
  34. Roberts R., Ahern J., Patterson H., Leznoff D.B.  $\text{Ce}/\text{Au}(\text{CN})_2^-$ -Based Coordination Polymers Containing and Lacking Aurophilic Interaction // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2016. – V. 13-14. – N. – P. 2082-2087.
  35. Mekata M. Kagome: The story of the basketweave lattice // *Physics Today.* – 2003. – V. 56. – N. 2. – P. 12-13.
  36. Smith P. A., Crawford C., Beedoe N., Assefa Z., Sykora R.E. Synthesis, Crystal Structures, and Dual Donor Luminescence Sensitization in Novel Terbium Tetracyanoplatinates // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 22. – P. 12230-12241.

37. Maynard B.A., Kalachnikova K., Whitehead K., Assefa Z., Sykora R.E. Intramolecular Energy Transfer in a One-Dimensional Europium Tetracyanoplatinate // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 6. – P. 1895-1897.
38. Maynard B.A., Smith P.A., Ladner L., Jaleel A., Beedoe N., Crawford C., Assefa Z., Sykora R.E. Emission Enhancement through Dual Donor Sensitization: Modulation of Structural and Spectroscopic Properties in a Series of Europium Tetracyanoplatinates // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 14. – P. 6425-6435.
39. Assefa Z., Sykora R.E. Recent Progress in Cyano Complexes of Platinum and Gold as Sensitizers of Lanthanide Emissions // *Comments Inorg. Chem.* – 2012. – V. 33. – N. 5-6. – P. 182-206.
40. Maynard B.A., Smith P.A., Jaleel A., Ladner L., Sykora R.E. Structural Modulation in Lanthanide Tetracyanoplatinates Incorporating Terpyridine: Synthesis and Structures of Four Distinct One-Dimensional Variants // *J. Chem. Crystallogr.* – 2010. – V. 40. – N. 7. – P. 616-623.
41. Maynard B.A., Smith P.A., Sykora R.E. catena-Poly[[[diaqua(nitrato-[kappa]2O,O')(2,2':6',2''-terpyridine-[kappa]3N,N',N'')neodymium(III))-[mu]-cyanido-[kappa]2N:C-[dicyanidoplatinum(II))-[mu]-cyanido-[kappa]2C:N] acetonitrile solvate 2,2':6',2''-terpyridine hemisolvate] // *Acta Crystallogr. E.* – 2009. – V. 65. – N. 9. – P. m1132-m1133.
42. Robinson N.J., Smith P.A., Grant S., Whitehead K., Crawford C., Assefa Z., Sykora R.E. Novel tetracyanoplatinates with the larger Ln<sup>3+</sup> ions: Synthesis, structures, and photoluminescence properties of KLn[Pt(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·8.75H<sub>2</sub>O (Ln=La, Pr, Nd) // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – V. 394. – N. – P. 459-465.
43. Loosli A., Wermuth M., Güdel H.-U., Capelli S., Hauser J., Bürgi H.-B. Crystal Structure and Optical Spectroscopy of Er<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>·21H<sub>2</sub>O and Er<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub>·11.5H<sub>2</sub>O // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 11. – P. 2289-2293.
44. Klement U. Crystal structure of europium tetracyano-palladate(II) 12-hydrate, Eu<sub>2</sub>(Pd(CN)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> // *Book Crystal structure of europium tetracyano-palladate(II) 12-hydrate, Eu<sub>2</sub>(Pd(CN)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> / Editor, 1993. – C. 288.*
45. Klement U. Crystal structure of neodymium tetracyano-palladate(II) 12-hydrate, Nd<sub>2</sub>(Pd(CN)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 1993. – V. 208. – N. 2 – P. 285.

46. Liu J., Knoeppel D.W., Liu S., Meyers E.A., Shore S.G. Cyanide-Bridged Lanthanide(III)–Transition Metal Extended Arrays: Interconversion of One-Dimensional Arrays from Single-Strand (Type A) to Double-Strand (Type B) Structures. Complexes of a New Type of Single-Strand Array (Type C) // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 12. – P. 2842-2850.
47. Du B., Ding E., Meyers E. A., Shore S.G. Improved Syntheses of One-Dimensional Cyanide-Bridged Lanthanide–Transition-Metal Arrays // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – N. 14. – P. 3637-3638.
48. Knoeppel D.W., Liu J., Meyers E.A., Shore S.G. Heterometallic One-Dimensional Arrays Containing Cyanide-Bridged Lanthanide(III) and Transition Metals // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – N. 19. – P. 4828-4837.
49. Knoeppel D.W., Shore S.G. Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and the Tetracyanometalates  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  and  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35. – N. 18. – P. 5328-5334.
50. Stojanovic M., Robinson N.J., Assefa Z., Sykora R.E. Structural analysis and photoluminescence properties of low dimensional lanthanide tetracyanomallates // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 376. – N. 1. – P. 414-421.
51. Figuerola A., Diaz C., El Fallah M.S., Ribas J., Maestro M., Mahia J. Structure and magnetism of the first cyano-bridged hetero-one-dimensional  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$  complexes // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 10.1039/b102739p – N. 13. – P. 1204-1205.
52. Figuerola A., Diaz C., Ribas J., Tangoulis V., Granell J., Lloret F., Mahía J., Maestro M. Synthesis and Characterization of Heterodinuclear  $\text{Ln}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  and  $\text{Ln}^{3+}\text{-Co}^{3+}$  Complexes, Bridged by Cyanide Ligand ( $\text{Ln}^{3+}$  = Lanthanide Ions). Nature of the Magnetic Interaction in the  $\text{Ln}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$  Complexes // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 2. – P. 641-649.
53. Estrader M., Ribas J., Tangoulis V., Solans X., Font-Bardía M., Maestro M., Diaz C. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Studies of One-Dimensional Cyano-Bridged  $\text{Ln}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  Complexes with bpy as a Blocking Ligand // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – N. 20. – P. 8239-8250.
54. Figuerola A., Diaz C., Ribas J., Tangoulis V., Sangregorio C., Gatteschi D., Maestro M., Mahía J. Magnetism of Cyano-Bridged Hetero-One-Dimensional  $\text{Ln}^{3+}\text{-M}^{3+}$  Complexes ( $\text{Ln}^{3+}$  = Sm, Gd, Yb;  $\text{M}^{3+}$  =  $\text{Fe}_{\text{LS}}$ , Co) // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 17. – P. 5274-5281.

55. Figuerola A., Ribas J., Llnell M., Casanova D., Maestro M., Alvarez S., Diaz C. Magnetic Properties of Cyano-Bridged  $\text{Ln}^{3+}\text{-M}^{3+}$  Complexes. Part I: Trinuclear Complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Fe}_{\text{LS}}, \text{Co}$ ) with bpy as Blocking Ligand // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 20. – P. 6939-6948.
56. Figuerola A., Ribas J., Casanova D., Maestro M., Alvarez S., Diaz C. Magnetism of cyano-bridged  $\text{Ln}^{3+}\text{-M}^{3+}$  complexes. Part II: One-dimensional complexes ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Fe or Co}$ ) with bpy as blocking ligand // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 20. – P. 6949-58.
57. Koner R., G.B. Drew M., Figuerola A., Diaz C., Mohanta S. A new cyano-bridged one-dimensional  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$  coordination polymer with o-phenanthroline as the blocking ligand: Synthesis, structure, and magnetic properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 358. – N. 11. – P. 3041-3047.
58. Yu D.-Y., Li L., Zhou H., Yuan A.-H., Li Y.-Z. Cyano-Bridged 4f-3d Assemblies with Achiral Helical Chains: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012. – N. 21. – P. 3394-3397.
59. Figuerola A., Ribas J., Solans X., Font-Bardía M., Maestro M., Diaz C. One Dimensional 3d-4f Heterometallic Compounds: Synthesis, Structure and Magnetic Properties // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006. – N. 9. – P. 1846-1852.
60. Zhao H., Lopez N., Prosvirin A., Chifotides H. T., Dunbar K.R. Lanthanide-3d cyanometalate chains  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{III}}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$ ) with the tridentate ligand 2,4,6-tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (tptz): evidence of ferromagnetic interactions for the  $\text{Sm}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{III}}$  compounds ( $\text{M} = \text{Fe, Cr}$ ) // *Dalton Trans.* – 2007. – V. 41. – N. 8. – P. 878-888.
61. Tanase S., Andruh M., Muller A., Schmidtman M., Mathoniere C., Rombaut G. Construction of 3d-4f heterometallic coordination polymers by simultaneous use of hexacyanometalate building-blocks and exo-bidentate ligands // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 10.1039/B101070K – N. 12. – P. 1084-1085.
62. Zhang Y.-Z., Duan G.-P., Sato O., Gao S. Structures and magnetism of cyano-bridged grid-like two-dimensional 4f-3d arrays // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – N. 26. – P. 2625-2634.
63. Kou H.-Z., Gao S., Li C.-H., Liao D.-Z., Zhou B.-C., Wang R.-J., Li Y. Characterization of a Soluble Molecular Magnet: Unusual Magnetic Behavior of



- Cyano-Bridged Gd(III)–Cr(III) Complexes with One-Dimensional and Nanoscaled Square Structures // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – N. 18. – P. 4756-4762.
64. Sun X. R., Chen Z. D., Wang M. W., Wang B. W., Yan F., Cheung K. K. Cyano-bridged  $\text{Ln}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  Binuclear Complexes  $[\text{Ln}(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot m\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}=\text{La-Nd}$ ,  $x=5$ ,  $y=2$ ,  $m=1$  or  $2$ ,  $n=2$  or  $2.5$ ;  $\text{Ln}=\text{Sm-Dy}$ ,  $\text{Er}$ ,  $x=4$ ,  $y=3$ ,  $m=0$ ,  $n=1.5$  or  $2.0$ ;  $\text{L}=2\text{-pyrrolidinone}$ ): Structure, Magnetism and Spin Density Map // *Chin. J. Chem.* – 2007. – V. 25. – N. 3. – P. 329-336.
  65. Ma B.-Q., Gao S., Su G., Xu Prof. Dr G.-X. Cyano-Bridged 4f–3d Coordination Polymers with a Unique Two-Dimensional Topological Architecture and Unusual Magnetic Behavior // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – N. 2. – P. 434-437.
  66. Dommann A., Vetsch H., Hulliger F., Petter W. Structure of  $\text{ErFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallographica Section C.* – 1990. – V. 46. – N. 11. – P. 1992-1994.
  67. Gramlich V., Petter W., Hulliger F. The space group of the structure of  $\text{ErFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and its analogs  $\text{LnT}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm...Lu}$ ,  $\text{T} = \text{Fe, Cr, Co}$ ) // *Acta Crystallogr.C.* – 1990. – V. 46. – N. 4. – P. 724-726.
  68. Mullica D.F., Hayward P.K., Sappenfield E.L. Neodymium Hexacyanocobaltate(III) Tetrahydrate // *Acta Crystallogr.C.* – 1996. – V. 52. – N. 1. – P. 61-63.
  69. Dommann A., Vetsch H., Hulliger F. Structure of  $\text{LaCr}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr.C.* – 1990. – V. 46. – N. 11. – P. 1994-1996.
  70. Mullica D.F., Perkins H.O., Sappenfield E.L. A structural investigation of monoclinic  $\text{SmCo}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 74. – N. 2. – P. 419-423.
  71. Mullica D.F., Perkins H.O., Sappenfield E.L., Grossie D. A. Synthesis and structural study of samarium hexacyanoferrate (III) tetrahydrate,  $\text{SmFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *J. Solid State Chem.* – 1988. – V. 74. – N. 1. – P. 9-15.
  72. Kajiyama S., Mizuno Y., Okubo M., Kurono R., Nishimura S.-I., Yamada A. Phase Separation of a Hexacyanoferrate-Bridged Coordination Framework under Electrochemical Na-ion Insertion // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 6. – P. 3141-3147.
  73. Mullica D.F., Sappenfield E.L. Structural determination of hexagonal and orthorhombic  $\text{EuKRu}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – V. 258. – N. 1. – P. 101-104.

74. Goubard F., Tabuteau A. Synthesis, Spectroscopic, Thermal, and Structural Characterization of Complex Ferrocyanides  $\text{KLnFe(II)(CN)}_6 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Gd-Ho) // *Struct. Chem.* – 2003. – V. 14. – N. – P. 257-262.
75. Goubard F., Tabuteau A. On the Lanthanide Ferrocyanides  $\text{KLnFe(II)(CN)}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Ln=La–Lu): Characterization and Thermal Evolution // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V. 167. – N. 1. – P. 34-40.
76. A. Kautz J., Cameron Symes R. Polymeric Potassium Diaqua-hexa- $\mu$ -cyano-holmium(III)ruthenium(II) Dihydrate // *Acta Crystallogr.C.* – 2003. – V. 59. – N. – P. 89-91.
77. Mullica D.F., Hayward P.K., Sappenfield E.L. Synthesis, spectroscopic and single-crystal structural investigations of several lanthanide hexacyanoruthenate(II) tetrahydrates // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 244. – N. 2. – P. 273-276.
78. Mullica D.F., Hayward P.K., Sappenfield E.L. Structural analyses of two hexacyanoruthenate(II) complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 253. – N. 1. – P. 97-101.
79. Siegrist T., Besnard C., Svensson C. Crystal structure of  $\text{CsLnFe(CN)}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Ce, Pr, Nd),  $\text{CsCeFe(CN)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{TlTmRu(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *Solid State Sci.* – 2000. – V. 2. – N. 6. – P. 607-614.
80. Mullica D.F., Farmer J.M., Cunningham B. P., Kautz J. A. Synthesis, characterization and structural analyses of three lanthanide cyanide-bridged complexes // *J. Coord. Chem.* – 2000. – V. 49. – N. 3. – P. 239-250.
81. Li G., Akitsu T., Sato O., Einaga Y. Photoinduced Magnetization of the Cyano-Bridged 3d–4f Heterobimetallic Assembly  $\text{Nd(DMF)}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe(CN)}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (DMF = N,N-Dimethylformamide) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – N. 41. – P. 12396-12397.
82. Wen-Tong C., Guo-Cong G.U.O., Li-Zhen C.a.I., Hui-Fen C., Jin-Shun H. Synthesis and Structural Characterization of a Cyano-bridged 1-D Lanthanum(III)-iron(III) Complex  $(\text{La(DMSO)}_5(\text{H}_2\text{O}))(\mu\text{-CN})_2(\text{Fe(CN)}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Chinese J. Struc. Chem.* – 2007. – V. 26. – N. 10. – P. 1239-1242.
83. Yan B., Chen Z. Cyano-Bridged Aqua(N,N-Dimethylacetamide)(cyanoiron)lanthanides from Samarium, Gadolinium, or Holmium Nitrate and Potassium Hexacyanoferrate: Crystal Structures and Magnetochemistry // *Helv. Chim. Acta.* – 2001. – V. 84. – N. 4. – P. 817-829.

84. Ge C., Kou H.-Z., Ni Z.-H., Jiang Y.-B., Zhang L.-F., Cui A.-L., Sato O. Cyano-bridged One-dimensional  $\text{Sm}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$  Molecule-based Magnet with an Ordering Temperature of 3.4 K // *Chem. Lett.* – 2005. – V. 34. – N. 9. – P. 1280-1281.
85. Lazarides T., Davies G. M., Adams H., Sabatini C., Barigelletti F., Barbieri A., Pope S. J. A., Faulkner S., Ward M. D. Ligand-field excited states of hexacyanochromate and hexacyanocobaltate as sensitizers for near-infrared luminescence from Nd(iii) and Yb(iii) in cyanide-bridged d-f assemblies // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2007. – V. 6. – N. 11. – P. 1152-1157.
86. Bing Y., Zhida C. Different Crystal Structures of Novel Cyano-Bridged Complexes: One-Dimensional Chain of  $[\text{Sm}(\text{DMA})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$  and Trinuclear  $\{[\text{Gd}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_2\text{Fe}(\text{CN})_6\}\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // *Chem. Lett.* – 2000. – V. 29. – N. 11. – P. 1244-1245.
87. Akitsu T., Einaga Y. Structures, magnetic properties, and XPS of cyanide-bridged  $\text{Nd}^{\text{III}}/\text{Sm}^{\text{III}}/\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$  complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – V. 359. – N. 5. – P. 1421-1426.
88. Chen W.-T., Wang M.-S., Cai L.-Z., Xu G., Akitsu T., Akita-Tanaka M., Huang J.-S. An effective approach to layered structures of hybrid Prussian blue complexes: Monolayered  $[\text{Sm}(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})_3\text{M}(\text{CN})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and bilayered  $[\text{Sm}(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})_4\text{M}(\text{CN})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M = Fe, Co) // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. – N. 8. – P. 1738-1741
89. Akitsu T., Einaga Y. Structures and XPS studies of several 3d–4f cyano-bridged  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}$  heterometallic complexes // *Polyhedron.* – 2006. – V. 25. – N. 13. – P. 2655-2662.
90. Zhao F.H., Liang S.H., Jing S., Wang Y., Che Y.X., Zheng J.M. Magnetic and ferroelectric properties of a chiral cyano-bridged Pr(III)-Cr(III) complex // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 21. – N. – P. 109-113.
91. Guo Y., Xu G.F., Wang C., Cao T.T., Tang J.K., Liu Z.Q., Ma Y., Yan S.P., Cheng P., Liao D.Z. Cyano-bridged terbium(III)-chromium(III) bimetallic quasi-one-dimensional assembly exhibiting long-range magnetic ordering // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 5. – P. 1624-1629.
92. Li J.R., Chen W.T., Tong M.L., Guo G.C., Tao Y., Yu Q., Song W.C., Bu X.H. Cyano-bridged  $\text{Ln}(\text{III})\text{-Fe-III}$  complexes with alternative monosulfoxides as blocking ligands // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – N. 8. – P. 2780-2792.

93. Zhao Z.Q., Cai L.Z., Chen W.T., Guo G.C., Huang J.S. Syntheses and crystal structures of two cyano-bridged bimetallic complexes  $\text{Ln}(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-CN})_4\text{Fe}(\text{CN})_2$  (Ln = Ce and Eu, DMSO = dimethylsulfoxide) with layered structure // Chinese J. Struc. Chem. – 2008. – V. 27. – N. 6. – P. 753-756.
94. Yan B., Wang H.-D., Chen Z.-D. A novel cyano-bridged one-dimensional chain complex:  $[\text{Gd}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$  (bet=betaine) // Inorg. Chem. Commun. – 2000. – V. 3. – N. 11. – P. 653–657.
95. Yan B., Wang H.-D., Chen Z.-D. Novel one-dimensional cyano-bridged chain complexes  $[\text{Ln}(\text{bet})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$  (Ln = Nd, Pr, Sm, Gd; bet = betaine): Synthesis, crystal structure and magnetochemistry // Polyhedron. – 2001. – V. 20. – N. 7-8. – P. 591-597.
96. Chen W.-T., Wu A.Q., Guo G.-C., Wang M.-S., Cai L.-Z., Huang J.-S. Cyano-Bridged 2D Bimetallic 4f–3d Arrays with Monolayered Stair-Like, Brick-Wall-Like, or Bilayered Topologies – Rational Syntheses and Crystal Structures // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 2010. – N. 18. – P. 2826-2835.
97. Chen W.T., Guo G.C., Wang M.S., Xu G., Cai L.Z., Akitsu T., Akita-Tanaka M., Matsushita A., Huang J.S. Self-assembly and characterization of cyano-bridged bimetallic Ln-Fe and Ln-Co complexes (Ln = La, Pr, Nd and Sm). Nature of the magnetic interactions between the  $\text{Ln}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions // Inorg. Chem. – 2007. – V. 46. – N. 6. – P. 2105-2114.
98. Chorazy S., Wang J., Ohkoshi S.-I. Yellow to greenish-blue colour-tunable photoluminescence and 4f-centered slow magnetic relaxation in a cyanido-bridged  $\text{Dy}^{\text{III}}(4\text{-hydroxypyridine})\text{-Co}^{\text{III}}$  layered material // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – N. 71. – P. 10795-10798.
99. Li G., Yan P., Sato O., Einaga Y. The structure, photo-induced magnetization and correlation of the cyano-bridged two-dimensional hetero-bimetallic compounds // J. Solid State Chem. – 2005. – V. 178. – N. 1. – P. 36-40.
100. Chorazy S., Nakabayashi K., Arczynski M., Pełka R., Ohkoshi S.-I., Sieklucka B. Multifunctionality in Bimetallic  $\text{Ln}^{\text{III}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  (Ln=Gd, Nd) Coordination Helices: Optical Activity, Luminescence, and Magnetic Coupling // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – N. 23. – P. 7144-7159.
101. Przychodzeń P., Pełka R., Lewiński K., Supel J., Rams M., Tomala K., Sieklucka B. Tuning of Magnetic Properties of Polynuclear Lanthanide(III)–Octacyanotungstate(V)

- Systems: Determination of Ligand-Field Parameters and Exchange Interaction // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 21. – P. 8924-8938.
102. Ma S.-L., Ren S., Ma Y., Liao D.-Z., Yan S.-P. A Novel Bimetallic Chain Based on  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  Ions as Building Blocks in Which Containing Many Intriguing Structural Features // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2010. – V. 20. – N. 2. – P. 229-234.
  103. Przychodzen P., Lewinski K., Pelka R., Balanda M., Tomala K., Sieklucka B.  $[\text{Ln}(\text{terpy})]^{3+}$  (Ln = Sm, Gd) entity forms isolated magnetic chains with  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$  // *Dalton Trans.* – 2006. – V. 10. – N. 4. – P. 625-628.
  104. Long J., Chelebaeva E., Larionova J., Guari Y., Ferreira R.a.S., Carlos L.D., Almeida Paz F.A., Trifonov A., Guérin C. Near-Infrared Luminescent and Magnetic Cyano-Bridged Coordination Polymers  $\text{Nd}(\text{phen})_n(\text{DMF})_m[\text{M}(\text{CN})_8]$  (M = Mo, W) // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 20. – P. 9924-9926.
  105. Xu X.-J., Zhou R.-R., Wang J., Li L., Tao J.-Q. Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Two Cyanide-Bridged Bimetallic Magnetic Chains based on Octacyanomolybdate(V) and Lanthanide(III) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2015. – V. 641. – N. 2. – P. 490-494.
  106. Shen H. The synthesis, crystal structure and magnetic properties of a one-dimensional terbium(III)-octacyanidomolybdate(V) assembly // *Acta Crystallogr. C.* – 2014. – V. 70. – N. 12. – P. 1169-1173.
  107. Qian S.-Y., Zhou H., Yuan A.-H., Song Y. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Five Novel Octacyanometallate-Based Lanthanide Complexes with Helical Chains // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 12. – P. 5676-5681.
  108. Qian S.-Y., Zhou H., Zhang Y., Yuan A.-H. Three Octacyanometallate-Based  $\text{Ln}^{\text{III}}-\text{M}^{\text{V}}$  (Ln = La, Ce; M = Mo, W) Bimetallic Assemblies with a One-Dimensional Rope-Ladder Chain Structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636. – N. 15. – P. 2671-2674.
  109. Prins F., Pasca E., DeJongh L.J., Kooijman H., Spek A.L., Tanase S. Long-Range Magnetic Ordering in a  $\text{Tb}^{\text{III}}-\text{Mo}^{\text{V}}$  Cyanido-Bridged Quasi-One-Dimensional Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 32. – P. 6081-6084.
  110. Wang J. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of One-dimensional Lanthanide(III)-Octacyanomolybdate(V) Assemblies with 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-

- phenanthroline as a Blocking Ligand // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2013. – V. 34. – N. 11. – P. 3481-3484.
111. Tanase S., Evangelisti M., De Jongh L.J., Smits J.M.M., De Gelder R. Crystal structure, magnetic and thermal properties of the one-dimensional complex  $[\text{Nd}(\text{pzam})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chim. Acta.* – 2008. – V. 361. – N. 12. – P. 3548-3554.
  112. Hozumi T., Ohkoshi S.-I., Arimoto Y., Seino H., Mizobe Y., Hashimoto K. Cooling-rate Dependent Ferromagnetism in a Two-dimensional Cyano-bridged Sm(III)-W(V) Complex // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – N. 42. – P. 11571-11574.
  113. Tanase S., Ferbinteanu M., Cimpoesu F. Rationalization of the Lanthanide-Ion-Driven Magnetic Properties in a Series of 4f-5d Cyano-Bridged Chains // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – N. 19. – P. 9678-9687.
  114. Chorazy S., Nakabayashi K., Ozaki N., Pelka R., Fic T., Mlynarski J., Sieklucka B., Ohkoshi S.-I. Thermal switching between blue and red luminescence in magnetic chiral cyano-bridged  $\text{Eu}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{V}}$  coordination helices // *RSC Advances.* – 2013. – V. 3. – N. 4. – P. 1065-1068.
  115. Chorazy S., Nakabayashi K., Ohkoshi S.-I., Sieklucka B. Green to Red Luminescence Switchable by Excitation Light in Cyanido-Bridged  $\text{Tb}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{V}}$  Ferromagnet // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – N. 14. – P. 4072-4075.
  116. Ma S.-L., Ren S., Ma Y., Liao D.-Z. Sheet-like of  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Sm}^{\text{III}}$  assembly containing  $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  ions as building blocks // *J. Chem. Sci.* – 2009. – V. 121. – N. 4. – P. 421-427.
  117. Koziel M., Pełka R., Rams M., Nitek W., Sieklucka B. Magnetic Properties versus Network Dimensionality of Cerium(III) Octacyanotungstate(V) Compounds // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 9. – P. 4268-4277.
  118. Zhou H., Yuan A.-H., Qian S.-Y., Song Y., Diao G.-W. Efficient Synthetic Strategy to Construct Three-Dimensional 4f-5d Networks Using Neutral Two-Dimensional Layers As Building Blocks // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 13. – P. 5971-5976.
  119. Zhou H., Diao G.-W., Qian S.-Y., Yang X.-Z., Yuan A.-H., Song Y., Li Y.-Z. Lanthanide-ion-tuned magnetic properties in a series of three-dimensional cyano-bridged  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{W}^{\text{V}}$  assemblies // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 35. – P. 10690-10697.

120. Chorazy S., Arczynski M., Nakabayashi K., Sieklucka B., Ohkoshi S.-I. Visible to Near-Infrared Emission from  $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Bis-oxazoline})\text{-}[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}\text{-Yb}$ ) Magnetic Coordination Polymers Showing Unusual Lanthanide-Dependent Sliding of Cyanido-Bridged Layers // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 10. – P. 4724-4736.
121. Ikeda S., Hozumi T., Hashimoto K., Ohkoshi S.-I. Cyano-bridged gadolinium(III)-tungstate(V) bimetallic assembly with a one-dimensional chain structure // *Dalton Trans.* – 2005. – V. 10.1039/b503426d – N. 12. – P. 2120-2123.
122. Tong Y.-Z., Wang Q.-L., Su C.-Y., Ma Y., Ren S., Xu G.-F., Yang G.-M., Cheng P., Liao D.-Z. Nine cyanide-bridged bimetallic magnetic chains derived from octacyanomolybdate(V) and lanthanide(III) building blocks // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – N. 46. – P. 9906-9915.
123. Chang H., Ren S., Ma S.-L. A Bimetallic Chain Based on  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$  and  $\text{Er}^{3+}$  Ions as Building Blocks: Synthesis and Magnetic Properties // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2011. – V. 21. – N. – P. 640-645.
124. Wang Z.-X., Shen X.-F., Wang J., Zhang P., Li Y.-Z., Nfor E. N., Song Y., Ohkoshi S.-I., Hashimoto K., You X.-Z. A Sodalite-like Framework Based on Octacyanomolybdate and Neodymium with Guest Methanol Molecules and Neodymium Octahydrate Ions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – N. 20. – P. 3287-3291.
125. Chelebaeva E., Larionova J., Guari Y., Ferreira R.a.S., Carlos L.D., Paz F.a.A., Trifonov A., Guérin C. Luminescent and Magnetic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing 4d-4f Ions: Toward Multifunctional Materials // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 13. – P. 5983-5995.
126. Chelebaeva E., Larionova J., Guari Y., Sá Ferreira R.A., Carlos L.D., Almeida Paz F.A., Trifonov A., Guérin C. A Luminescent and Magnetic Cyano-Bridged  $\text{Tb}^{3+}\text{-Mo}^{5+}$  Coordination Polymer: toward Multifunctional Materials // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 3. – P. 775-777.
127. Chelebaeva E., Long J., Larionova J., Ferreira R.a.S., Carlos L.D., Almeida Paz F.A., Gomes J.B.R., Trifonov A., Guérin C., Guari Y. Bifunctional Mixed-Lanthanide Cyano-Bridged Coordination Polymers  $\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_5[\text{W}(\text{CN})_8]$  ( $\text{Ln/Ln}' = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ) // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 16. – P. 9005-9016.

128. Chelebaeva E.N., Trifonov A.A., Larionova J.E., Guari Y., Sa Fereira R.A., Carlos L.D., Almeida Paz F.A., Guérin C. Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties of the coordination polymer  $\{[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5][\text{Mo}(\text{CN})_8]\}_\infty$  containing bridging cyanide ligands // *Russ. Chem. Bull.* – 2010. – V. 59. – N. 2. – P. 476-479.
129. Efremova O.A., Gayfulin Y.M., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Smolentsev A.I., Fedorov V.E. The influence of organic agents on the resultant crystal structure in the reactions of the  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  tetrahedral cluster anion with  $\text{Nd}^{3+}$  cations // *Polyhedron.* – 2012. – V. 31. – N. 1. – P. 515-523.
130. Efremova O.A., Mironov Y.V., Kuratieva N.V., Fedorov V.E. Two types of coordination polymers based on cluster anions  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se) and cations of rare-earth metals  $\text{Ln}^{3+}$ : Syntheses and crystal structures // *Polyhedron.* – 2011. – V. 30. – N. 8. – P. 1404-1411.
131. Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Федоров В.Е. Кристаллическая структура теллурицианидного кластерного комплекса  $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}] \times 5\text{H}_2\text{O}$  // *Журн. структ. химии.* – 1999. – Т. 40. – №. 2. – С. 376-380.
132. Lang E.S., Abram U., Strähle J. Synthese und Struktur von  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{TeBr}_2)_4\text{Br}_8$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2004. – V. 622. – N. 2. – P. 251-253.
133. Колбин Н.И., Овчинников К.В. // *Журн. неорган. химии.* – 1968. – Т. 13. – С. 1190.
134. CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015) // *Book CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015) / Editor.*
135. Sheldrick G. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. C.* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3-8.
136. Миронов Ю.В., Ефремова О.А., Федоров В.Е., Эклер О., Симон А., Висент К., Люсар Р. Новые координационные цианомостииковые полимеры на основе четырехъядерных халькоцианидных кластеров рения и аммиачных комплексов меди (II) // *Изв. АН, сер. Хим.* – 2003. – Т. 8. – N. 8 – С. 1610-1613.
137. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. Design of Cyano-Bridged Coordination Polymers Based on Tetrahedral Rhenium Cluster Cyanide Complexes and 3d Transition Metals // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006. – N. 13. – P. 2533-2549.
138. Ефремова О.А. Соединения на основе халькоцианидных кластерных анионов рения  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов никеля, меди,



- цинка и РЗЭ: Дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.01 – 2007. – С. 83.
139. Litvinova Y.M., Kuratieva N.V., Gayfulin Y.M., Logvinenko V.A, Andreeva A.Y., Korotaev E.V., Mironov Y.V. Compounds based on cluster anion  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  cations ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) and 4,4'-bipyridine: Synthesis, structure and properties // *Polyhedron*. – 2015. – V. 102. – P. 27-31.
  140. Литвинова Ю.М., Гайфулин Я.М., Самсоненко Д.Г., Миронов Ю.В. Строение ионного кластерного комплекса  $[\{\text{Er}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  // *Изв. АН, сер. Хим.* – 2016. – Т. 10. – №. 10. – С. 2355-2357.
  141. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G., Piryazev D.A., Mironov Y.V. Temperature-controlled formation of oligomeric and polymeric compounds based on  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  cluster anions and  $\text{Tm}^{3+}/1,10\text{-phen}$  complex cations // *J. Mol. Struct.* – 2015. – V. 1107. – P. 109 – 115.
  142. Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R. Coordination Polymers. Design, Analysis and Application// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 27. – P. 4890-4891.
  143. Гайфулин Я.М., Куратьева Н.В., Литвинова Ю.М., Миронов Ю.В. Синтез и строение 1D координационных полимеров на основе кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  и катионных комплексов  $\text{Ln}^{3+}/\text{phen}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) // *Коорд. химия.* – 2016. – Т. 42. – №. 7. – С. 387 – 392.
  144. Литвинова Ю. М., Куратьева Н. В., Гайфулин Я. М., Миронов Ю. В. Синтез и строение цепочечного координационного полимера  $\{[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Nd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-OH})_2][\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]\} \cdot \text{phen} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  // *Журн. структ. химии.* – 2018. – Т. 59. – №. 2. – С. 442 – 445.
  145. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Bogomyakov A.S., Samsonenko D.G., Mironov Y.V. Synthesis, Structure and Magnetism of Coordination Polymers Based on  $[\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]^{4-}$  Cluster Anions and  $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ln}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ) Dimeric Fragments // *J. Cluster Sci.* – 2017. – V. 28. – N. 6. – P. 3103-3114.
  146. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G., Bogomyakov A.S., Shon W.H., Kim S.-J., Rhyee J.-S., Mironov Y.V. Ladder coordination polymers built from  $[\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}\}]^{4-}$  cluster anions ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) and  $[\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2]^{4+}$  dimeric cationic fragments // *Polyhedron*. – 2016. – V. 115. – N. – P. 174-179.

147. Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пэк У.Х. Неорганические координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов // Журн. структ. химии. – 2002. – Т. 43. – №. 4. – С. 721-736.
148. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A., Efremova O.A., Fedorov V.E., Hegetschweiler K. Rhenium–Chalcogenide–Cyano Clusters, Cu<sup>2+</sup> Ions, and 1,2,3,4-Tetraaminobutane as Molecular Building Blocks for Chiral Coordination Polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 10. – P. 1297-1300.
149. Bunzli J.C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34. – N. 12. – P. 1048-1077.
150. Chilton Nicholas F., Anderson Russell P., Turner Lincoln D., Soncini A., Murray Keith S. PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange coupled polynuclear d- and f-block complexes // *J. Comput. Chem.* – 2013. – V. 34. – N. 13. – P. 1164-1175.

**Основные кристаллографические характеристики полученных соединений  
и детали рентгеноструктурных экспериментов**

Соединение	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{34}H_{54}Gd_2N_{26}O_{22}Re_8Te_8$	$C_{17}H_{27}N_{13}O_{11}Re_4TbTe_4$	$C_{17}H_{27}DyN_{13}O_{11}Re_4Te_4$
Молекулярная масса	4003.93	2003.64	2007.22
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	12.2491(5)	12.2427(3)	12.2391(3)
$b(\text{Å})$	14.0721(6)	12.9458(3)	12.9471(3)
$c(\text{Å})$	23.076(1)	14.0596(3)	14.0531(3)
$\alpha(^{\circ})$	96.531(1)	108.437(1)	108.443(1)
$\beta(^{\circ})$	94.462(1)	105.367(1)	105.377(1)
$\gamma(^{\circ})$	105.390(1)	105.131(1)	105.118(1)
$V(\text{Å}^3)$	3785.8(3)	1887.99(8)	1886.70(8)
$Z$	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	3.512	3.525	3.533
Размер кристалла	0.31×0.10×0.05	0.14×0.14×0.08	0.30×0.16×0.14
$F(000)$	3520	1762	1764
$\mu(\text{мм}^{-1})$	17.556	17.719	17.837
диапазон ( $^{\circ}$ )	0.89-32.69	1.65-28.41	1.79-28.42
Измерено отражений	44297	18521	17601
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	26696	9449	9416
Независимых отражений	23032	9030	8730
$R_{\text{int}}$	0.0290	0.0212	0.0208
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0377/0.0931	0.0179/0.0399	0.0214/0.0464
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0446/0.0962	0.0194/0.0403	0.0242/0.0472
Добротность по $F^2$	1.039	1.156	1.073

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	V	VI	VII
Эмпирическая формула	$C_{34}H_{54}Er_2N_{26}O_{22}Re_8Te_8$	$C_{60}H_{68}Er_2N_{20}O_{19}Re_4Te_4$	$C_{124}H_{140}N_{50}O_{38}Re_{12}Te_{12}Tm_4$
Молекулярная масса	4023.95	2963.06	7380.17
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	12.2125(3)	13.0492(2)	16.3448(4)
$b(\text{Å})$	14.0181(3)	17.8850(2)	23.3214(6)
$c(\text{Å})$	23.0100(5)	18.3234(2)	28.3825(7)
$\alpha(^{\circ})$	96.651(1)	82.8018(8)	69.334(1)
$\beta(^{\circ})$	94.302(1)	69.4478(9)	77.996(1)
$\gamma(^{\circ})$	105.299(1)	83.7109(10)	70.527(1)
$V(\text{Å}^3)$	3751.1(2)	3962.76(8)	9493.6(4)
$Z$	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	3.563	2.446	2.582
Размер кристалла	0.24×0.18×0.08	0.5×0.35×0.30	0.06 × 0.05 × 0.02
$F(000)$	3536	2728	6676
$\mu(\text{мм}^{-1})$	18.188	9.699	11.343
$\theta$ диапазон ( $^{\circ}$ )	0.90-30.63	3.303-29.524	0.973–27.485
Измерено отражений	39045	38466	111566
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	22765	17179	35408
Независимых отражений	18040	18450	42815
$R_{\text{int}}$	0.0307	0.0290	0.0422
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0335/0.0733	0.0242/0.0560	0.0425/0.1223
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0463/0.0774	0.0275/0.0569	0.0620/0.1598
Добротность по $F^2$	1.028	1.102	1.155

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	VIII	IX	X
Эмпирическая формула	$C_{66}H_{38}La_1N_{21}O_6Re_4Te_4$	$C_{36}H_{34}N_{16}O_9Pr_{1.33}Re_4Te_4$	$C_{60}H_{54}N_{20}O_{11}Re_4Sm_{1.33}Te_4$
Молекулярная масса	2615.28	2277.87	2686.90
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$
$a(\text{Å})$	13.322(3)	13.35391(18)	18.2450(5)
$b(\text{Å})$	15.977(3)	14.39153(15)	30.1301(4)
$c(\text{Å})$	18.576(4)	14.9310(2)	13.3934(2)
$\alpha(^{\circ})$	71.34(3)	80.1493(10)	90
$\beta(^{\circ})$	85.56(3)	72.4966(12)	99.314(2)
$\gamma(^{\circ})$	88.27(3)	76.8261(10)	90
$V(\text{Å}^3)$	3734.8(13)	2648.31(6)	7265.6(3)
$Z$	2	2	4
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	2.326	2.857	2.456
Размер кристалла	$0.18 \times 0.05 \times 0.02$	$0.12 \times 0.08 \times 0.08$	$0.22 \times 0.10 \times 0.07$
$F(000)$	2388	2041	4931
$\mu(\text{мм}^{-1})$	8.613	12.532	9.343
$\theta$ диапазон ( $^{\circ}$ )	1.86–27.59	3.62–29.28	3.80–28.69
Измерено отражений	33283	24144	16080
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	13682	11026	6186
Независимых отражений	17203	12443	7296
$R_{\text{int}}$	0.0301	0.0221	0.0240
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0524/ 0.0926	0.0321/0.0529	0.0291/0.0752
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0359/ 0.0878	0.0255/0.0510	0.0374/0.0796
Добротность по $F^2$	1.061	1.057	1.032

Приложение 1(продолжение)

Соединение	XI	XII	XIII
Эмпирическая формула	$C_{72}H_{53}Eu_1N_{22}O_6Re_4Te_4$	$C_{72}H_{40}Gd_1N_{22}O_{2.50}Re_4Te_4$	$C_{51.96}H_{42.64}Tb_{1.33}N_{18.66}O_8$ $Re_4Te_4$
Молекулярная масса	2729.52	2665.71	2375.23
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P21/c$	$C2/c$	$P21/c$
$a(\text{Å})$	18.3549(4)	18.147(1)	18.4035(13)
$b(\text{Å})$	29.9646(5)	30.245(2)	29.905(2)
$c(\text{Å})$	13.3847(2)	13.455(2)	13.3628(7)
$\alpha(^{\circ})$	90	90.00	90
$\beta(^{\circ})$	99.7372(16)	97.858(2)	99.574(2)
$\gamma(^{\circ})$	90	90.00	90
$V(\text{Å}^3)$	7255.5(2)	7315.4(13)	7251.8(8)
$Z$	4	4	4
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	2.499	2.420	2.176
Размер кристалла	$0.22 \times 0.10 \times 0.07$	$0.40 \times 0.03 \times 0.02$	
$F(000)$	5032	4872	4210
$\mu(\text{мм}^{-1})$	9.148	9.115	9.279
$\theta$ диапазон ( $^{\circ}$ )	3.249–29.590	1.32–28.31	1.69–26.37
Измерено отражений	33360	34411	60670
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	10215	7317	11914
Независимых отражений	14649	9050	14827
$R_{\text{int}}$	0.0288	0.0450	0.0325
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0527/0.0687	0.0515/ 0.0905	0.0518/0.1205
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0317/0.0627	0.0333/ 0.0812	0.0705/0.1284
Добротность по $F^2$	0.973	1.080	1.077

## Приложение 1(продолжение)

Соединение	XIV	XV	XVI
Эмпирическая формула	$C_{48}Dy_{1.33}H_{40}N_{18}O_8Re_4Te_4$	$C_{54}H_{46}Ho_{1.33}N_{16}O_9Re_4Te_4$	$C_{36}H_{35.75}N_{16}O_{9.88}Re_4Te_4Yb$
Молекулярная масса	2481.80	2538.17	2278.80
Сингония	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P21/c$	$P21/c$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	18.3989(6)	18.3382(6)	13.0788(6)
$b(\text{Å})$	29.9020(9)	29.9034(8)	13.8259(7)
$c(\text{Å})$	13.3619(3)	13.3184(4)	16.1336(8)
$\alpha(^{\circ})$	90	90	73.5436(19)
$\beta(^{\circ})$	99.4720(10)	98.935(3)	77.3377(19)
$\gamma(^{\circ})$	90	90	77.158(2)
$V(\text{Å}^3)$	7251.0(4)	7214.9(4)	2689.5(2)
$Z$	4	4	2
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	0.476	2.337	2.814
Размер кристалла		$0.35 \times 0.03 \times 0.01$	$0.15 \times 0.1 \times 0.08$
$F(000)$	860	4605	2042.0
$\mu(\text{мм}^{-1})$	3.074	9.774	12.880
θдиапазон ( $^{\circ}$ )	1.88-27.61	3.72-28.99	7.06 -73.28
Измерено отражений	31537	46530	41014
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	6619	10502	20009
Независимых отражений	8366	20211	22494
$R_{\text{int}}$	0.0257	0.0733	0.0314
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.1215/0.2708	0.0671/0.1290	0.0312/0.0736
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0983/0.2501	0.1473/0.1594	0.0373/0.0760
Добротность по $F^2$	1.061	0.991	1.050

Соединение	XVII	XVIII	XIX
Эмпирическая формула	$C_{54}H_{45}N_{19}Nd_2O_{9.50}Re_4$ $S_4$	$C_{36}H_{28.5}Gd_2N_{16}O_{7.25}Re_4S_{3.36}Te_{0.64}$	$C_{36}H_{30}Gd_2N_{16}O_8Re_4Se_4$
Молекулярная масса	2273.61	2050.12	2189.90
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	12.8818(5)	11.31670(10)	11.37436(16)
$b(\text{Å})$	14.1219(5)	12.8839(2)	12.90641(19)
$c(\text{Å})$	22.0347(9)	18.4264(3)	18.5732(2)
$\alpha(^{\circ})$	98.168(2)	72.8122(14)	73.3832(12)
$\beta(^{\circ})$	93.518(2)	73.5823(14)	73.2695(12)
$\gamma(^{\circ})$	95.734(2)	88.0328(13)	88.1106(12)
$V(\text{Å}^3)$	3936.3(3)	2458.45(7)	2498.50(6)
$Z$	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	1.918	2	2.911
Размер кристалла	$0.22 \times 0.12 \times 0.10$	$0.28 \times 0.05 \times 0.04$	$0.30 \times 0.18 \times 0.14$
$F(000)$	2124	1859	1972
$\mu(\text{мм}^{-1})$	7.584	13.046	15.245
θдиапазон ( $^{\circ}$ )	2.29-26.51	3.312-28.795	3.54-29.24
Измерено отражений	27614	20610	21248
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	10903	8875	9498
Независимых отражений	15682	10502	10201
$R_{\text{int}}$	0.0465	0.035	0.0224
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0707/0.1838	0.0335/0.0700	0.0959/0.0362
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.1099/0.1998	0.0450/0.0743	0.0976/0.0392
Добротность по $F^2$	1.090	1.011	1.129



## Приложение 1 (продолжение)

Соединение	XX	XXI	XXII
Эмпирическая формула	$C_{36}H_{16}N_{16}O_8Re_4Se_4Tm_2$	$C_{36}H_{30}Gd_2N_{16}O_8Re_4Te_4$	$C_{36}H_{30}Dy_2N_{16}O_8Re_4Te_4$
Молекулярная масса	2199.15	2384.46	2394.96
Сингония	триклинная	триклинная	триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a(\text{Å})$	11.3329(2)	11.49443(15)	11.4745(4)
$b(\text{Å})$	12.8350(2)	13.0001(2)	12.9653(3)
$c(\text{Å})$	18.5253(3)	18.5567(3)	18.5207(7)
$\alpha(^{\circ})$	73.677(2)	73.7634(16)	73.853(3)
$\beta(^{\circ})$	73.1950(10)	73.8401(14)	73.883(3)
$\gamma(^{\circ})$	88.8900(10)	88.3639(13)	88.787(2)
$V(\text{Å}^3)$	2469.97(7)	2553.47(7)	2537.92
$Z$	2	2	2
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	2.957	3.101	3.134
Размер кристалла	0.30x0.20x0.10	0.08x0.04x0.02	0.22x0.06x0.03
$F(000)$	1964	2116	2124
$\mu(\text{мм}^{-1})$	16.327	14.306	14.72
$\theta$ диапазон ( $^{\circ}$ )	3.35-29.68	3.249-29.590	3.5-29.3
Измерено отражений	22044	21844	21877
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	10217	9577	10522
Независимых отражений	11544	11931	11872
$R_{\text{int}}$	0.0267	0.039	0.032
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0267/0.0572	0.0352/0.0628	0.0298/0.0690
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0328/0.0590	0.0523/0.0675	0.0359/0.0724
Добротность по $F^2$	1.033	0.972	1.06

Приложение 1 (продолжение)

Соединение	XXIII	XXIV	XXV
Эмпирическая формула	$C_{36}H_{30}Ho_2N_{16}O_8Re_4Te_4$	$C_{36}Er_2H_{30}N_{16}O_8Re_4Te_4$	$C_{24}H_{15}KN_{14}O_{3.50}Re_4Te_4Tm$
Молекулярная масса	2399.82	2404.48	2018.73
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$I2/a$
$a(\text{Å})$	11.4321(4)	11.43645(12)	20.5054(4)
$b(\text{Å})$	12.9556(3)	12.9582(2)	15.2022(2)
$c(\text{Å})$	18.4682(8)	18.4815(3)	26.0843(5)
$\alpha(^{\circ})$	73.868(3)	73.9564(13)	90.00
$\beta(^{\circ})$	73.937(3)	73.8999(11)	105.861(2)
$\gamma(^{\circ})$	88.677(2)	88.7567(10)	90.00
$V(\text{Å}^3)$	2520.74(16)	2524.49(6)	7821.6(2)
$Z$	2	2	8
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	3.162	3.163	3.429
Размер кристалла	0.20x0.04x0.04	0.21x0.08x0.03	0.50 × 0.16 × 0.05
$F(000)$	2128	2132	7048
$\mu(\text{мм}^{-1})$	15.00	15.17	17.660
$\theta$ диапазон ( $^{\circ}$ )	3.8-28.8	3.7-30.5	3.34–26.37
Измерено отражений	19693	47108	19026
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	8211	12674	6956
Независимых отражений	9522	14109	7966
$R_{\text{int}}$	0.034	0.029	0.0302
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0297/0.0552	0.0231/0.0489	0.0359/0.0838
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0396/0.0587	0.0286/0.0507	0.0445/0.0880
Добротность по $F^2$	1.061	1.07	1.038

Соединение	XXVI
Эмпирическая формула	$C_{36}Gd_{1.33}H_{(14+n)}N_{14}O_{(7+n)}Re_4Te_4$
Молекулярная масса	2011.97
Сингония	тригональная
Пространственная группа	R-3
$a(\text{Å})$	29.3377(4)
$b(\text{Å})$	29.3377(4)
$c(\text{Å})$	28.7920(4)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90
$\gamma(^{\circ})$	120
$V(\text{Å}^3)$	21461.2(5)
$Z$	18
$\rho_{\text{выч}}(\text{г/см}^3)$	2.802
Размер кристалла	
$F(000)$	15644
$\mu(\text{мм}^{-1})$	14.157
$\theta$ диапазон ( $^{\circ}$ )	3.50-28.88
Измерено отражений	19155
Отражений с $F(\text{набл.}) \geq 4\sigma(F)$	8853
Независимых отражений	10189
$R_{\text{int}}$	0.0193
$R_1/wR_2(I > 2\sigma(I))$	0.0307/0.0738
$R_1/wR_2(\text{все данные})$	0.0391/0.0771
Добротность по $F^2$	1.041

**Значения избранных длин связей и в кристаллических структурах  
полученных соединений**

Соединение	d, Å			
	Re-Re	Re-Q	Ln-N	Ln-O
I	2.8538(3)–2.8762(3)	2.6300(4)–2.6521(4)	2.486(5)–2.521(5)	2.348(4)–2.430(4)
II	2.8582(2)–2.8750(2)	2.6312(3)–2.6475(3)	2.452(3)–2.541(4)	2.340(7)–2.417(6)
III	2.8582(2)–2.8751(3)	2.6318(3)–2.6474(3)	2.456(4)–2.539(4)	2.339(8)–2.418(7)
V	2.8535(3)–2.8765(3)	2.6290(4)–2.6518(4)	2.440(5)–2.478(4)	2.295(4)–2.374(4)
VI	2.8639(3)–2.8886(3)	2.6237(4)–2.6424(3)	2.489(4)–2.612(4)	2.328(4)–2.385(4)
VII	2.8494(3)–2.8854(3)	2.6162(4)–2.6556(4)	2.389(5)–2.533(5)	2.267(4)–2.379(4)
VIII	2.864(1)–2.877(1)	2.618(1)–2.647(1)	2.561(9)–2.800(9)	2.509(7)–2.552(7)
IX	2.8586(3)–2.8757(3)	2.6247(4)–2.6487(4)	2.590(4)–2.756(4)	2.461(3)–2.870(14)
X	2.8514(3)–2.8837(5)	2.6247(4)–2.6437(4)	2.478(5)–2.592(5)	2.410(4)
XI	2.8479(4)–2.8781(3)	2.6241(5)–2.6424(5)	2.491(5)–2.586(5)	2.392(4)–2.400(4)
XII	2.8598(4)–2.8987(6)	2.6290(6)–2.6468(5)	2.563(7)–2.568(6)	2.377(5)
XIII	2.8519(6)–2.8814(6)	2.6401(10)–2.6455(9)	2.438(9)–2.559(10)	2.361(8)–2.380(8)
XIV	2.643(2)–2.885(2)	2.6275(5)–2.648(2)	2.436(18)–2.543(17)	2.375(14)

Соединение	d, Å			
	Re-Re	Re-Q	Ln-N	Ln-O
XV	2.8537(8)-2.8792(7)	2.6236(9)-2.6496(11)	2.428(10)-2.551(10)	2.332(9)-2.54(5)
XVI	2.8510(3)-2.8770(3)	2.6325(3)-2.6481(3)	2.392(3)-2.462(3)	2.281(3)-2.340(3)
XVII	2.7538(8)-2.7706(8)	2.379(4)-2.450(3)	2.596(12)-3.7958(11)	2.303(10)-2.521(11)
XVIII	2.7554(4)-2.7755(4)	2.393(2)-2.5065(12)	2.57(6)-2.575(6)	2.282(5)-2.443(4)
XIX	2.7857(4)-2.8131(4)	2.46299(7)-2.4926(8)	2.532(6)-2.59(7)	2.287(5)-2.452(6)
XX	2.7876(3)-2.8141(3)	2.4602(5)-2.4909(5)	2.468(5)-2.521(4)	2.234(3)-2.398(4)
XXI	2.853(4)-2.88(4)	2.6092(6)-2.6427(5)	2.553(6)-2.588(7)	2.284(5)-2.455(5)
XII	2.8522(3)-2.8821(3)	2.6601(5)-2.6431(5)	2.528(6)-2.561(5)	2.253(4)-2.434(5)
XIII	2.8523(4)-2.8811(4)	2.6043(6)-2.6435(6)	2.494(6)-2.552(6)	2.246(4)-2.4121(6)
XIV	2.8547(2)-2.8849(2)	2.6072(3)-2.6446(3)	2.501(4)-2.556(4)	2.244(3)-2.399(3)
XV	2.8488(5)-2.8700(5)	2.6249(8)-2.6391(8)	2.377(8)-2.470(10)	2.277(11)-2.50(2)
XVI	2.8613(5)-2.8743(5)	2.6251(8)-2.6420(7)	2.480(8)-2.570(8)	2.343(8)-2.408(6)