

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

БОНДАРЕНКО Михаил Александрович

**ПОДЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ
Cu(II) И Zn(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор РАН
Адонин Сергей Александрович

Новосибирск – 2023

Оглавление

Список используемых сокращений	4
Введение.....	5
1. Литературный обзор	11
1.1 Галогенная связь	11
1.1.1 История появления	11
1.1.2 Определение галогенной связи.....	15
1.1.3 Применение галогенной связи.....	17
Пористые материалы	17
Органический катализ.....	18
Оптические системы	19
1.2 Карбоксилатные комплексы	21
1.2.1 Карбоксилатные комплексы Cu(II)	22
Моноядерные	22
Биядерные	26
Полиядерные.....	30
1.2.2 Карбоксилатные комплексы Zn(II).....	34
Моноядерные	34
Биядерные	37
Полиядерные.....	41
2. Экспериментальная часть.....	46
2.1 Приборы и материалы.....	46
2.2 Синтез иодбензоатов Cu(II)	47
2.3 Синтез диiodсалицилатов Cu(II)	50
2.4 Синтез пентаiodбензоатов Cu(II)	55
2.5 Синтез иодбензоатов Zn(II)	56
2.6 Синтез диiodсалицилатов Zn(II).....	57
2.7 Синтез пентаiodбензоатов Zn(II).....	58
3. Обсуждение результатов	60
3.1 Иодбензоаты Cu(II).....	60
3.2 Диiodсалицилаты Cu(II)	65
3.3 Пентаiodбензоаты Cu(II)	84
3.4 Иодбензоаты Zn(II).....	89
3.5 Диiodсалицилаты Zn(II)	92
3.6 Пентаiodбензоаты Zn(II)	97
Заключение	100

Основные результаты и выводы	101
Список литературы	102
Приложение	138

Список используемых сокращений

ГС – галогенная связь

ВС – водородная связь

КЧ – координационное число

CSD – Кембриджская база структурных данных

ИЮПАК – международный союз теоретической и прикладной химии

MOF/МОКП – металл-органический координационный полимер

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭА – элементный анализ

QY – квантовый выход

QTAIM – квантовая теория атомов в молекулах

DFT – теория функционала плотности

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

НІВА – 2-иодбензойная кислота

Н₂DISA – 3,5-дииодсалициловая кислота

НPIBA – пентаиодбензойная кислота

DMF/ДМФА – диметилформамид

Py – пиридин

2-MePy – 2-метилпиридин

3-MePy – 3-метилпиридин

4-MePy – 4-метилпиридин

4-EtPy – 4-этилпиридин

3,4-MePy – 3,4-диметилпиридин

3,5-MePy – 3,5-диметилпиридин

2,6-MePy – 2,6-диметилпиридин

2,4,6-MePy – 2,4,6-триметилпиридин

3-BrPy – 3-бромпиридин

3-ClPy – 3-хлорпиридин

Введение

Актуальность работы

Карбоксилатные комплексы можно считать классическими объектами координационной химии. История их изучения насчитывает многие десятилетия; соединения этого класса отличаются необычайным структурным разнообразием. Строение зависит от природы металлоцентра и используемых лигандов, противоионов, соотношения реагентов, а также условий синтеза: температура реакции, растворители, значения pH и т.д. [1–7]. Вопросы взаимосвязи природы лиганда и физико-химических свойств комплексов становятся тем более актуальными в связи с возрастающей ролью карбоксилатных систем в процессах моделирования биоактивных молекул, катализа и других перспективных областей молекулярного материаловедения. Комплексы редкоземельных элементов обладают отличными люминесцентными свойствами [8–11], в то время как d-элементы, например Zn или Cu, могут применяться в катализе, медицине и обладать выраженными магнитными свойствами [12–15]. Использование поликарбоновых кислот может приводить к формированию металл-органических координационных полимеров разной размерности, возможные применения которых являются отдельной интересной темой [16–22].

Как и иные соединения, комплексы металлов способны претерпевать процессы самосборки в супрамолекулярные ассоциаты, выступая, таким образом, в роли строительных блоков [23, 24], причем как в твердом теле (в процессе образования кристаллических фаз), так и в растворах. С этой точки зрения особый интерес представляют соединения, содержащие ароматические анионы карбоновых кислот и нейтральные N-донорные лиганды; так как их введение часто приводит к формированию сложной надмолекулярной архитектуры в твердой фазе за счёт так называемых стэкинг-взаимодействий между π -системами ароматических фрагментов [25–28]. Большое количество известных карбоновых кислот, полифункциональных соединений, содержащих карбоксилатные группы, а также относительная простота модификаций уже исследованных молекул ещё больше расширяют ряд представителей этого класса соединений.

Как правило, доминирующую роль в процессах самосборки играют водородная связь (ВС) и π -стэкинг. Однако существуют и иные, изученные в меньшей степени типы нековалентных взаимодействий. Среди них можно особо выделить галогенную связь (ГС) [29], возникающую в случаях, когда атом галогена, присутствующий в строительном блоке, играет необычную для него роль электрофила (см. литературный обзор). Изучению ГС посвящено множество современных работ [28–39], более того, показано, что этот тип нековалентных контактов способен оказывать существенное влияние не только на строение супрамолекулярных

ассоциатов, но и на физико-химические свойства, в том числе люминесцентные, магнитные и др. [42–49].

Исходя из самой природы ГС, можно предположить, что иодсодержащие ароматические карбоксилаты представляют собой подходящие строительные блоки в силу акцепторной природы карбоксилатной группы, которая способна обеспечить «стягивание» электронной плотности и образование на атомах иода выраженной σ -дырки. Немаловажно, что многие из соответствующих кислот являются коммерчески доступными или могут быть синтезированы с использованием сравнительно простых методов. Однако анализ литературы показывает, что несмотря на то, что структуры многих подобных комплексов ранее были описаны, данные об использовании галогензамещённых карбоновых кислот именно как строительных блоков для получения систем с галогенной связью очень скудны. Вместе с тем в тех случаях, когда такие системы все же рассматриваются именно в этом контексте, часто оказывается, что ГС существенно влияет на релевантные физико-химические свойства [50–54].

Таким образом, можно утверждать, что получение комплексов, в том числе гетеролигандных, с анионами иодзамещённых карбоновых кислот, изучение их строения и свойств является задачей, актуальной в контексте современных трендов фундаментальной координационной химии.

Степень разработанности темы работы

Химия карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II) изучается уже на протяжении долгого времени, однако систематических исследований комплексов на основе иодзамещённых ароматических карбоновых кислот в качестве строительных блоков для систем с галогенной связью не проводилось. Имеются работы, направленные на получение координационных и/или супрамолекулярных полимеров различных металлов, однако лишь с узким кругом как иодзамещённых, так и N-донорных лигандов [55–60]. Выделить можно работу [61], в которой авторы исследовали влияние заместителей бензойной кислоты и дополнительных N-донорных лигандов на структуру образующихся комплексов, проводя сравнение с разными металлами, в том числе Zn и Cu. Однако, если говорить о иодзамещённых кислотах, то, опубликовано порядка 10 структур с 3d переходными металлами и 2-иодбензоатом [62–64], а данные о каких-либо комплексах с анионами пентаиодбензойной и диiodсалициловой кислот отсутствуют в принципе.

Соединения меди и цинка были выбраны по двум причинам. Во-первых, это хорошая изученность их координационной химии как таковой, т.е. богатый материал сравнения. Во-вторых, это наличие практически интересных свойств, среди которых – биологическая

активность (противовоспалительная, противоопухолевая, бактерицидная, фунгицидная и др.) [13, 65–72], оптические и люминесцентные свойства [26, 73–78], каталитическая активность [79–83], формирование молекулярных проводников и магнитов [84–87], а также различных пористых материалов [88–92]. Таким образом, получение новых комплексов Cu(II) или Zn(II) с ранее не задействованными органическими лигандами может стать хорошим толчком для дальнейшего развития этой области.

Беря во внимание структурное и функциональное разнообразие карбоксилатных комплексов меди и цинка, введение галогенной связи способно стать новым рычагом управления не только структурными мотивами, но и свойствами материалов, что в дальнейшем может привести к улучшению уже полученных функциональных характеристик.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является получение новых комплексов меди и цинка с рядом анионов иодзамещенных кислот, а именно 2-иодбензойной (HIBA), 3,5-дииодсалициловой (H₂DISA) и пентаиодбензойной (HPIBA), и изучение особенностей их супрамолекулярной самоорганизации в твердом теле.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка и оптимизация новых эффективных методов синтеза комплексных «строительных блоков» для супрамолекулярных систем на основе Cu(II) и Zn(II) с использованием вышеупомянутых лигандов,
2. Определение структуры полученных соединений методом РСА и описание особенностей супрамолекулярных взаимодействий в твердом теле,
3. Характеризация выделенных в чистом виде комплексов совокупностью физико-химических методов.

Научная новизна работы

Данное исследование, в первую очередь, было направлено на изучение структурной химии карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II), а также развитие синтетических подходов. В рамках данной работы получено и охарактеризовано 52 новых комплекса меди и цинка: 15 2-иодбензоатных, 31 3,5-дииодсалицилатных и 6 пентаиодбензоатных. Для второго лиганда ранее были описаны структуры менее чем 5 комплексов, для третьего координационные соединения не были известны в принципе.

Показано, что результатом реакции соли цинка с 2-иодбензойной кислотой и различными лигандами семейства пиридина становятся биядерные «китайские фонарики» (M = Cu, Zn) или

трёхъядерные линейные комплексы ($M = Zn$). 3,5-дииодсалицилатные комплексы меди отличает уникальное разнообразие структурных типов: в зависимости от условий реакции и природы вспомогательного N-донорного лиганда, образуются моно-, би-, трех-, тетраядерные соединения, а также одномерные координационные полимеры. Для ряда из них изучены магнитные свойства; показано, что в зависимости от строения могут наблюдаться как ферромагнитные, так и антиферромагнитные обменные взаимодействия. В отличие от $Cu(II)$, $Zn(II)$ образует только моноядерные 3,5-дииодсалицилаты. Получены первые пентаиодбензоатные комплексы; в случае как $Cu(II)$, так и $Zn(II)$ они имеют моноядерное строение. Показано, что они образуют обширную систему галогенных связей в твердом теле. Природа ГС изучена теоретическими методами.

Теоретическая и практическая значимость работы

В данной работе получена информация о методах синтеза новых строительных блоков для систем с галогенной связью на основе $Cu(II)$ и $Zn(II)$. Впервые получены, выделены в чистом виде и охарактеризованы пентаиодбензоатные и 3,5-дииодсалицилатные комплексы меди и цинка, а также расширен ряд 2-иодбензоатных комплексов. Разработанные методики являются отлично воспроизводимыми, что проверено в рамках данной работы. Данные о структурных особенностях, термической стабильности, спектроскопические и магнитные характеристики полученных комплексов представляют собой теоретическую ценность и вносят вклад в развитие современного материаловедения. Полученные данные о возможности образования галогенной связи представленными строительными блоками могут быть использованы для повышения люминесцентных характеристик материалов, а данные о топологическом разнообразии позволят применить их в спектроскопических, каталитических или магнитных системах. Структурные данные для всех полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CSD) и доступны научной общественности.

Положения, выносимые на защиту

- методы синтеза новых серий комплексов $Cu(II)$ и $Zn(II)$;
- данные о кристаллических структурах полученных соединений;
- результаты исследования состава, строения и свойств полученных соединений.

Методология и методы исследования

Объектами исследования выступали комплексы Zn и Cu различной ядерности, полученные в кристаллическом виде по разработанным и оптимизированным в рамках данной работы синтетическим методикам. Установление строения комплексов проводилось методом рентгеноструктурного анализа (РСА) монокристаллов, что позволяло в дальнейшем провести

квантово-химические расчёты методом QТAIM. Фазовая чистота поликристаллического порошка подтверждалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА), после чего проводился элементный СНN-анализ (ЭА), термогравиметрический анализ (ТГА), для полиядерных комплексов Си проводилось измерение магнитной восприимчивости, а для некоторых комплексов Zn использовалась УФ-видимая спектроскопия.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов исследований обеспечивается высоким теоретическим и экспериментальным уровнем выполнения исследования, на что указывают воспроизводимость и согласованность экспериментальных данных, полученных набором различных физико-химических методов. Большая часть результатов диссертационной работы опубликована в рецензируемых журналах высокого уровня, что говорит о признании результатов мировым научным сообществом. Кроме того, представленные исследования удостоены высокой оценки на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен весь объём экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА. Анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация данных, полученных с использованием различных перечисленных выше физико-химических методов, а также подготовка научных публикаций проводились совместно с соавторами статей и научным руководителем при непосредственном участии диссертанта.

Апробация результатов

Результаты исследований были представлены на международных и российских конференциях:

1. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, 2021 г.);
2. XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2022 г.);
3. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (МГУ, Москва, 2022 г.);
4. XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (ТПУ, Томск, 2022 г.);

5. XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2022 г.);
6. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2022 г.).

Публикации

Результаты работы опубликованы в виде 9 статей в международных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus. По теме работы в материалах российских и международных конференций опубликованы тезисы 6 докладов.

Соответствие специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует пунктам:

1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
4. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
5. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
6. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Объём и структура работы

Работа изложена на 149 страницах, и содержит 76 рисунков, 11 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (372 источника) и 19 приложений.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск). Кроме того, работа поддерживалась грантами РФФИ №19-43-540005 и №20-33-70010. Результаты исследования были отмечены стипендией Правительства Российской Федерации (2021-2023 уч. г.), стипендией президента Российской Федерации (2021-2023 уч. г.) и стипендией имени академика А.В. Николаева за большие успехи в научной работе (2021-2022 уч. г.).

1. Литературный обзор

1.1 Галогенная связь

1.1.1 История появления

Первый из когда-либо полученных комплексов с галогенной связью (ГС) был случайно синтезирован Колином: в 1814 году он сообщил об образовании сине-чёрного цвета при соединении иода с амилозой [93] и жидкости с металлическим блеском при реакции сухого иода с сухим газообразным аммиаком [94]. Точный молекулярный состав этой жидкости был установлен лишь 50 лет спустя, когда Ф. Гатри получил тот же материал в чистом виде добавлением иода к раствору аммиака, и впервые предложил структуру $I_2 \cdots NH_3$ [95]

Вскоре после открытия Колина (в 1819 г.) Пелетье и Кавенту сообщили о первых экспериментальных доказательствах способности дигалогенов взаимодействовать с галогенид-анионами [96]. В частности, они опубликовали синтез трииодида стрихнина, содержащего анион I_3^- – продукт взаимодействия аниона I^- с I_2 . Данный факт в дальнейшем использовался и другими исследователями для объяснения повышенной растворимости диiodа в присутствии иодидов металлов [97]. Первое же систематическое исследование на эту тему было предпринято в 1870 году датским химиком Йёргенсом [98]. А в 1883 году был получен аддукт хинолина и иодоформа, т.е. было показано, что галогенорганические соединения могут вести себя подобно дигалогенам и взаимодействовать с основаниями Льюиса [99].

Впервые данные об образовании ГС атомами хлора и брома были получены в конце XIX в. Ремсенем и Норрисом, которые описали димеры 1:1, образованные Cl_2 и Br_2 с различными аминами [100]. Лишь спустя 80 лет был получен первый аддукт, включающий в себя F_2 , когда стало возможно выделить анион F_3^- , используя весьма экзотические условия [101, 102]. В результате этих синтезов предположили то, что сейчас является доказанным: сила ГС (выражаясь современными терминами) зависит от поляризуемости атома-донора ГС, то есть $F < Cl < Br < I$ [103–105]. Фтор является менее поляризуемым атомом галогена и выступать в роли донора ГС может только с очень сильным электроноакцепторными группами [106–108]. Можно предположить, что астат, как самый тяжелый атом галогена, должен быть ещё лучшим донором ГС, чем I, поскольку его поляризуемость ещё выше [109]. Хотя результаты вычислений подтверждают данную гипотезу [110, 111], подобные эксперименты не проводились [112], поскольку астат является радиоактивным элементом с периодом полураспада, не превышающим несколько ч для наиболее долгоживущих изотопов.

Открытие такого типа взаимодействий не могло остаться без внимания: в XX веке в этой области проводилось большое количество работ. В частности, ГС лежала в основе некоторых

важных достижений в химии, имеющих отношение к работе Малликена (Нобелевская премия по химии в 1966 г.) по химической связи [113–115] и центральной для конформационных исследований Хасселя (Нобелевская премия по химии в 1969 г.) [116, 117].

Проблемой в изучении ГС стало то, что получаемые результаты рассматривались в концептуальных рамках, отличающихся друг от друга, а общие черты были признаны только в начале XXI века, хотя и были работы, объединяющие родственные результаты [118–123]. Далее будут рассмотрены наиболее важные открытия, связанные с ГС.

Давно известно, что при растворении I_2 в органических соединениях цвет получаемого раствора отличается [124]: коричневый или красно-коричневый с ацетоном, спиртами, эфирами, аминами, бензолом и фиолетовый в случаях с алифатическими углеводородами, тетрахлорметаном и хлороформом. В 1948 году Бенеси и Гильдебранд объяснили это явление, впервые определив его как случаи межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в растворе [125, 126]. Похожие комплексы с эфирами, тиоэфирами и карбонильными производными вскоре были получены Малликеном [127–129], а два года спустя выделены им как подкласс молекулярных донорно-акцепторных комплексов [129]. УФ-видимая спектроскопия показала, что во всех случаях происходит перенос заряда на галоген, даже в более слабых, включающих дигалогены, ароматические соединения [130] и амины [131].

Рентгенокристаллографические исследования Хасселя в 1950х годах стали решающими в определении структурных особенностей межмолекулярного взаимодействия в некоторых комплексах из дигалогенов или галогензамещённых углеводородов с электрондонорными молекулами. Так, в 1954 году Хассель описал структуру аддукта $Br_2 \cdots O(CH_2CH_2)_2O$ как бесконечные цепочки, содержащие «мостики из молекул галогена», связывающие вместе молекулы диоксана (Рис. 1, сверху) [132]. Было установлено, что в этом аддукте ковалентные связи Br-Br немного длиннее, чем в молекулярном диброме, межмолекулярные расстояния $Br \cdots O$ меньше суммы соответствующих ван-дер-Ваальсовых радиусов, а угол Br-Br \cdots O близок к 180° [133]. Эти три характеристики являются общими и отличительными для ГС. Мостиковая роль атомов галогена, наблюдаемая в данном аддукте, проявляется и в других аналогичных системах, например, с бензолом (рис. 1, снизу). Несколько позже были описаны кристаллические структуры аддуктов $Br_2 \cdots C_6H_6$ и $Cl_2 \cdots C_6H_6$, содержащие бесконечные цепочки, построенные из чередующихся молекул бензола и дигалогена. На этих примерах было показано, что π -системы являются донорами электронной плотности по отношению к дигалогенам и в твердом состоянии [134]. В связи с этим было сделано предположение, что галоген-связанные аддукты препятствуют реакциям галогенирования ароматических соединений и других ненасыщенных систем, что подтвердилось в последующие десятилетия [135, 136].

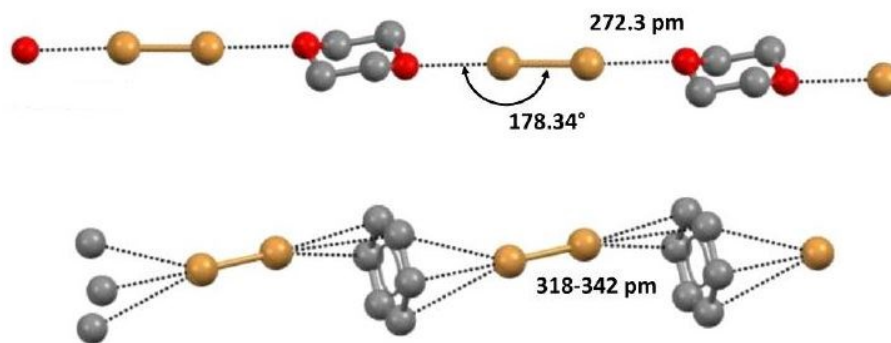


Рис. 1. Цепочечные структуры аддуктов $\text{Br}_2 \cdots \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (сверху) и $\text{Br}_2 \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ (снизу).

Обширное рассмотрение кристаллических структур с ГС было сделано Бентом в 1968 г. в его обзоре по химии донорно-акцепторных аддуктов. В этой работе были выделены наиболее важные геометрические характеристики взаимодействий – уже упомянутые короткие межатомные расстояния и высокая направленность [137]. Показано, что во всех комплексах расстояния между донорным атомом и атомом галогена были меньше суммы их ван-дер-Ваальсовых радиусов, а соответствующие углы были близки к 180° . Типичность этих геометрических характеристик была позже подтверждена с помощью статистического анализа структур из Кембриджской базы данных (CSD) [138]. Впоследствии был также проведен сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий в твердом теле и растворе, используя различные методы (оптическую, КР-, ИК-, ЯМР-спектроскопии, ядерный квадрупольный резонанс, диэлектрическую поляризацию и тд). В результате было показано, что характер этих взаимодействий аналогичен [139].

Со временем стало ясно, что можно предсказывать и даже регулировать структурные и функциональные особенности самоорганизующихся аддуктов, выбрав должным образом природу и структуру молекул, участвующих в образовании ГС. Однако потребовалось много времени, прежде чем было признано, что электрофильное поведение атомов галогенов является не столь необычным явлением и может привести к образованию сильных и узконаправленных взаимодействий в твердой, жидкой и даже газовой фазах. Галогены являются одними из самых электроотрицательных элементов в периодической таблице, и их способность функционировать как электрофильные частицы казалась довольно странной и противоречащей здравому смыслу. Решающий вклад в понимание ГС с точки зрения электронного строения внесли теоретические исследования распределения электронной плотности в атомах галогенов, начавшие появляться в начале 1990-х годов. Особое значение имели исследования Политцера и Мюррея, продемонстрировавшие анизотропное распределение заряда на атомах галогенов, образующих одну ковалентную связь и проложившие путь к определению « σ -дырки»: области обеднённого и

часто положительного электростатического потенциала на поверхности атомов галогена (рис. 2) [140–142].

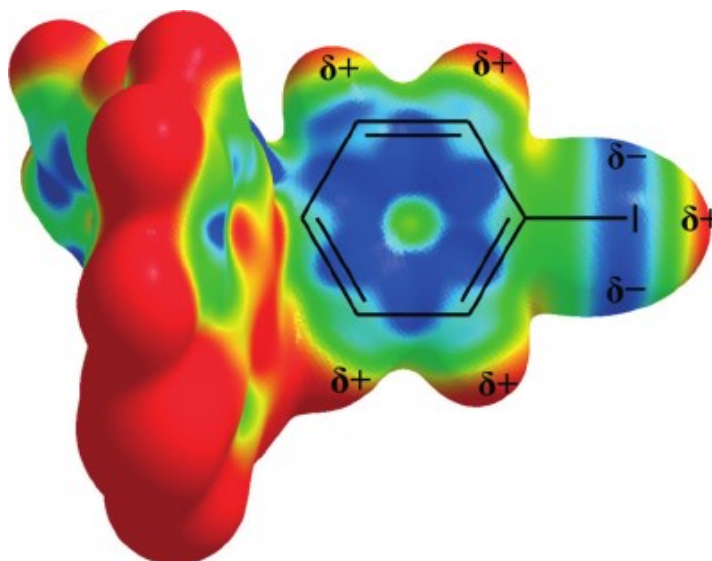


Рис. 2. Анизотропное распределение заряда вокруг атома I в структуре (2-фтор-3-пиридил)(4-иодфенил)бороната 8-оксихинолината [6].

Все эти теоретические и экспериментальные результаты требовали систематизации и обобщения. Важным этапом стало появление работы, в которой было показано, что электрофильное поведение атомов галогенов является обычным явлением, влияющим «на все области, где дизайн и управление процессами агрегации играют ключевую роль» [143]. Вскоре после этого была опубликована обзорная статья, подчеркивающая основные и общие черты аддуктов, образующихся, когда дигалогены и галогенорганические соединения взаимодействуют с атомами, содержащими неподелённую пару, с π -системами или анионами [144].

Эти публикации повысили интерес научного сообщества к данной теме. В последние годы количество работ по ГС растёт весьма быстро (рис. 3), и этот тип нековалентных взаимодействий всё чаще рассматривается не только как феномен, но и как один из инструментов для управления процессами самосборки и дизайна супрамолекулярных систем.

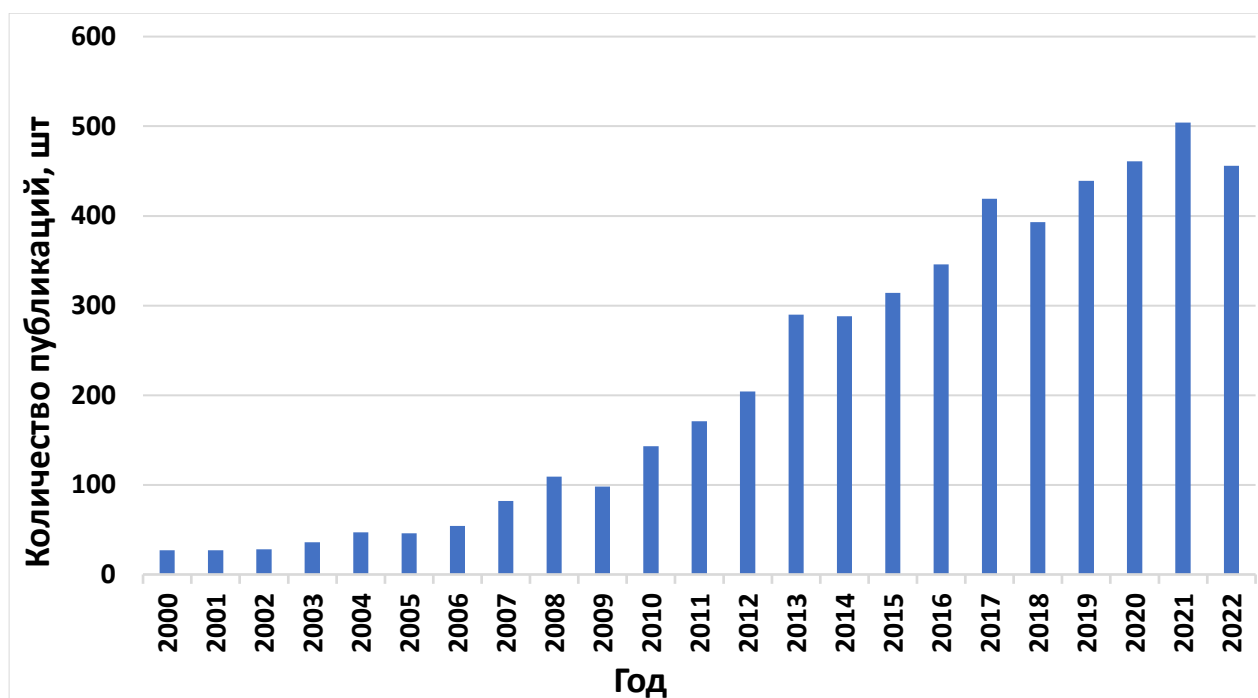


Рис. 3. Количество публикаций, содержащих в названии, ключевых словах или введении «halogen bond»/«halogen bonding», согласно данным Scopus на 10.03.2023.

Спустя 200 лет после открытия первых соединений с ГС ИЮПАК, наконец, дал официальное определение этого явления, зафиксировав консенсус, достигнутый научным сообществом в отношении процессов самосборки, контролируемых электрофильными галогенами [145].

1.1.2 Определение галогенной связи

Трудно точно установить, когда впервые был предложен термин «галогенная связь» для взаимодействий, образованных электрофильными галогенами. Понятие начало формироваться в середине XX века, когда ГС стали отождествлять с определенной совокупностью явлений. В 1961 г. Р. Зингаро и Р. Хеджес, описывая комплексы, образованные в растворе галогенами и интергалогенидами с фосфиноксидами и сульфидами, вероятно, первыми использовали этот термин для описания взаимодействий, в которых галогены действуют как электрофильные частицы [146], по аналогии с поведением водорода в водородной связи. В 1976 г. Д. Мартир использовал этот термин для описания аддуктов, образующихся в газовой фазе галоформами с эфирами и аминами [147]. Позже, в 1983 году, появилась обзорная статья, в которой впервые с помощью различных экспериментальных методов отделили данный тип взаимодействия от других донорно-акцепторных контактов, и объединили их под названием «галогенная связь» [139]. Оно стало регулярно использоваться после того, как в статье П. Метранголо и Дж. Реснати были предложены общие принципы для корреляции структуры донорных и акцепторных сайтов ГС и силы результирующего взаимодействия [144].

В 2006 г. Р. Глейзер предложил использовать термин «ГС» для обозначения любого взаимодействия с участием атомов галогена, независимо от того, действуют ли они как электрофилы или нуклеофилы [148]. Однако ясно, что такой подход может вызвать путаницу. Так, в случае, когда галогены взаимодействуют с протонами через пояс более высокой электронной плотности на их поверхности, ясно, что эти взаимодействия должны называться водородными связями [149].

В 2013 году ИЮПАК был сформулировано определение ГС [145]. Согласно нему, «ГС возникает, если есть доказательства аттрактивного (связывающего) взаимодействия между электрофильной областью атома галогена в молекулярной структуре и нуклеофильной областью в другой или в той же самой молекулярной структуре». Классическая ГС обозначается как $R-X \cdots Y$, где $R-X$ представляет собой донор ГС, X - атом галогена, ковалентно связанный с группой R , и имеющий электрофильную или потенциально электрофильную область поверхностного электростатического потенциала. Галоген также может образовывать более одной ГС (рис. 4). Y является акцептором ГС (донором электронной плотности) и может быть анионом или нейтральной молекулой, обладающими, по крайней мере, одной нуклеофильной областью, например, атомом с неподелённой парой или π -системой.

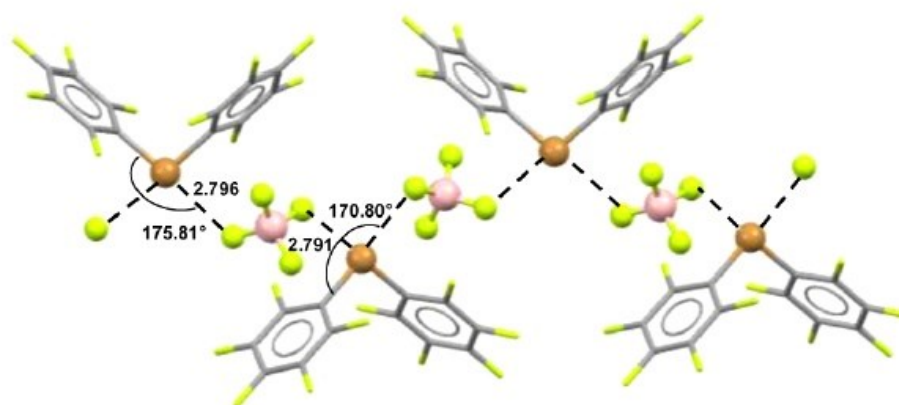


Рис. 4. Структура бис(пентафторфенил)бромоний тетрафторбората [150]. BF_4^- выступает в качестве акцептора ГС (обозначена пунктирными линиями). Атомы F обозначены салатовым цветом; Br – оранжевым.

Иногда в литературе появлялись термины «фторная связь» [151], «хлорная связь» [152], «бромная связь» и «иодная связь» [153] для обозначения специфических взаимодействий с участием атомов галогена в качестве электрофильного центра. Ясно, что эти термины представляют собой частные случаи ГС. Удобство общего термина также заключается в том, что возникает ассоциация с водородной связью, что подразумевает и схожий механизм образования: водороды выступают в роли акцепторов электронной плотности, как и галогены.

1.1.3 Применение галогенной связи

По мере развития химии ГС и распространения данных о ней, исследователи в области химии органических функциональных материалов начали все чаще обращать внимание на возможность ее использования в дизайне супрамолекулярных систем [154]. Были предложены разнообразные подходы, влияние которых прослеживается до настоящего времени, о чём свидетельствуют регулярные публикации важнейших достижений в этой области [155–158].

Когда говорится о дизайне и синтезе супрамолекулярных материалов, под самосборкой подразумевается, что компоненты реакции под действием стерических и электронных факторов создадут упорядоченную структуру, обладающую желаемыми свойствами или характеристиками. Ниже представлены некоторые примеры, иллюстрирующие эти принципы.

Пористые материалы

Пористые соединения представляют интерес благодаря своим сорбционным свойствам. Это позволяет не только поглощать определённые соединения с целью хранения (например, газы [159, 160]) и высвобождения в определенных условиях (например, для адресной доставки лекарств [161, 162]), но и разделять многокомпонентные смеси. Галогенная связь открыла новые возможности в этой области благодаря своей специфичности относительно галогензамещённых соединений, которые в большом количестве используются в промышленности.

В 1999 году П. Метранголо и Дж. Резнати впервые было проведено разделение рацемического 1,2-дибромгексафторпропана при помощи (-)-пахикарпина. Разделение произошло в результате включения в кристалл только (S)-энантиомера, специфично связанного ГС через атомы брома R-C-Br перфторпропана и ионами Br⁻ [163].

Создание материалов с каналами или полостями для хранения, разделения газов или катализа является относительно новой и очень важной темой. Металл-органические каркасы наиболее часто используются для этих целей, поскольку направленность и прочность координации металлов позволяют точно определить пористость систем [164, 165]. ГС привлекает всё больше внимания для её использования в подобных системах [166]. Так, в 2009 году Риссаненом с соавт. было описано использование ГС для самосборки жестких макроциклических строительных блоков [167]. В качестве этих блоков были использованы пиперазиновые циклофаны, которые сокристаллизовывали с 1,4-дидодтетрафторбензолом (донором ГС) в различных молярных соотношениях. Рентгеноструктурное исследование показало, что циклофановые фрагменты образовали столбцы, которые связаны между собой взаимодействиями I⁺⋯N. Молекулы хлороформа, использованного в качестве растворителя,

заняли внутренние полости циклофанов (рис. 5). Расчёты показали, что цилиндрические пустоты составляют 13% объёма элементарной ячейки.

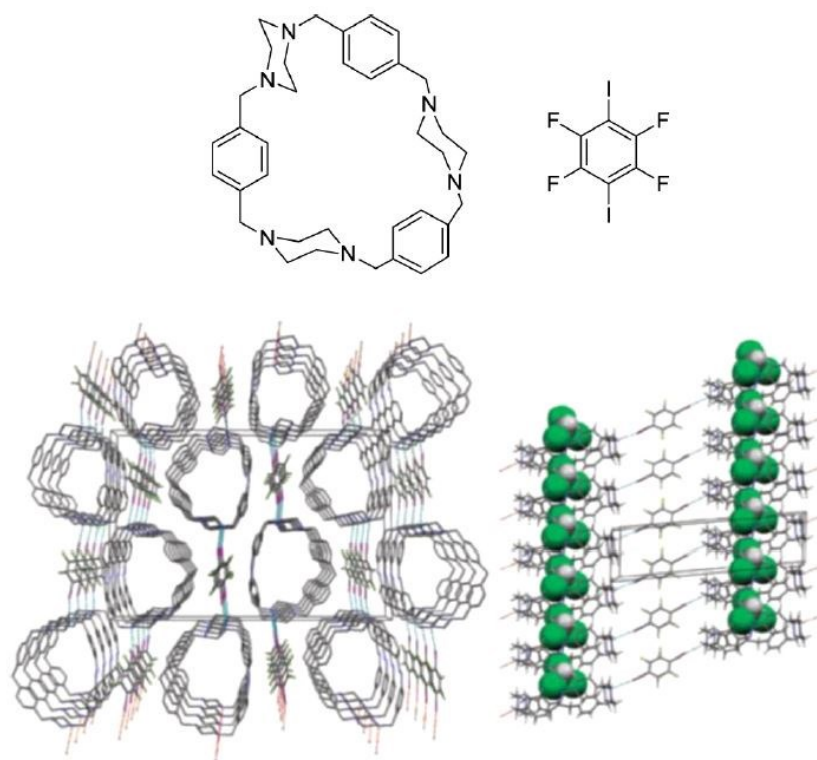


Рис. 5. Сверху: структуры пиперазинового циклофана (акцептора ГС) и 1,4-дииод-2,3,5,6-тетрафторбензола (донора ГС) в [167]. Снизу: кристаллическая упаковка полученного комплекса. Молекулы хлороформа на левой структуре опущены.

Органический катализ

В области невалентного органокатализа ВС играет важную роль [168, 169], известно множество примеров катализаторов-доноров ВС [170–173]. Учитывая сходство между ВС и ГС – их эффективное применение для распознавания анионов, т.е. в сенсорике [173–175], логичным было изучение возможности использования ГС в органическом синтезе. Вскоре стало ясно, что супрамолекулярные системы с ГС имеют ряд особенностей, не характерных для таковых с ВС [176]. Во-первых, это высокая направленность ГС [104], которая может быть использована для создания полидентатных доноров ГС с более высокой селективностью к различным субстратам [177]. Во-вторых, атомы галогенов, особенно сильные доноры ГС, связанные с фторированными производными, могут выступать в качестве гидрофобного аналога ВС. То есть доноры ГС более растворимы в неполярных растворителях, чем их аналоги с ВС, которые зачастую страдают от конкуренции «более полярный донор ВС/акцепторные растворители» [178]. В-третьих, поскольку участие в образовании ГС могут принимать все атомы галогенов, то силу взаимодействия можно регулировать их заменой, которая в ряде случаев является изоструктурной [179]. Наконец, галогены более поляризуемы, обладают большим размером, чем

водород, и доноры ГС можно классифицировать как более мягкие кислоты Льюиса, что может повлиять на предпочтения субстрата в катализаторах на основе ГС.

Впервые о целенаправленном использовании ГС в катализаторах было сообщено в 2008 году, когда Бёльм с соавт. использовал галогенперфторалканы в процессе восстановления 2-фенилхинолина эфиром Ганча (рис. 6) [180]. С помощью спектроскопии ЯМР на ^{19}F и ^{13}C авторы показали, что восстановление происходит за счёт образования ГС между атомами I катализатора и хинолиновым атомом N. Были протестированы бром- и иодперфторалканы разной длины; выходы в данных реакциях достигают 98%. При этом было установлено, что более длинные галогеналканы дают более высокие выходы, в то время как для катализаторов с одинаковой длиной более высокая конверсия достигается для иодзамещенных производных, что согласуется с рядом прочности ГС. В случае добавления конкурирующего акцептора ГС 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO) каталитическая активность оказалась ожидаемо ниже.

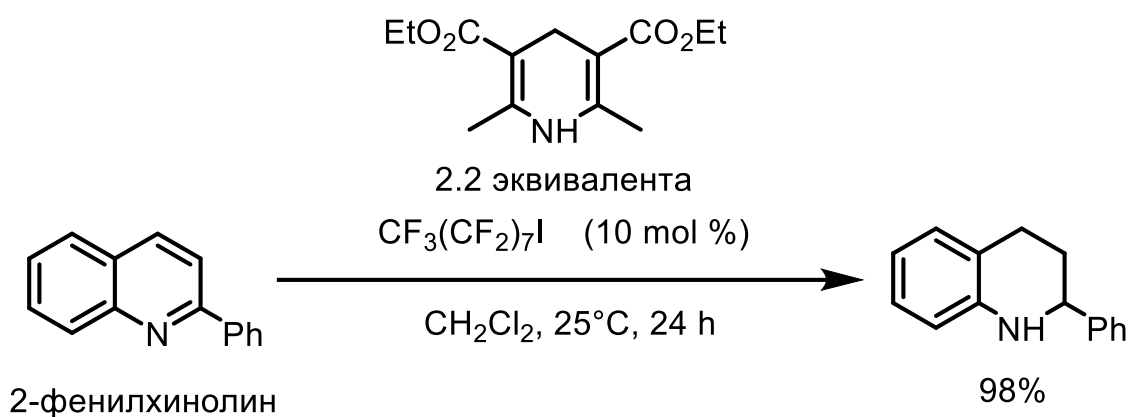


Рис. 6. Восстановление 2-фенилхинолина в присутствии 1-иодперфторалкана [180].

Оптические системы

Органические твердотельные люминесцентные материалы в последние десятилетия привлекают все большее внимание в силу возможности их применения в органической электронике, фотонике и датчиках [181, 182]. На эмиссионные свойства органических хромофоров большое влияние оказывает их кристаллическая упаковка [183]. С одной стороны, представляет интерес динамическая настройка упаковки и, следовательно, оптических свойств с помощью внешних воздействий [184, 185]. С другой стороны, существует необходимость предсказуемого дизайна твердотельных материалов с желаемыми оптическими свойствами [186], и инженерия кристаллов на основе ГС стала многообещающим инструментом для этого.

Выбор галогена играет важную роль в фотолюминесценции галогенированных хромофоров. Например, сообщалось, что в галогенированных моногидроксильных корролах скорость перехода синглет-триплет увеличивается в 60 раз при использовании иодированных

корролов по сравнению с их фторированными аналогами [187]. Это объясняется внутримолекулярными спин-орбитальными возмущениями, также известными как эффект тяжелого атома [188, 189]. Он представляет интерес для галогенированных хромофоров, рассматриваемых в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [190] и фосфоресцентных излучателей, но для получения флуоресцентного излучения с высоким квантовым выходом его роль обычно вредна. Примером этого служит сравнение хромофоров **A** и **B** (рис. 7): иодированный хромофор **A** показал низкий квантовый выход флуоресценции 0.14 (в толуоле), в то время как для неиодированного **B** квантовый выход составил 0.90. Кроме того, для **A** ГС приводит к самосборке в твердом состоянии в бесконечные цепочки, которые не проявляют флуоресценции. При этом хромофор **B** демонстрирует яркую флуоресценцию из-за агрегации J-типа, обусловленной арил-фторарильными взаимодействиями [191].

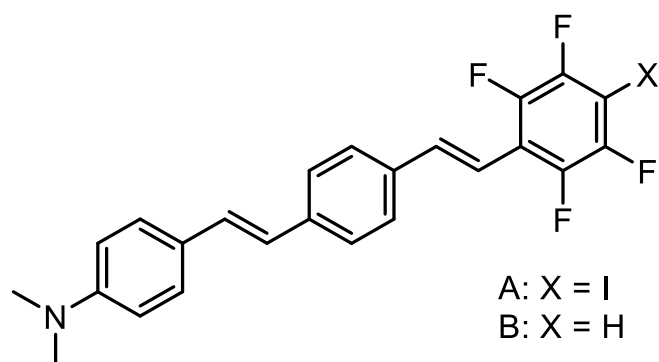


Рис. 7. Структурные формулы хромофоров [191].

В 2011 году впервые был использован метод сокристаллизации на основе ГС для настройки флуоресценции твердотельных материалов [192]. Авторы использовали производное стильбена **C** (рис. 8, слева), сокристаллизованное с несколькими нефлуоресцентными донорами галогенной и водородной связей (рис. 8, справа), способными нековалентно взаимодействовать с цианогруппами соединения **C**.

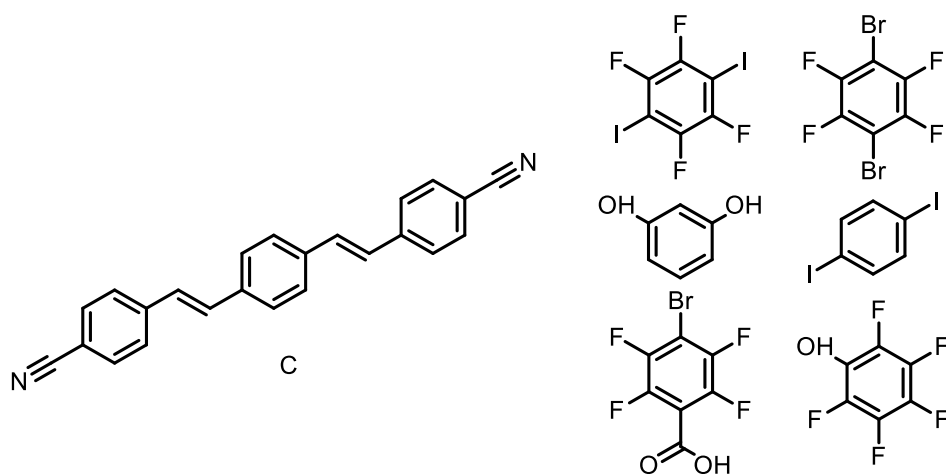


Рис. 8. Структуры соединений, используемых в работе [192].

Каждый из сокристаллизатов показал иную кристаллическую упаковку по сравнению с чистым соединением С (рис. 9). Это сильно повлияло на их оптические свойства, что позволило настроить цвет излучения от синего до зеленого и желтого в зависимости от расположения хромофоров в ячейке.

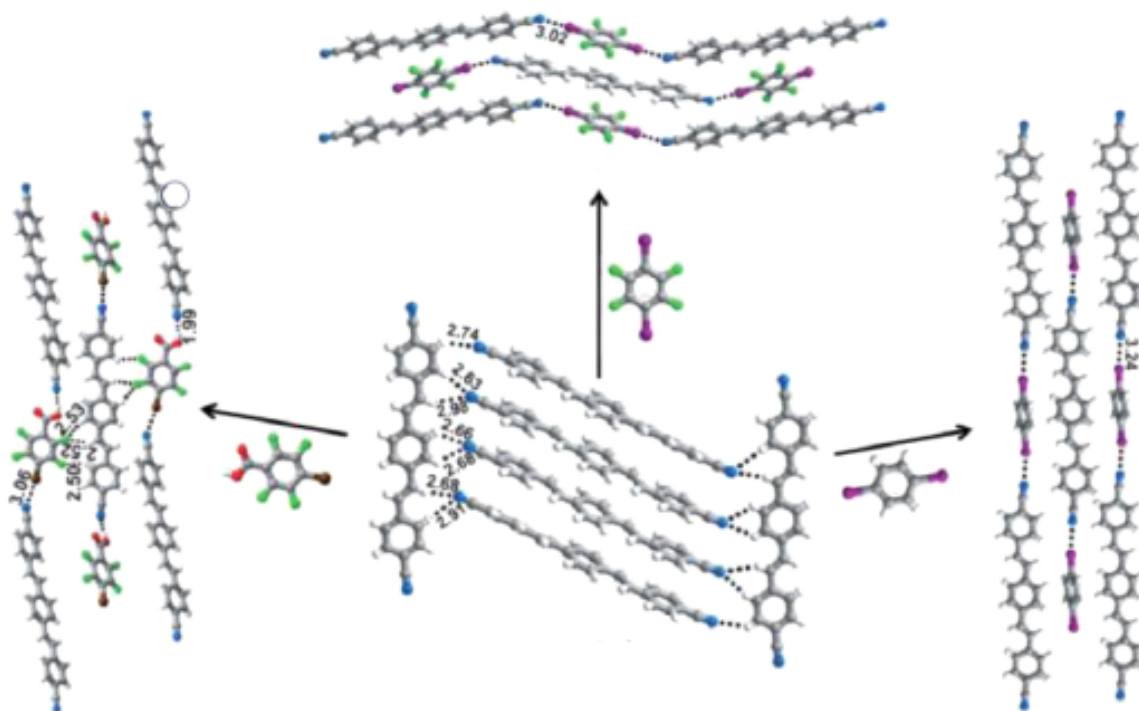


Рис. 9. Пример кристаллических упаковок чистого соединения С (в центре) и его сокристаллизатов [192].

Эти исследования показывают, что системы на основе ГС являются крайне перспективными во многих областях благодаря возможности достаточно гибко изменять как структурные, так и целевые физико-химические свойства.

1.2 Карбоксилатные комплексы

Карбоксилатные комплексы, как уже упоминалось выше, относятся к классическим объектам координационной химии. Как и для других классов, их структура зависит не только от природы центральных ионов металлов и функциональных лигандов, но и ряда других параметров. Карбоксилатные лиганды используют различные способы связывания: терминальный монодентатный, хелатирование с одним металлоцентром, бидентатное связывание в син-син, син-анти и анти-анти-конфигурациях с двумя металлоцентрами (рис. 10), тридентатное связывание с двумя металлоцентрами и пр. [193–195].

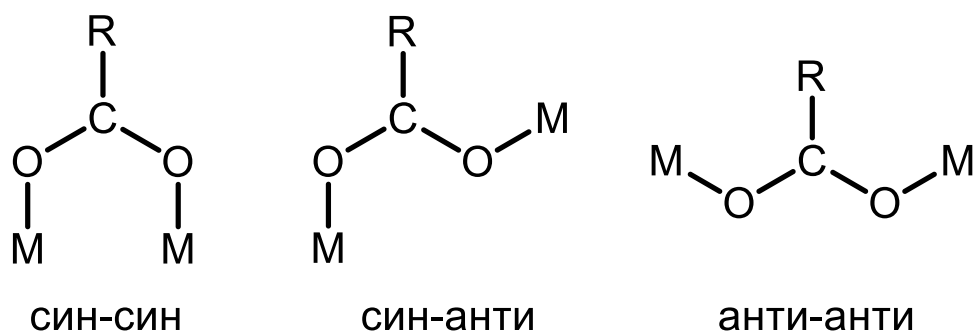


Рис. 10. Типы бидентатной координации карбоксилатного лиганда к двум металлоцентрам.

Это ведет к тому, что карбоксилаты, в зависимости от природы центрального атома и аниона, могут иметь различную ядерность, а также образовывать одно-, двух- и трехмерные координационные полимеры. Одной из ключевых проблем (как, впрочем, и в ряде других областей координационной химии) является поиск подходов к направленному синтезу соединений той или иной структуры с желаемыми свойствами, поскольку, как отмечено выше, число факторов, влияющих на природу продуктов реакции, в данном случае высоко [1–4]. В свою очередь, строение напрямую влияет на целевые свойства, включая магнитные, люминесцентные и др. Учитывая же, что, как показано выше, супрамолекулярная организация «строительных блоков» с участием разнообразных нековалентных взаимодействий (водородная, галогенная, халькогенная и др. связи, π - π -стэкинг) также может играть важную роль в проявлении тех или иных свойств, кристаллохимический дизайн карбоксилатов становится тем более нетривиальной задачей.

Ниже рассмотрены основные структурные типы карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II), а также в ряде случаев представлены данные об особенностях нековалентных взаимодействий в структурах комплексов, содержащих анионы – производные галогензамещенных карбоновых кислот.

1.2.1 Карбоксилатные комплексы Cu(II)

Моноядерные

Моноядерные карбоксилаты меди обладают различными структурными мотивами благодаря наличию нескольких вариантов координационных чисел и, соответственно, координационных полиэдров. Так, для комплексов меди с КЧ=4 характерна плоскочватратная или тетраэдрическая координация лигандов; для КЧ=5 – квадратная пирамида, для КЧ=6 – октаэдр.

В 2018 году была опубликована работа [62], в которой был получен ряд комплексов с никотинамидом (витамин В₃) и разнообразными галогензамещёнными бензоатами (рис. 11).

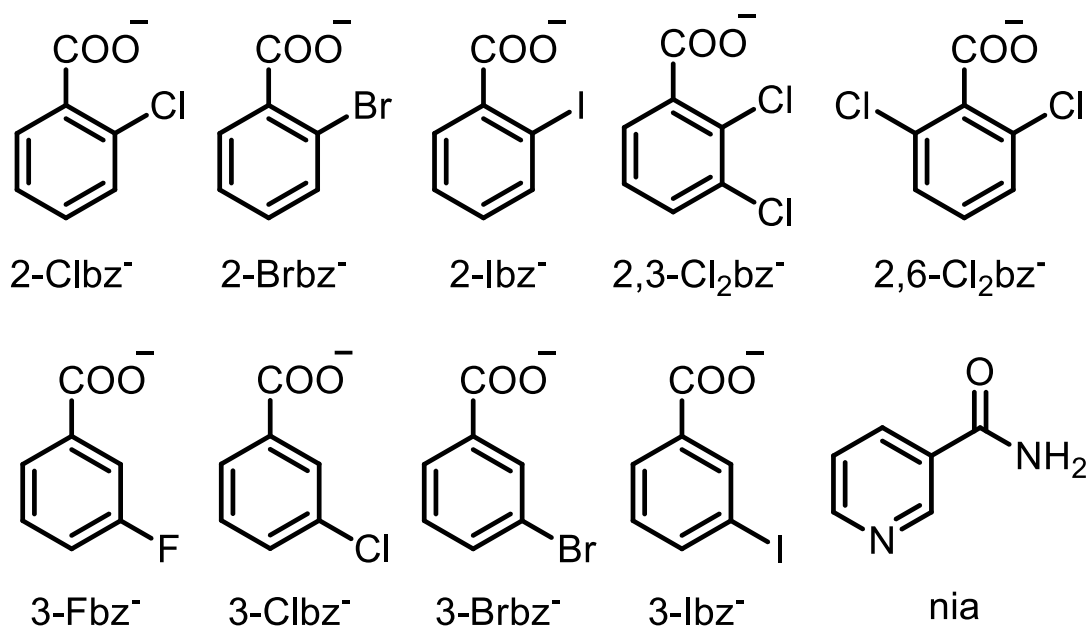


Рис. 11. Ряд лигандов, используемых в работе [62].

В большинстве полученных соединений атомы меди, находящиеся в плоскоквадратном окружении, связаны с 2 пиридиновыми атомами азота никотинамидных лигандов (расстояния Cu-N составляют 1.989–2.043 Å), которые находятся в транс-положении, и с двумя монодентатно координированными карбоксилатными лигандами (Cu-O находятся в пределах 1.936–2.158 Å). Расстояния до оставшихся двух атомов кислорода карбоксилатных лигандов изменяются в диапазоне 2.246–3.032 Å, позволяя предположить семикоординацию, что отлично демонстрирует вариативность геометрии координационной сферы Cu(II).

В рамках этой серии можно выделить комплекс [Cu(3-Fbz)₂(nia)₂], анализ расстояний в котором говорит о хелатной координации карбоксилатных групп и образовании симметричной квадратной бипирамиды вокруг центрального атома меди (рис. 12). С другой стороны, [Cu(2-Clbz)₂(nia)₂]·H₂O демонстрирует полиэдр в виде чрезвычайно вытянутой тетрагональной бипирамиды вокруг атома меди, в которой аксиальные атомы кислорода семикоординированы [196].

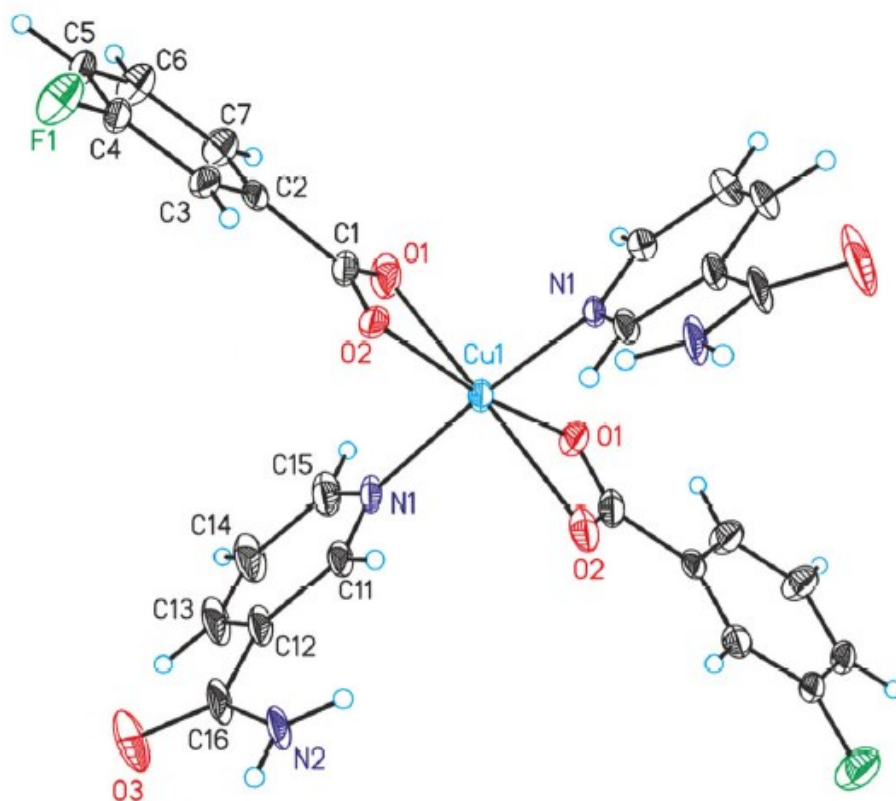


Рис. 12. Структура $[\text{Cu}(\text{3-Fbz})_2(\text{nia})_2]$ из работы [196] с координационным полиэдром в виде октаэдра. Расстояния $\text{Cu1-N1} = 2.010 \text{ \AA}$, $\text{Cu1-O1} = 2.158 \text{ \AA}$, $\text{Cu1-O2} = 2.245 \text{ \AA}$.

В 2016 году была опубликована статья [73], в которой были изучены комплексы меди с пиколином (β - и γ -) и 3-галогенбензоат-лигандами (3-хлор- и 3-бром). В $[\text{Cu}(\text{3-chlorobenzoate})_2(\beta\text{-picoline})_2]$ медь демонстрирует плоскоквадратную координацию (рис. 13) с образованием большого количества нековалентных взаимодействий: водородных (черный цвет), $\text{C-H}\cdots\pi$ (зелёный цвет) и $\pi\cdots\pi$ -стэкинга (фиолетовый цвет) с расстояниями между пиколиновыми фрагментами 3.61 \AA .

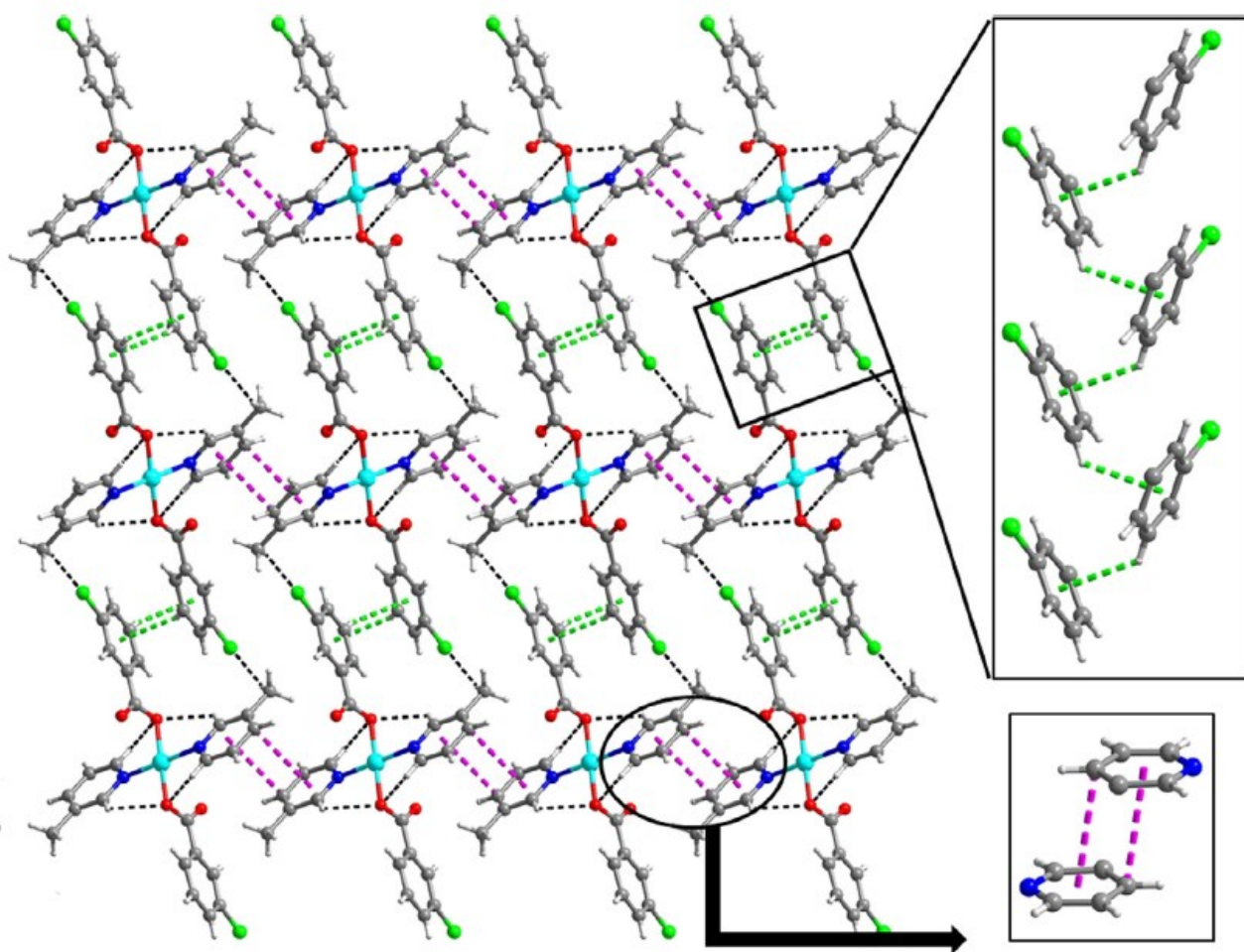


Рис. 13. Супрамолекулярные контакты в структуре $[\text{Cu}(\text{3-chlorobenzoate})_2(\beta\text{-picoline})_2]$: черные-водородные связи, зелёные- $\text{C-H}\cdots\pi$ и фиолетовые $\pi\cdots\pi$ взаимодействия [73].

В случаях 2-хлор-4-фтор- и 2,4-дихлорбензоатных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с β -пиколином [74] координационный полиэдр представляет из себя октаэдр с тетрагональным удлинением из-за Ян-Теллеровского искажения. Интересно, что только в комбинации 2-хлор-4-фторбензоата с пиколином карбоксилат действует как бидентатный лиганд с длинами связей $\text{Cu-O} = 2.580$ и 2.979 Å. При использовании же дихлорзамещённой кислоты реализуется монодентатная координация (рис. 14), а освободившееся место занимает аква-лиганд, который при этом связывается со свободным атомом O карбоксильной группы водородной связью (длины связей Cu-O составляют 1.964 и 2.528 Å для бензоатного и аква-лигандов, соответственно).

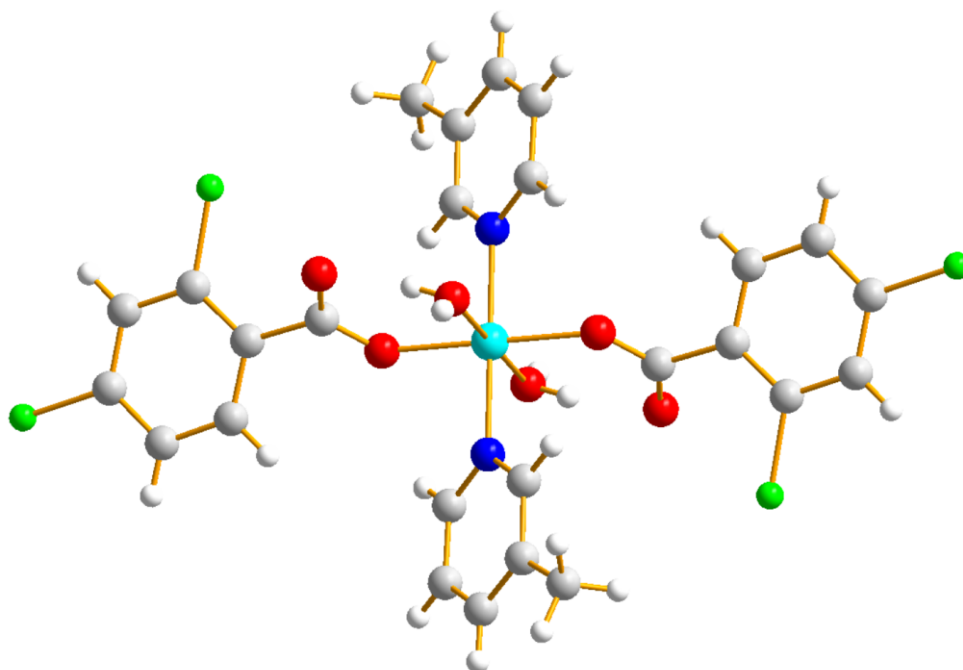


Рис. 14. Структура комплекса транс-[Cu(2,4-Cl₂C₇H₃O₂)₂(β-pic)₂(H₂O)₂] [74].

Биядерные

Биядерные карбоксилаты меди отличаются разнообразием за счёт как разного числа лигандов, так и различных мотивов связывания металлоцентров друг с другом. Так, известно достаточно большое количество биядерных комплексов меди(II) со строением типа «китайский фонарик» [Cu(RCOO)₂(L)]₂, где L представляет собой апикальный лиганд с атомом кислорода или азота [197–201]. Они привлекают внимание в том числе как строительные блоки для супрамолекулярных металлоорганических каркасов (СМОКП) – пористых материалов, поддерживаемых слабыми межмолекулярными силами, весьма интенсивно изучаемых в последнее время [202–205]. Среди нековалентных взаимодействий, которые формируют СМОКП, водородные связи имеют особое значение, поскольку они являются одними из самых сильных и играют центральную роль в инженерии кристаллов [206, 207].

В качестве представителя комплексов типа «китайского фонарика» можно рассмотреть [Cu(m-MeCO₂)₂(4-Bzpy)]₂ (рис. 15), полученный замещением апикальных аква-лигандов на 4-бензилпиридин в растворе метанола [208].

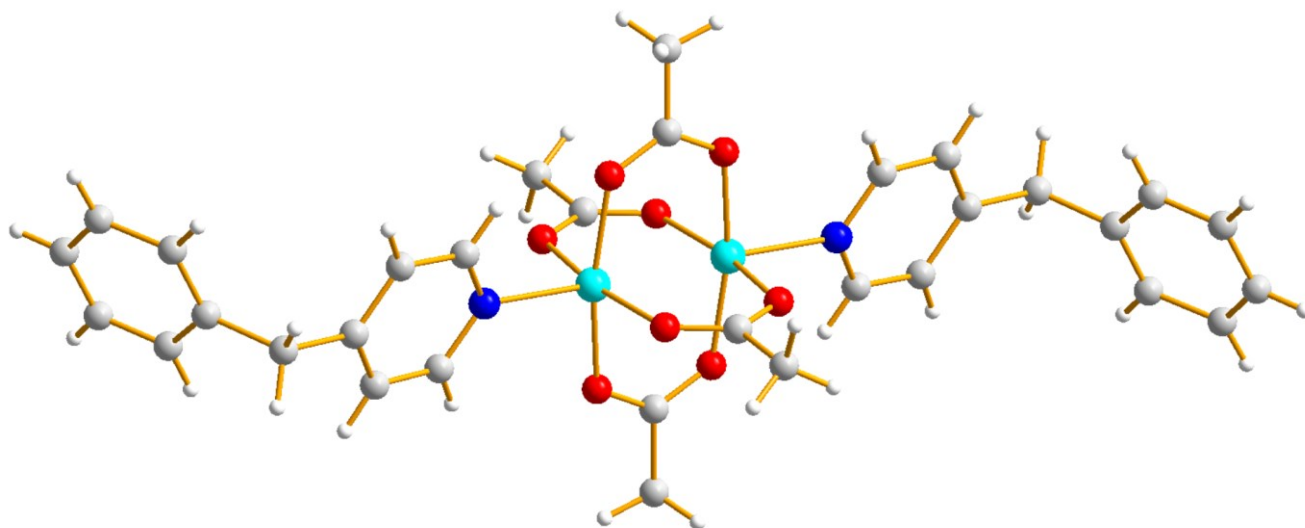


Рис. 15. Структура $[\text{Cu}(\text{m-MeCO}_2)_2(4\text{-Vzpy})]_2$ [208].

В данном комплексе каждый атом меди пентакоординирован: по одному атому O от каждого из 4 мостиковых карбоксилатных лигандов ($\text{Cu-O} = 1.964\text{-}1.972 \text{ \AA}$) и по одному атому N от апикальных N-донорных лигандов ($\text{Cu-N} = 2.183 \text{ \AA}$) с образованием искажённого квадратно-пирамидального координационного полиэдра. Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляют 2.622 \AA . Данные значения являются типичными для комплексов со строением «китайского фонарика» [209–212], а 4 карбоксилатных мостиковых лиганда могут обеспечивать удаление металлоцентров друг от друга вплоть до 3.452 \AA [213].

Интересно, что в данной работе проводилось исследование полученного комплекса при 2 температурах: 100К и 303К, сравнительный анализ которых показал, что при увеличении температуры происходит увеличение объёма кристаллической ячейки всего на 3%, однако, этого достаточно, чтобы 2 из 3 типов ВС перестали существовать, поскольку происходит увеличение межатомного расстояния вплоть до 0.103 \AA , что подтверждается исследованиями в других работах [214, 215].

Также возможно образование «полуфонарика», когда катионы меди связываются не 4, а 2 карбоксилатными лигандами. В качестве примера можно привести $[\text{Cu}_2(\mu\text{-TCA})_2(\text{TCA})_2(\text{MET})_4]$ (TCA - трихлорацетат, MET - метронидазол) (рис. 16) [216], в котором каждый металлоцентр пентакоординирован двумя мостиковыми ($\text{Cu-O} = 1.963\text{-}2.248 \text{ \AA}$) и одним карбоксилатным лигандом с монодентатной координацией ($\text{Cu-O} = 1.962 \text{ \AA}$) и двумя N-донорными лигандами ($\text{Cu-N} = 1.995\text{-}2.000 \text{ \AA}$). Cu(II) имеют геометрию тригональной бипирамиды с расстоянием $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 4.462 \AA .

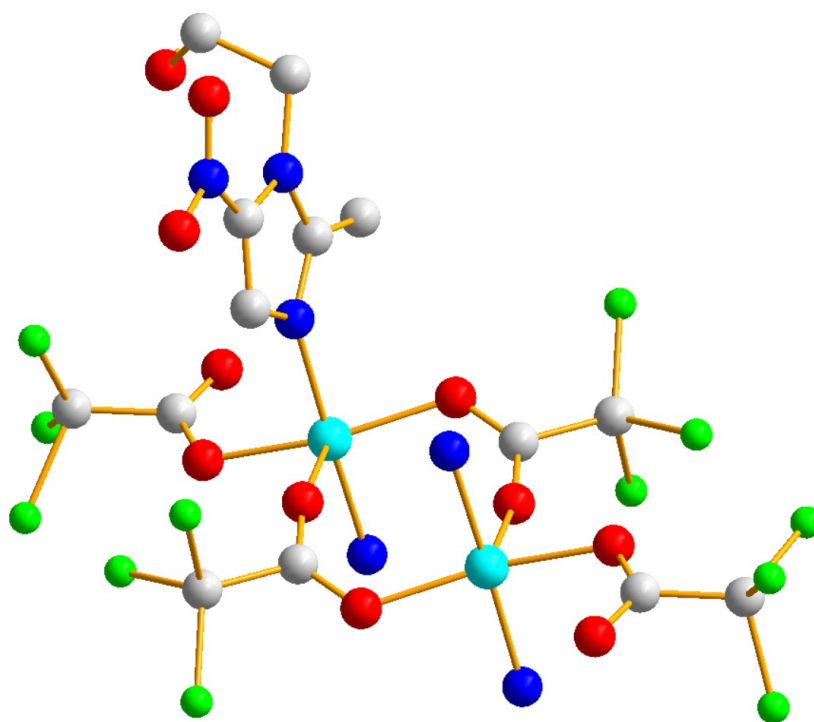


Рис. 16. Структура $[\text{Cu}_2(\mu\text{-TCA})_2(\text{TCA})_2(\text{MET})_4]$ [216]. Метронидазольные лиганды в 3 случаях сокращены до атомов N.

Помимо этого, могут формироваться структуры с включением дополнительной мостиковой группы, например, OH, как в случае с $[\text{Cu}_2\text{Phen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{OH}]_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (рис. 17) [217]. В результате атомы меди пентакоординированы 2 атомами O от 2 мостиковых ацетатных лигандов ($\text{Cu-O} = 1.961\text{-}2.166 \text{ \AA}$), атомом O гидроксо-аниона ($\text{Cu-O} = 1.903 \text{ \AA}$) и 2 атомами N фенантролинового лиганда с хелатной координацией. Расстояния между металлоцентрами составляют 3.234 \AA .

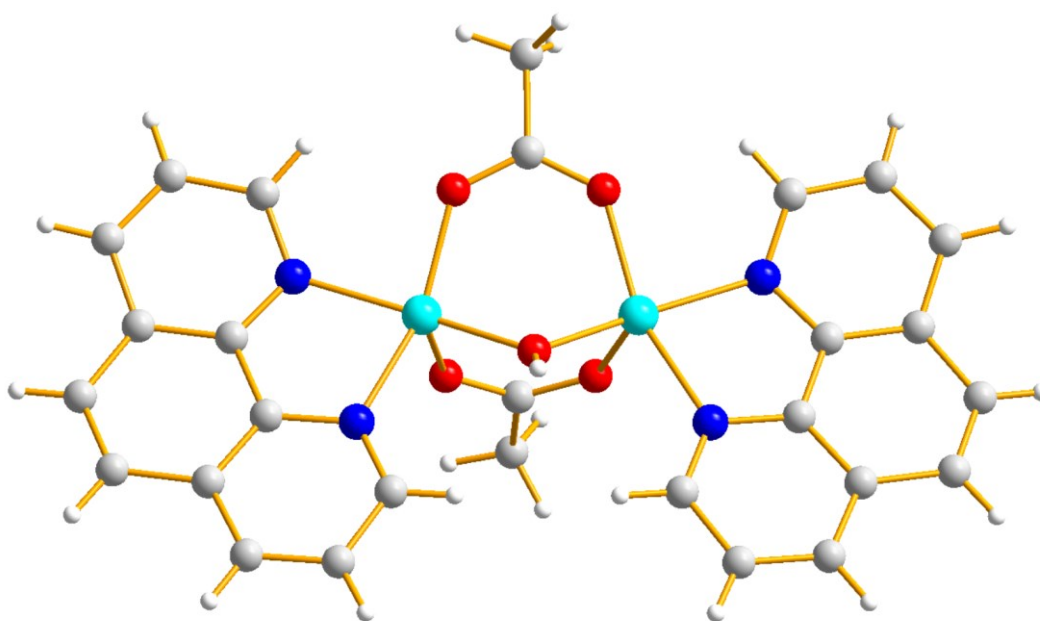


Рис. 17. Строение катионной части $[\text{Cu}_2\text{Phen}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{OH}]_2$ [217].

«Китайский фонарик» - не единственный структурный тип биядерных комплексов меди. Существует множество вариаций комплексов, в которых два Cu(II) соединяются двумя μ_2 -мостиковыми лигандами. Хороший пример - работа [218], в которой исследовали структурные характеристики четырёх биядерных комплексов Cu(II) с хиральным тридентатным лигандом **LH** (**LH** = (R,S)-2-((1-(пиридин-2-ил)этилимино)метил)фенол) (рис. 18) без вторичных лигандов (**2.1**) и с псевдогалогенами N_3^- (**2.2**), NCS^- (**2.3**), NCO^- (**2.4**).

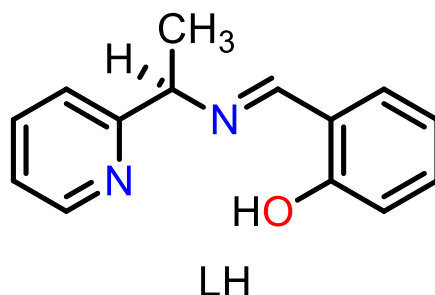


Рис. 18. Структура используемого лиганда **LH** в [218].

Авторы установили, что комплексы **2.1**, **2.3** и **2.4** являются псевдоизооструктурными, так как мотив образования димерного фрагмента является аналогичным (рис. 19). В этих случаях геометрия металлоцентра представляет из себя искажённую квадратную пирамиду, координационная сфера которой заполнена одним мостиковым R- или S- лигандом в меридиальном положении и соответствующим анионом. Таким образом, наблюдается гетерохиральная димеризация. Расстояния Cu...Cu составляют 3.172 Å, 3.150 Å, 3.343 Å, а длины связей Cu-O 1.901-2.480 Å, 1.926-2.413 Å и 1.927-2.693 Å соответственно для **2.1**, **2.3** и **2.4** – наличие такой длинной аксиальной связи Cu-O обусловлено искажением Ян-Теллера, расположена она почти перпендикулярно плоскости основания пирамиды.

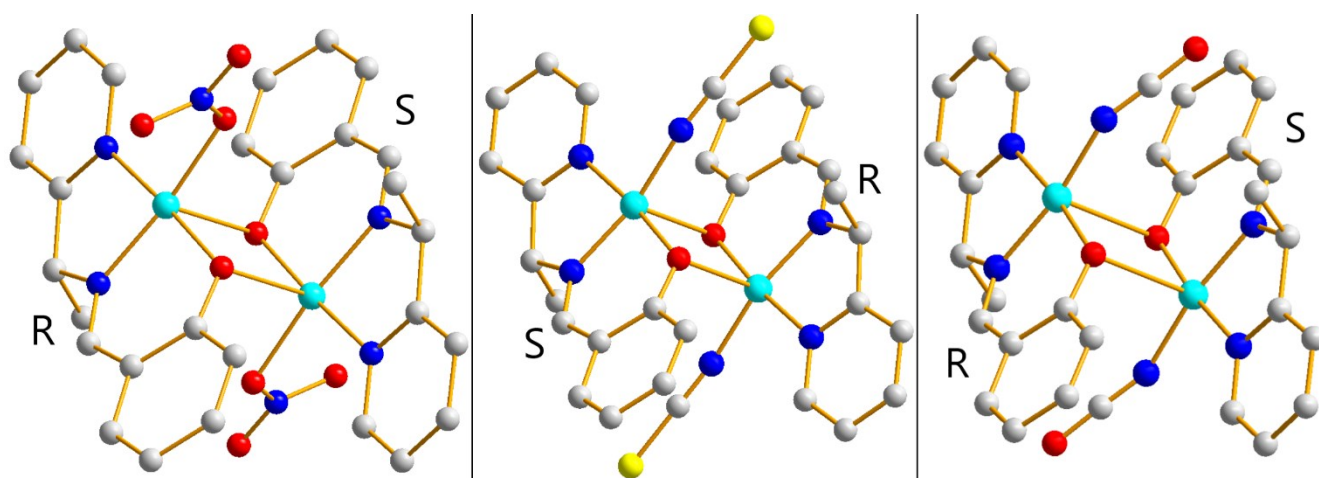


Рис. 19. Структуры комплексов **2.1** (слева), **2.3** (по центру) и **2.4** (справа) [218].

Иной структурный мотив был получен для **2.2** (рис. 20). Это биядерный комплекс, в котором к каждому атому меди координируется тридентатный лиганд, но, в отличие от

вышерассмотренных случаев, в качестве мостика выступают атомы N азид-ионов, а не O лигандов. Таким образом, наблюдается гетерохиральная димеризация. Расстояния Cu...Cu составляют 3.44 Å, а длины связей Cu-N 1.992 Å и 2.591 Å. Геометрия атомов меди также представляет из себя искажённую квадратную пирамиду.

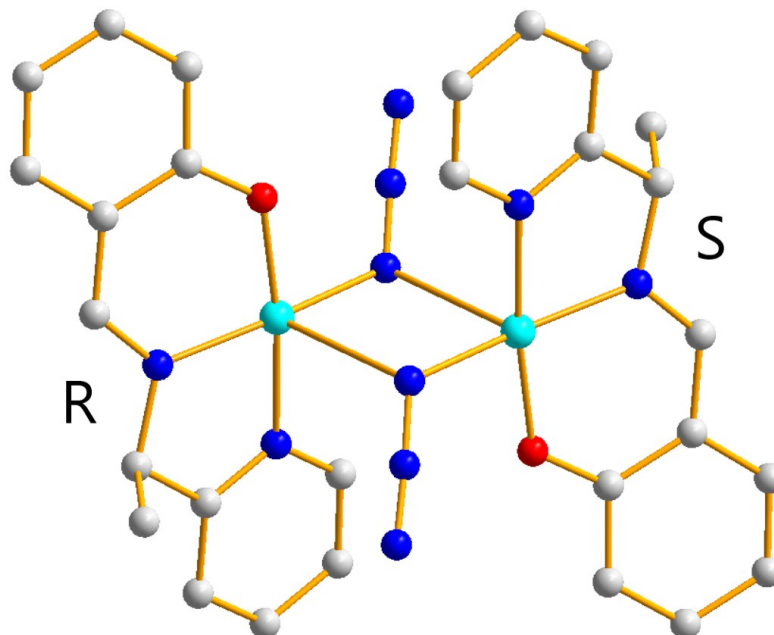


Рис. 20. Структура комплекса 2.2 [218].

Полиядерные

Использование полидентатных лигандов является одним из факторов успешного получения как многомерных координационных полимеров, так, в некоторых случаях, и дискретных многоядерных комплексов. Часто используются смеси нейтрального и анионного лиганда [219, 220].

Примером трёхядерного комплекса меди является $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{ba})_2(\text{NO}_3)_2]$ (где H_3tea - триэтаноламин, Hba – бензойная кислота) (рис. 21) [221]. В нём каждый атом Cu демонстрирует искажённую октаэдрическую геометрию. Центральный ион $\text{Cu}(\text{II})$ связан тремя мостиковыми группами с каждым терминальным атомом меди: один из них депротонированный триэтаноламин ($\text{Cu}-\text{O} = 2.584 \text{ \AA}$), одна нитрогруппа ($\text{Cu}-\text{O} = 1.959 \text{ \AA}$) и один бензоатный лиганд ($\text{Cu}-\text{O} = 1.944 \text{ \AA}$), формируя координационное окружение вида CuO_6 . Терминальные металлоцентры гексакоординированы с координационным окружением CuO_5N : 3 атомами O и 1 атомом N лиганда H_2tea ($\text{Cu}-\text{O} = 1.958\text{-}2.228 \text{ \AA}$; $\text{Cu}-\text{N} = 2.018 \text{ \AA}$), и по 1 атому O от карбоксилатного лиганда ($\text{Cu}-\text{O} = 1.910 \text{ \AA}$) и нитрогруппы ($\text{Cu}-\text{O} = 2.707 \text{ \AA}$). Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляют 3.177 Å.

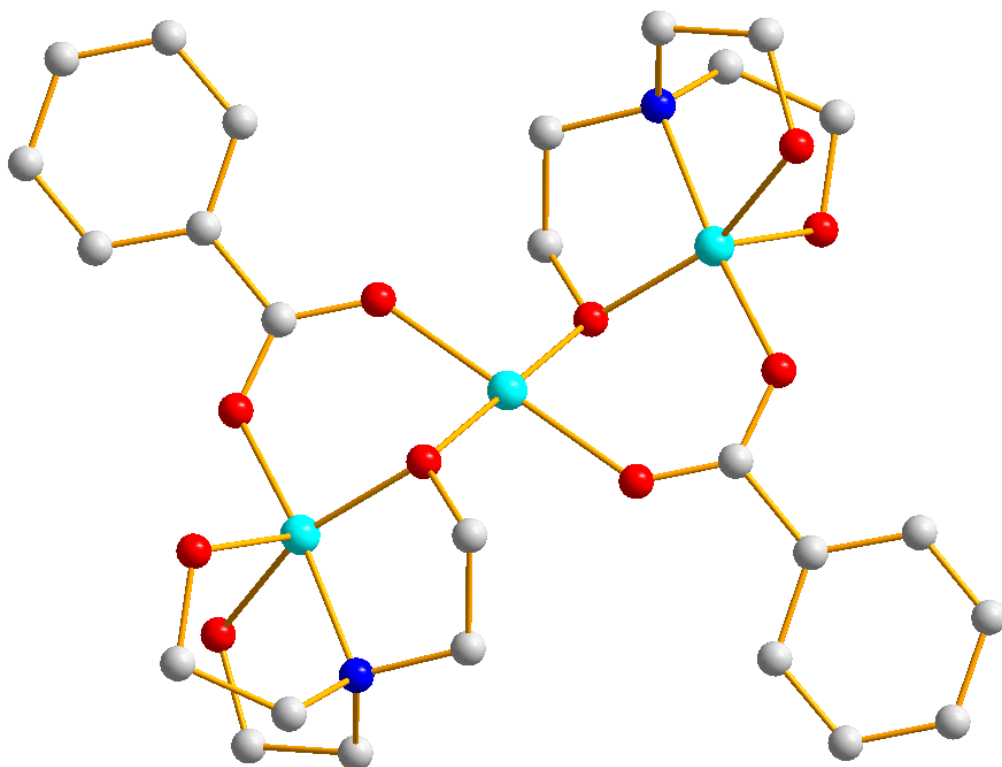


Рис. 21. Структура комплекса $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{tea})_2(\text{ba})_2(\text{NO}_3)_2]$ в [221]. Карбоксилатные лиганды сокращены до COO групп, нитратные до NO .

Один из представителей тетраядерных карбоксилатов $\text{Cu}(\text{II})$ был получен в работе [222]. В $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ (где phen – 1,10-фенантролин, HLACO – лактат-моноанион) (рис. 22) ионы $\text{Cu}(\text{II})$ соединены друг с другом через карбоксильные группы лактатных лигандов с геометрией в виде искажённого октаэдра. Базальная плоскость металлоцентров сформирована двумя атомами N фенантролинового лиганда с хелатной координацией ($\text{Cu-N} = 2.002\text{-}2.022 \text{ \AA}$) и двумя атомами O двух карбоксилатных лигандов ($\text{Cu-O} = 1.976\text{-}1.978 \text{ \AA}$). Апикальные положения заняты одним атомом O гидроксогруппы карбоксилатного лиганда ($\text{Cu-O} = 2.304 \text{ \AA}$) и атомом O перхлорат-аниона ($\text{Cu-O} = 2.567 \text{ \AA}$). Расстояния $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ составляют 5.088 \AA .

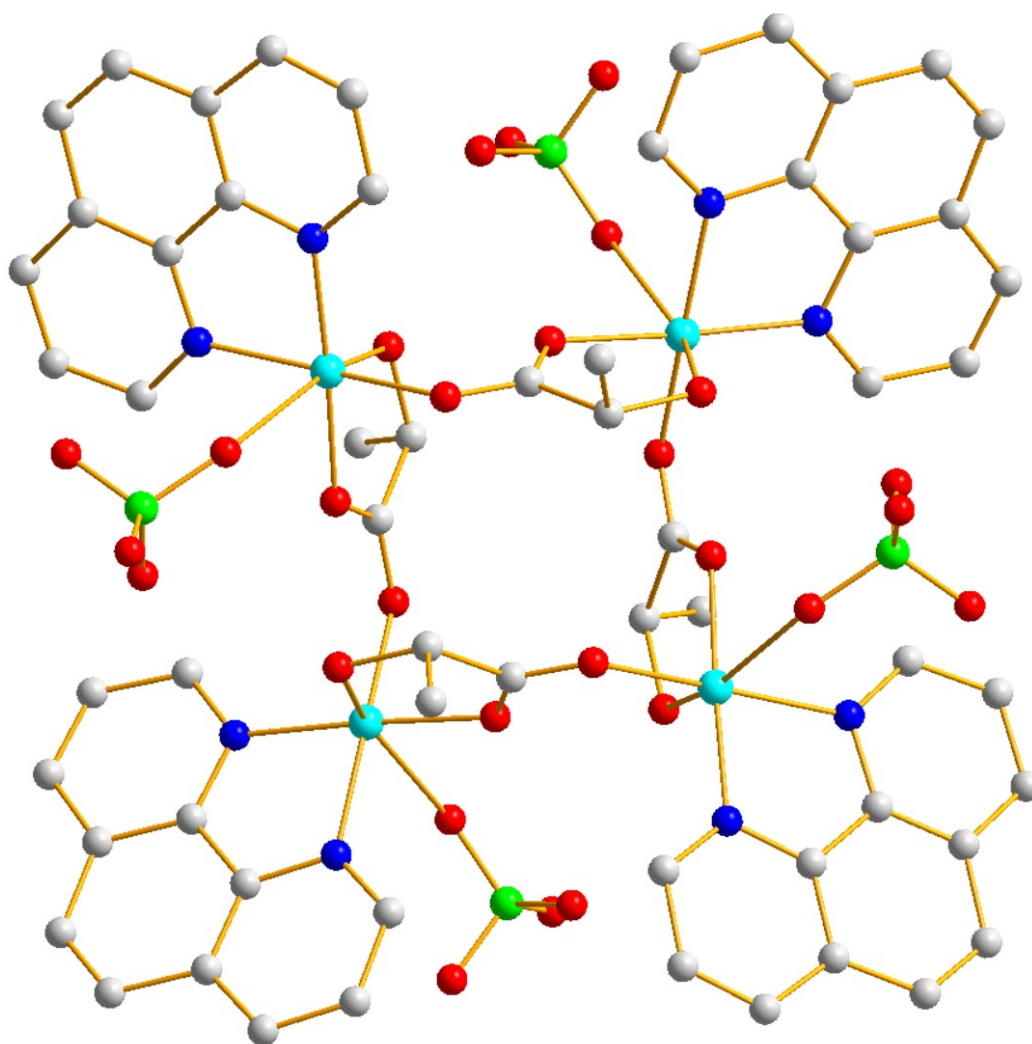


Рис. 22. Структура комплекса $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})_4]$ [222].

Комплекс дополнительно стабилизируется внутримолекулярными водородными связями, которые всегда включают гидроксильную группу карбоксилата в качестве донора водорода и координированный атом O карбоксильной группы или атом O из перхлоратных анионов в качестве акцепторов с расстояниями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ в диапазоне 2.71-3.02 Å.

Дискретные тетрамеры связаны слабыми водородными связями $\text{C}-\text{H}_{\text{phen}}\cdots\text{O}$, расстояния которых всегда больше 3 Å, и π - π стэкинг взаимодействиями, что приводит к трёхмерным надмолекулярным организациям, содержащим прямоугольные пустоты, как показано на рис. 23. Таким образом, тетрадерные молекулы укладываются параллельно друг другу вдоль оси c с межплоскостными расстояниями между задействованными кольцами phen в 3.789 Å.

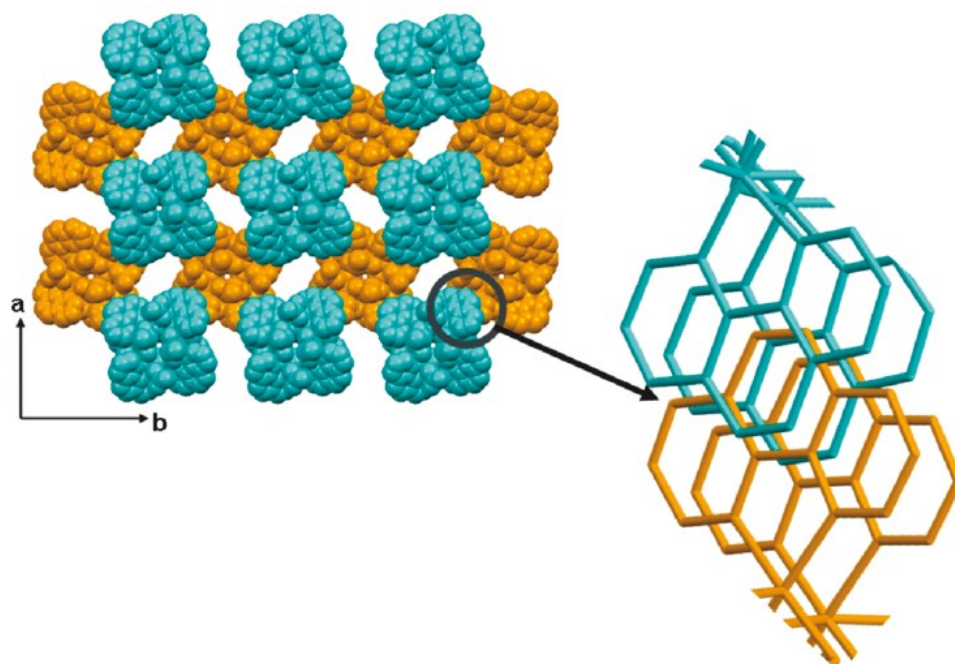


Рис. 23. 3D супрамолекулярная организация $[\text{Cu}(\text{HLACO})(\text{ClO}_4)(\text{phen})]_4$ за счёт π - π стэкинг взаимодействий в [222].

Последним рассмотренным представителем является координационный полимер $\{[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(1\text{-NTAA})_5](\text{BF}_4)_3 \cdot 3(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (где bpy – 2,2'-бипиридин, NTAA – альфа-нафтилуксусная кислота), полученный в работе [223]. Звеном данного 1D полимера является фрагмент, состоящий из четырех атомов Cu(II), координированных с пятью ионами нафталин-1-ацетата и четырьмя bpy (рис. 24). Четыре металлоцентра имеют два разных координационных полиэдра: Cu1 и Cu2 искаженный октаэдр, а Cu3 и Cu4 квадратную пирамиду. Расстояния Cu...Cu в координационной цепи составляют 4.538, 3.179, 4.433, 3.072 Å для Cu3-Cu2, Cu2-Cu1, Cu1-Cu4, Cu4-Cu3 соответственно. Центральные ионы металлов связаны с пятью мостиковыми карбоксилатными лигандами, которые находятся в двух типах координации: бидентатные в син-син конфигурации, а также хелатирование и мостиковое связывание [224]. Длины связей Cu–O находятся в диапазоне 1.932-2.319 Å. Четыре хелатно координированные молекулы bpy принимают мостиковую координационную модель $\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1$ с длинами связей Cu–N, варьирующимися от 1.980 Å до 2.016 Å.

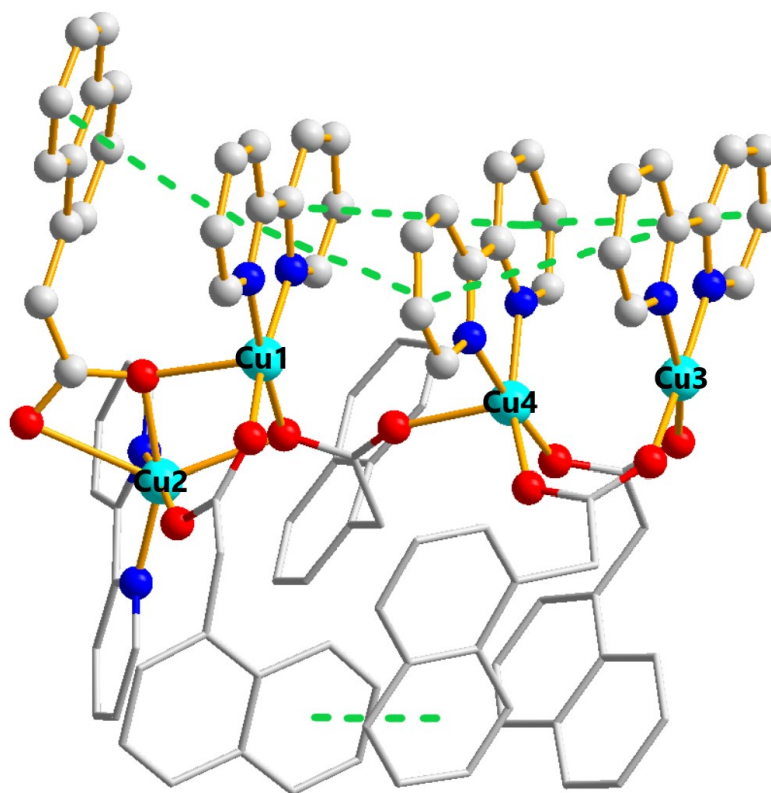


Рис. 24. Структура катионной части 1D координационного полимера $\{[Cu_4(bpy)_4(1-NTAA)_5](BF_4)_3 \cdot 3(CH_3OH) \cdot H_2O\}_n$ [223].

1.2.2 Карбоксилатные комплексы Zn(II)

Zn представляет собой один из наиболее популярных в координационной химии элементов. Помимо дешевизны, это связано с рядом его свойств, делающих его привлекательным в том числе в контексте медицинских приложений. Он обладает очень низкой токсичностью, практически не влияет на фотофизические свойства лигандов, не проявляет окислительно-восстановительных свойств в тех условиях, в которых протекает большинство интересующих исследователей превращений, а также отличается слабым связыванием лигандов, т.е. способен выступать в роли их «носителя» [225, 226]. Неудивительно, что для Zn(II) было получено и структурно охарактеризовано множество карбоксилатных комплексов. Ниже рассмотрены их основные типы.

Моноядерные

В моноядерных карбоксилатах Zn(II) реализуются КЧ = 4, 5 или 6. В качестве одного из многочисленных примеров подобных соединений рассмотрим работу [75], в которой был использован ряд различных бидентатных N-донорных лигандов для получения гетеролептических пивалатов Zn(II). Были получены $[Zn(piv)_2(bpy)]$ (3.1), $[Zn(piv)_2(neocup)]$ (3.2), где *piv* = триметилацетат, *bpy* = 2,2'-бипиридин, *neocup* = 2,9-диметил-1,10-фенантролин.

Так, в комплексе **3.1** (рис 25, слева) к металлоцентру хелатно координированы 2 карбоксилатных ($Zn-O1 = 1.975$ и $Zn-O2 = 2.493$ Å) и 1 пиридиновый лиганд ($Zn-N = 2.100$ Å), образуя сильно искажённый октаэдр. Между пиридиновыми фрагментами лигандов соседних комплексов есть π -стэкинговое взаимодействие (3.405 Å), ведущее к образованию супрамолекулярной цепочки (рис. 25, справа).

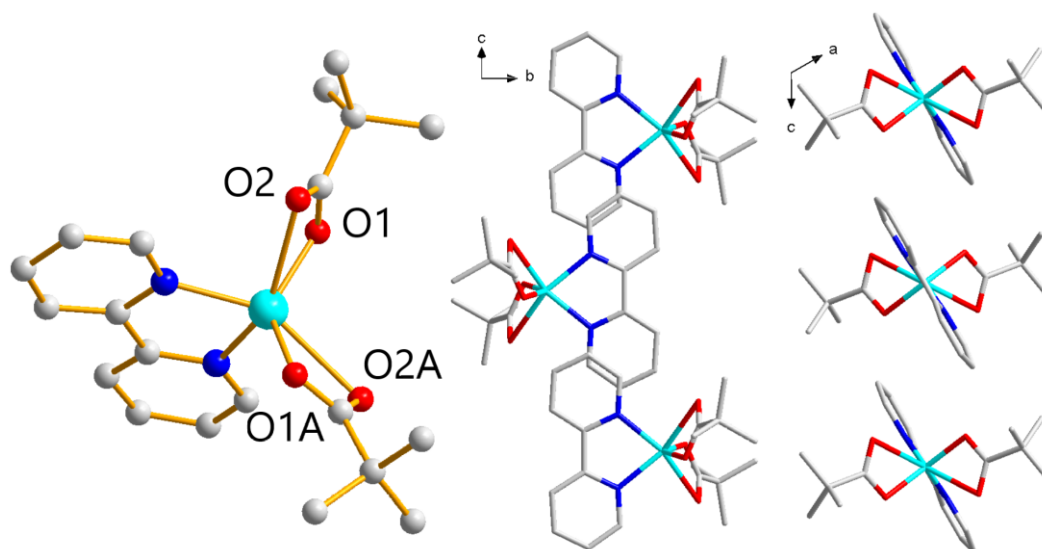


Рис. 25. Молекулярная структура комплекса **3.1** (слева) и его кристаллическая упаковка (справа) [75].

Использование в качестве N-донорного лиганда 2,9-диметил-1,10-фенантролина привело к образованию моноядерного комплекса **3.2** (рис. 26, слева), в котором окружение $Zn(II)$ имеет геометрию искажённой квадратной пирамиды. Оно состоит из трех атомов O двух карбоксилатных лигандов (один из них координирован монодентатно ($Zn-O1 = 1.961$ Å, $Zn-O3 = 2.078$ Å, $Zn-O4 = 2.311$ Å)) и 2 атомами N фенантролинового производного ($Zn-N1 = 2.088$ Å, $Zn-N2 = 2.137$ Å). π -стэкинговое взаимодействие между (3.437 Å) ведет к образованию супрамолекулярных димеров (рис. 26, справа).

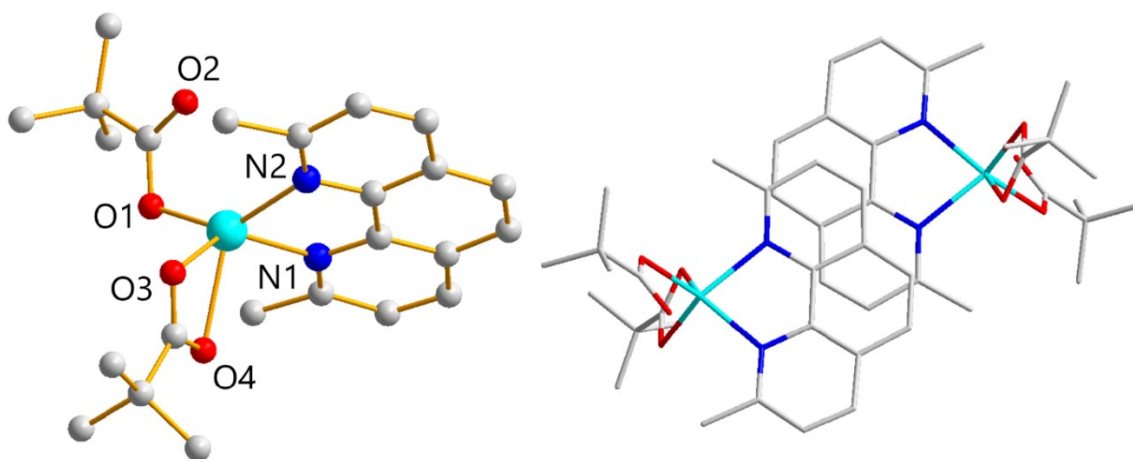


Рис. 26. Молекулярная структура и кристаллическая упаковка комплекса **3.2** [75].

Наконец, в качестве примера тетраэдрической координации Zn(II) можно привести $[\text{Zn}(\text{fur})_2(\text{neoc})]$ (**4.1**) (fur = 2-фуранкарбоксилат-анион, neoc = 2,9-диметил-1,10-фенантролин) (рис. 27, слева) [13]. Структуру данного комплекса интересно сравнить с $[\text{Zn}(\text{AcO})_2(\text{neoc})]$ (**4.2**), полученным в той же работе (рис. 27, справа). Так, при использовании фуранкарбоновой кислоты к цинку координируется монодентатно 2 карбоксилатных лиганда ($\text{Zn-O} = 1.949$ и 1.976 Å), а также (хелатно) N,N-донорный лиганд ($\text{Zn-N} = 2.057$ и 2.070 Å), образуя искажённый тетраэдр. При этом в случае меньшего по размерам ацетат-аниона координация к цинку происходит как моно-, так и бидентатно ($\text{Zn-O} = 1.911$ и 2.43 Å). Хелатная координация фенантролинового производного ($\text{Zn-N} = 2.082$ и 2.102 Å) завершает искажённое квадратно-пирамидальное окружение атома Zn.

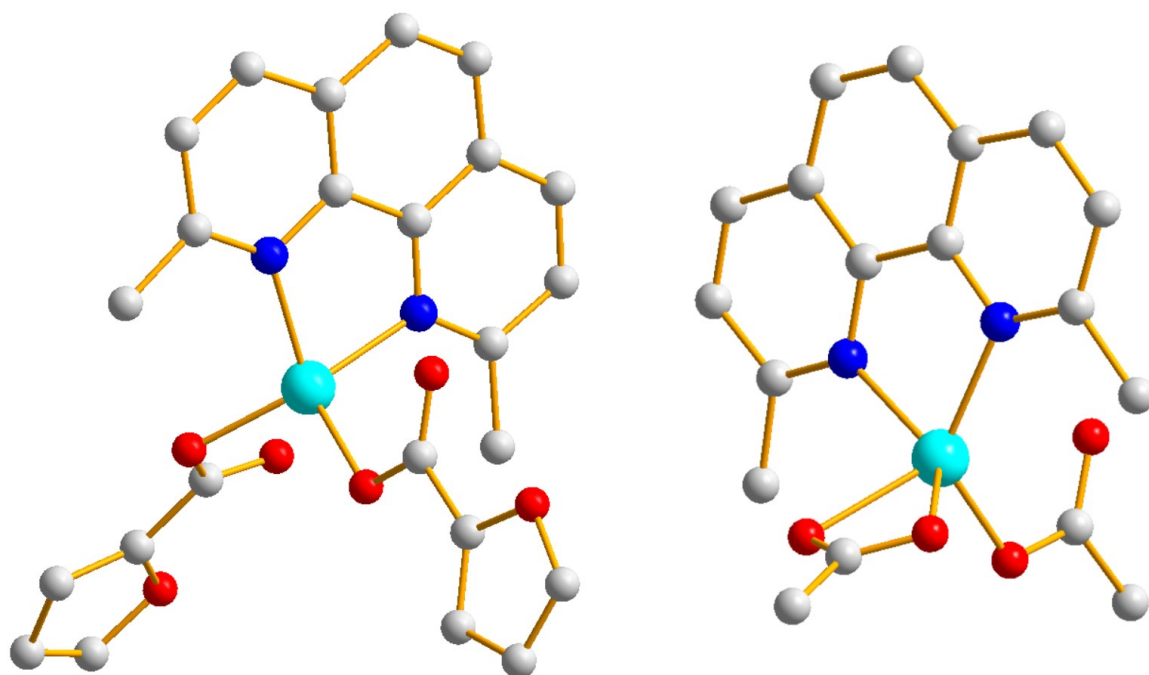


Рис. 27. Структура комплексов **4.1** (слева) и **4.2** (справа) [13].

В обоих кристаллах наблюдаются смещённые π -стэкинг взаимодействия между N-донорными лигандами с межцентровыми расстояниями в 3.566 – 3.887 Å. Однако, молекулярная упаковка в кристаллах происходит по 2 разным мотивам: для **4.1** это образование супрамолекулярной бесконечной цепочки (рис. 28, слева), а для **4.2** - centrosимметричных димеров, которые за счёт слабых взаимодействий $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (2.431 Å) образуют 1D цепочку (рис. 28, справа).

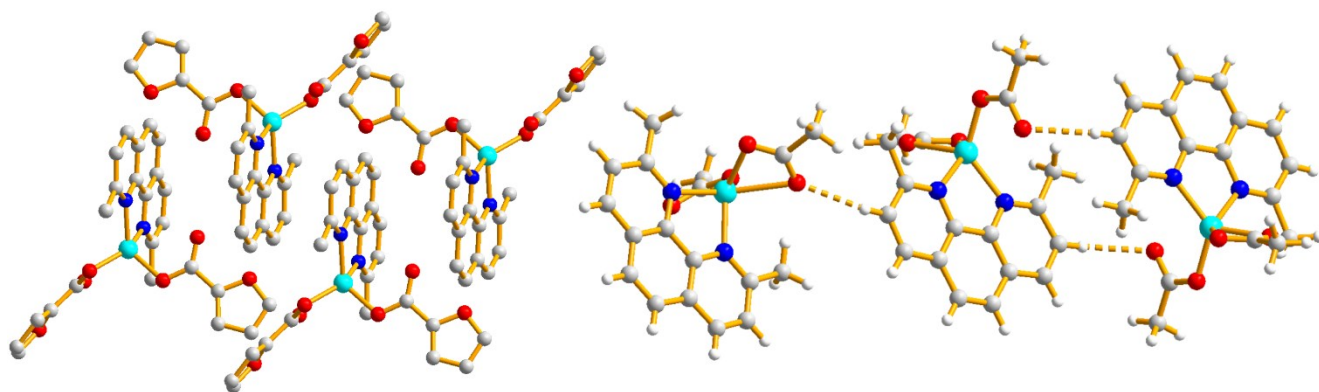


Рис. 28. Кристаллическая упаковка **4.1** (слева) и **4.2** (справа) - образование супрамолекулярных цепочек [13].

Биядерные

Как и в рассмотренных выше примерах с Cu(II), биядерные комплексы Zn(II) часто принадлежат к типу «китайского фонарика». Примером может служить $[Zn_2(L)_2(OBn)_4]$ (L = (1H-бензимидазол-2-илметил)-2-броманилин, OBn = бензоат-анион) [83]. В молекулярной структуре комплекса (рис. 29) каждый ион Zn(II) координируется экваториально четырьмя атомами O мостиковых бензоатных лигандов и аксиально одним атомом N бензимидазолильного лиганда, что даёт геометрию искажённой квадратной пирамиды. Длины связи Zn–O составляют 2.027 – 2.116 Å, Zn–N – 2.020 Å; подобные значения типичны для данного класса [227–229]. Расстояние между ионами Zn(II) китайского фонарика составляет 3.031 Å, что соответствует литературным данным о других димерных комплексах Zn(II) [230, 231] и существенно больше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух Zn (1.39 Å) [232].

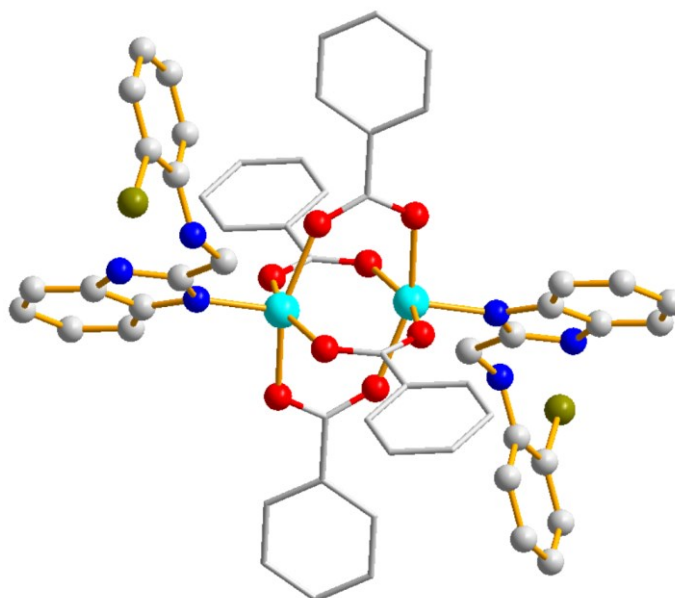


Рис. 29. Молекулярная структура комплекса $[Zn_2(L)_2(OBn)_4]$ [83].

Кроме того, гидроксогруппы растворителя участвуют в образовании контактов между соседними молекулами в решетке за счет образования водородной связи с атомом O бензоата, связанного с металлом ($O5-H5 \cdots O2 = 1.98 \text{ \AA}$), и атомом N имидазольного фрагмента соседней молекулы ($N2-H2 \cdots O5 = 1.97 \text{ \AA}$). Поскольку для каждой молекулы в элементарной ячейке существует два таких взаимодействия, образуются одномерные супрамолекулярные цепочки (рис. 30), которые дополнительно стабилизированы $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями между уложенными друг на друга бензимидазольными кольцами соседних пар биядерных комплексов (межплоскостное расстояние составляет 3.38 \AA).

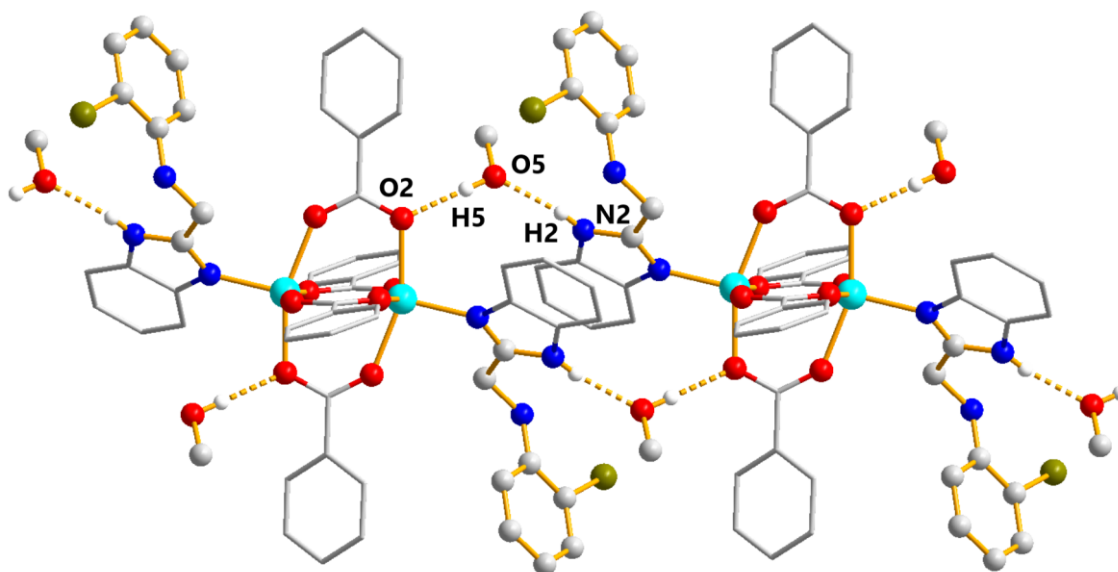


Рис. 30. Упаковка в кристалле комплекса $[Zn_2(L)_2(OBn)_4]$ с образованием водородных связей с молекулами растворителя [83].

С точки зрения координационной химии наличие гидроксильной группы в замещенных салицилатах делает возможным образование как шестичленных хелатных циклов, так и сложных координационных полимеров. Кроме того, они участвуют в образовании внутри- и/или межмолекулярных водородных связей и способствуют формированию многомерных ансамблей [233–236]. Влияние различных заместителей на структуры образующихся комплексов было проанализировано в работе [237] с использованием гибкого мостикового N-донорного лиганда 1,10-(1,4-бутандиил)бис(имидазол) (biim-4). Для этого использовался следующий ряд салицилатных производных: салициловая, (H_2L1), 4-хлор- (H_2L2), 5-хлор- (H_2L3), 5-бром- (H_2L4) и 5-нитросалициловая кислоты (H_2L5). Ниже рассмотрены комплексы, отличающиеся по своему строению.

При использовании H_2L1 был получен комплекс состава $[Zn_2(L1)_2(biim-4)(H_2O)]$ (**5.1**). Как показано на рисунке 30 (слева), Zn1 координирован тремя атомами O двух карбоксилатных групп

(Zn1-O1 = 2.051 Å, Zn1-O2 = 2.447 Å, Zn1-O4 = 1.942 Å) и одним О аква-лиганда (Zn1-O1W = 2.018 Å), а также одним атомом N biim-4 (Zn1-N1 = 1.977 Å), что приводит к геометрии искажённой тригональной бипирамиды. Zn2 имеет аналогичную геометрию, но с другим набором донорных атомов: 4 О от двух карбоксилатных (Zn2-O1 = 2.121 Å, Zn2-O5* = 2.098 Å) и двух гидроксильных групп (Zn2-O3 = 1.951 Å, Zn2-O6* = 1.959 Å) и один N (Zn2-N3 = 2.009 Å). Имея различные мотивы координации, атомы Zn(II) образуют волнообразные цепочки, которые связаны друг с другом biim-4, формируя 2D-слой (рис. 31, справа). Далее эти слои соединяются между собой biim-4 в 3D сети. Кроме того, имеются водородные связи между аква-лигандами и атомами О гидроксо-групп лиганда L1 (O1W-H1A...O6* = 1.88 Å, O1W-H1B...O3* = 1.87 Å), что дополнительно стабилизирует трёхмерный каркас.

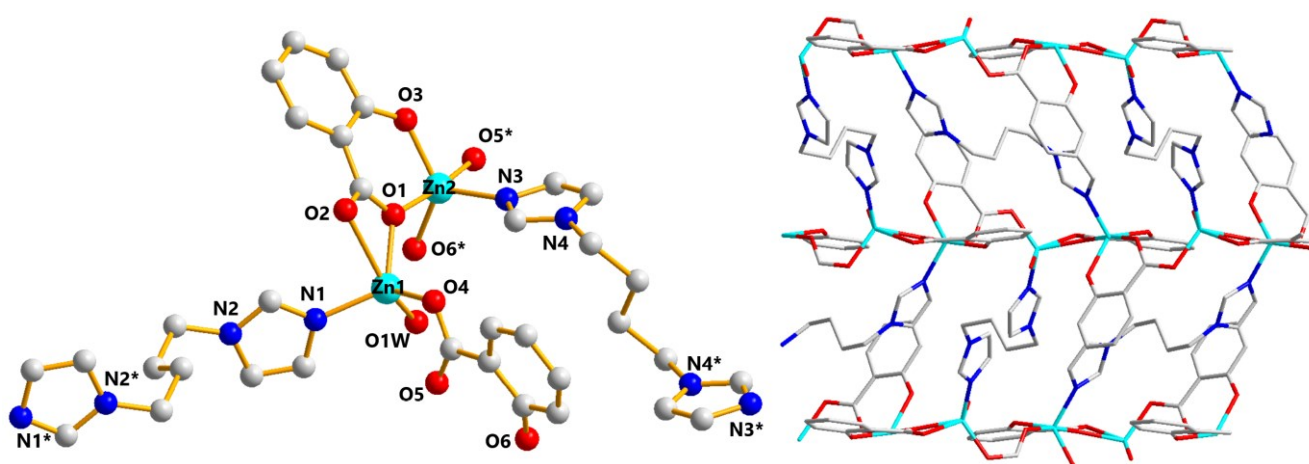


Рис. 31. Структура комплекса $[Zn_2(L1)_2(biim-4)(H_2O)]$ и 2D фрагмент его кристаллической упаковки [237].

Использование хлорзамещённого производного H_2L2 приводит к образованию $[Zn_2(L2)_2(biim-4)(H_2O)]$ (**5.2**, рис. 32), который сильно схож с **5.1**, однако есть ряд важных отличий. Во-первых, в **5.2** Zn1 является четырёхкоординированным в искажённом тетраэдрическом окружении, тогда как в соединении **5.1** Zn1 является пятикоординированным (тригональная бипирамида). Во-вторых, способы координации салицилат-анионов различны: в соединении **5.2** анионы L2 связаны с металлоцентром только 1 атомом О карбоксильных групп, тогда как в **5.1** наблюдается также и хелатная координация к Zn2 карбоксильной группой лиганда L1. Кроме того, атомы Н из имидазольного кольца и CH_2 -фрагмента biim-4-лиганда образуют межмолекулярные водородные связи с атомами С1 анионов L2 (C1-H1...C12 = 2.93 Å, C4-H4...C11 = 2.91 Å). Использование 5-хлор- и 5-бромпроизводных приводит к образованию изоморфных комплексов **5.3** и **5.4**, отличающихся лишь наличием ГС в структурах, т.е. мотивом упаковок, но не координационным связыванием.

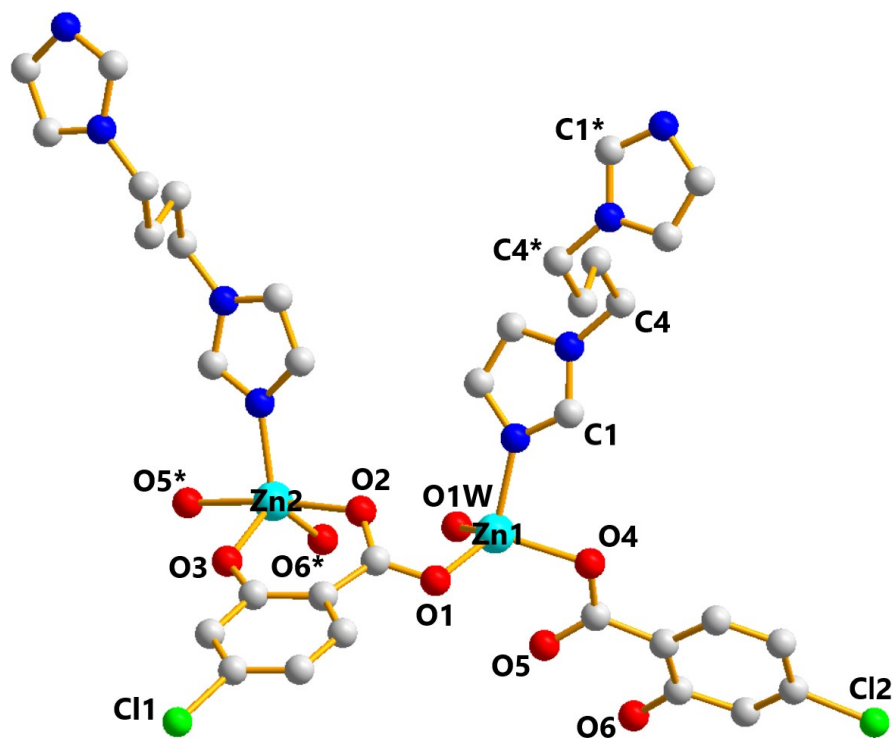


Рис. 32. Структура комплекса $[Zn_2(L2)_2(biim-4)(H_2O)]$ [237].

В случае с H_2L5 был получен комплекс $[Zn_2(L5)_2(biim-4)_2] \cdot 3H_2O$ (**5.5**) (рис. 33, слева), структурно отличающийся от предыдущих. В нём атом Zn1 координирован двумя карбоксилатными группами ($Zn1-O2 = 2.002 \text{ \AA}$, $Zn1-O7^* = 2.011 \text{ \AA}$) и атомами N двух лигандов biim-4 ($Zn1-N1 = 1.985 \text{ \AA}$, $Zn1-N5 = 1.996 \text{ \AA}$), находясь в искажённом тетраэдрическом окружении. Атом Zn2 гексакоординирован двумя O карбоксильных групп ($Zn2-O1 = 2.090 \text{ \AA}$, $Zn2-O8 = 2.044 \text{ \AA}$), двумя O 2-гидроксо-групп ($Zn2-O6 = 2.084 \text{ \AA}$, $Zn2-O3 = 2.058 \text{ \AA}$) и двумя атомами N двух лигандов biim-4 ($Zn2-N4^* = 2.137 \text{ \AA}$, $Zn2-N7 = 2.213 \text{ \AA}$), соответственно, демонстрируя искажённую октаэдрическую геометрию. Анионы L5 связывают атомы Zn1 и Zn2 в одномерную цепь, которые далее связываются biim-4 в 3D-каркас (рис. 33, справа). Интересно, что в данной структуре не было обнаружено водородных связей.

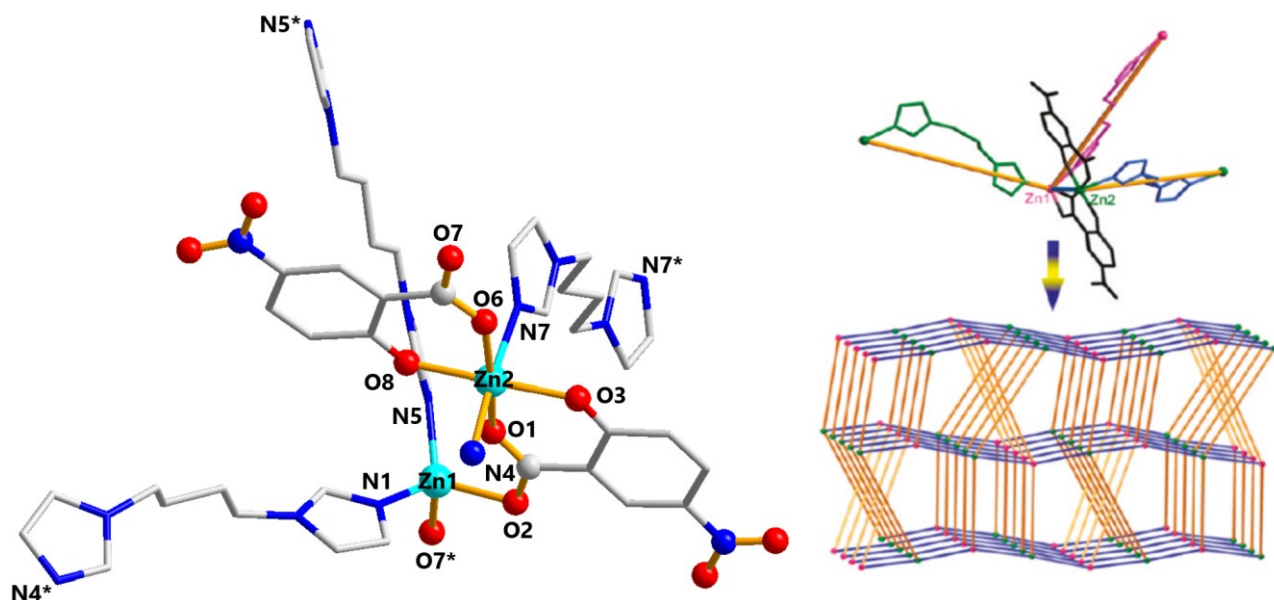


Рис. 33. Структура комплекса $[Zn_2(L5)_2(bim-4)] \cdot 3H_2O$ и схематичное изображение его 3D упаковки [237].

Полиядерные

Хорошим примером для рассмотрения влияния заместителей внутри одного N-донорного лиганда на структуру получаемых полиядерных комплексов Zn может служить работа [238], в которой были получены как дискретные полиядерные комплексы, так и координационные полимеры.

Так, использование в реакции Zn(II) с бензойной кислотой 2,3-диметилпиризина приводит к формированию трёхъядерного комплекса $[Zn_3(O_2CPh)_6(2,3-Me_2pyz)_2]$ (рис. 34), в котором ионы металла соединены шестью мостиковыми карбоксилатными лигандами, и два пиразиновых лиганда находятся в аксиальных положениях у крайних атомов металла, являющихся симметричными друг к другу. Интересно отметить, что наблюдается 2 способа мостиковой координации бензоатных лигандов [239–241]: первый – типичный мостиковый, когда каждый атом O координируется к атому Zn(II), а при втором способе происходит дополнительное связывание с ещё одним металлоцентром. Такой нестандартный способ координации приводит к большим искажениям вокруг Zn2. В результате, центральный атом Zn(II) гексакоординированы атомами O ($Zn1-O21 = 2.174 \text{ \AA}$, $Zn1-O31 = 2.036 \text{ \AA}$, $Zn1-O11 = 2.089 \text{ \AA}$), образуя геометрию искажённого октаэдра. Крайние же Zn(II) пентакоординированы 4 атомами O ($Zn2-O21 = 2.180 \text{ \AA}$, $Zn2-O22 = 2.180 \text{ \AA}$, $Zn2-O12 = 1.953 \text{ \AA}$, $Zn1-O32 = 1.953 \text{ \AA}$) и одним атомом N пиразинового лиганда ($Zn2-N1 = 2.075 \text{ \AA}$), давая геометрию искажённой тригональной бипирамиды. Расстояния $Zn \cdots Zn$ составляют 3.362 \AA , что больше, чем в биядерных комплексах типа «китайского фонарика» [230, 231].

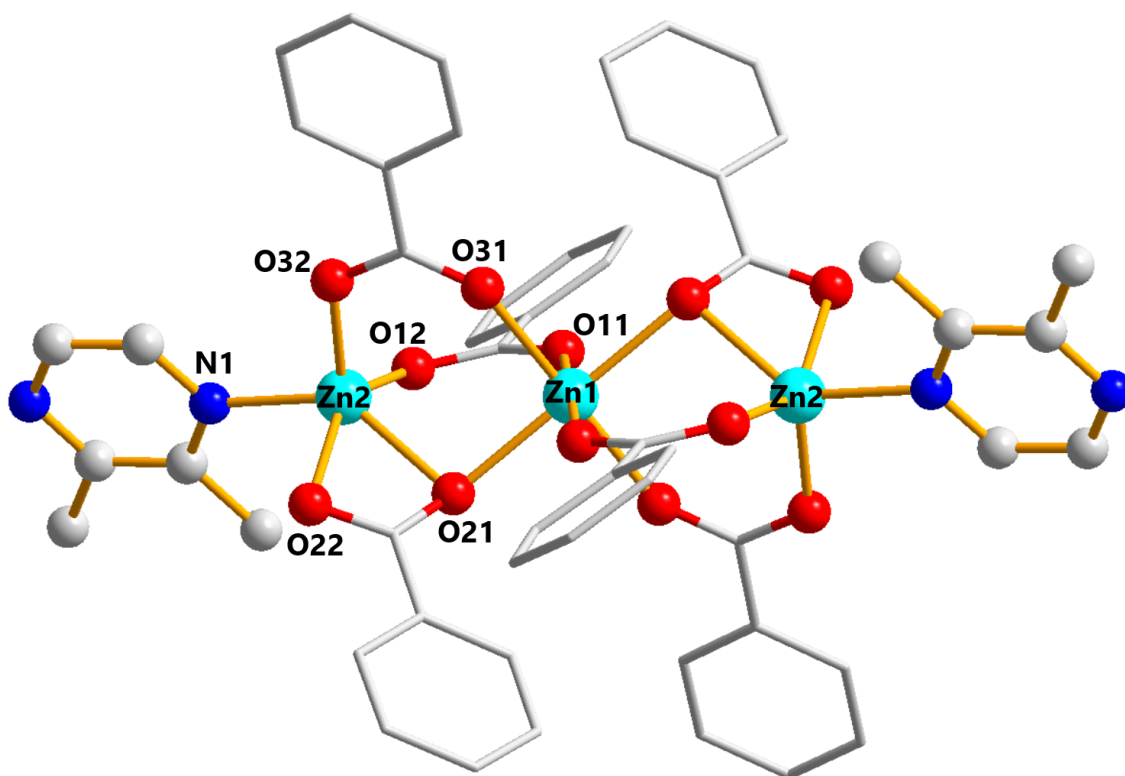


Рис. 34. Структура комплекса $[Zn_3(O_2CPh)_6(2,3-Me_2pyz)_2]$ [238].

Изменение положения метильных групп в N-донорном лиганде с 2,3- на 2,6- приводит к образованию уникального пятиядерного комплекса $[Zn_5(\mu_3-OH)_2(O_2CPh)_8(2,6-Me_2pyz)_2]$ (рис. 35), ось симметрии C_2 которого проходит через средний атом Zn(II). Это соединение содержит 6 мостиковых, 2 монодентатных бензоатных лигандов, двух μ_3 -гидроксильных групп и 2 терминальных пиразиновых лигандов. Центральный атом Zn1 полностью гексакоординирован атомами O четырех бензоатных ($Zn1-O21 = 2.083 \text{ \AA}$, $Zn1-O11 = 2.063 \text{ \AA}$) и двух гидроксолигандов ($Zn1-O1 = 2.111 \text{ \AA}$), образуя искаженный октаэдр. Два иона Zn2 тетракоординированы атомами O: два из них мостиковые, двух бензоатных лигандов ($Zn2-O22 = 1.996 \text{ \AA}$, $Zn2-O31 = 1.987 \text{ \AA}$), один от карбоксильной группы связанной монодентатно ($Zn2-O41 = 1.939 \text{ \AA}$), один принадлежит гидроксо-лиганду ($Zn2-O1 = 2.001 \text{ \AA}$). Последняя симметричная пара ионов Zn3 тетракоординирована двумя O двух мостиковых бензоатных лигандов ($Zn3-O12 = 1.933 \text{ \AA}$, $Zn3-O32 = 1.934 \text{ \AA}$), O гидроксильного лиганда ($Zn3-O1 = 1.941 \text{ \AA}$) и атомом N 2,6-диметилпиразина ($Zn3-N1 = 2.013 \text{ \AA}$) с образованием искажённой тетраэдрической геометрии. Расстояния между металлоцентрами: $Zn1 \cdots Zn2 = 3.295 \text{ \AA}$, $Zn1 \cdots Zn3 = 3.397 \text{ \AA}$ и $Zn2-Zn3 = 3.143 \text{ \AA}$.

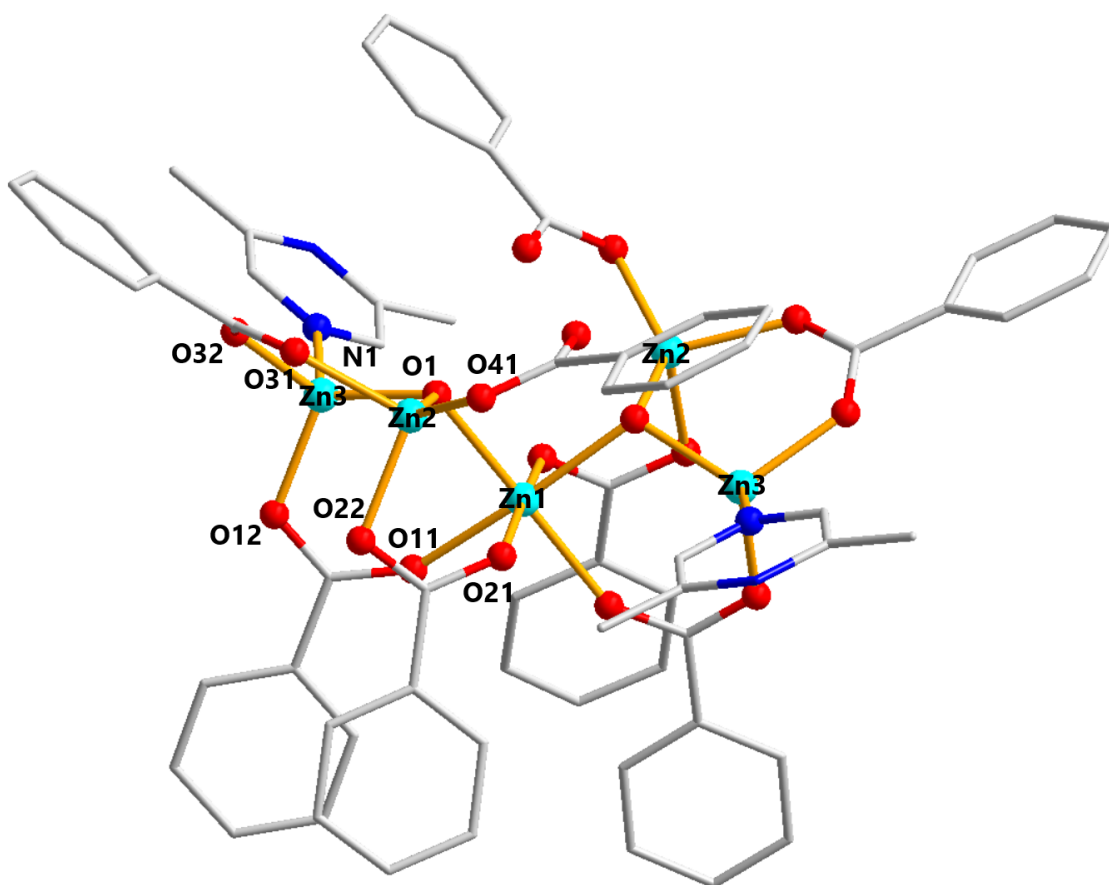


Рис. 35. Структура комплекса $[Zn_5(\mu_3-OH)_2(O_2CPh)_8(2,6-Me_2pyz)_2]$ [238].

Применение незамещённого пиразина позволило избавиться от стерических затруднений и привело к образованию 2D координационного полимера $[Zn(O_2CPh)(\mu_2-O_2CPh)(\mu_2-pyz)_{0.5}]_n$ (рис. 36). Асимметричное звено содержит два бензоатных лиганда и половину молекулы пиразина. Атомы Zn в данном соединении являются пентакоординированными 4 атомами O трёх карбоксилатных лигандов ($Zn1-O11 = 2.007 \text{ \AA}$, $Zn1-O12 = 2.341 \text{ \AA}$, $Zn1-O21 = 1.992 \text{ \AA}$, $Zn1-O11 = 1.963 \text{ \AA}$) и одним атомом N пиразинового лиганда ($Zn1-N1 = 2.085 \text{ \AA}$), формируя геометрию искажённой квадратной пирамиды.

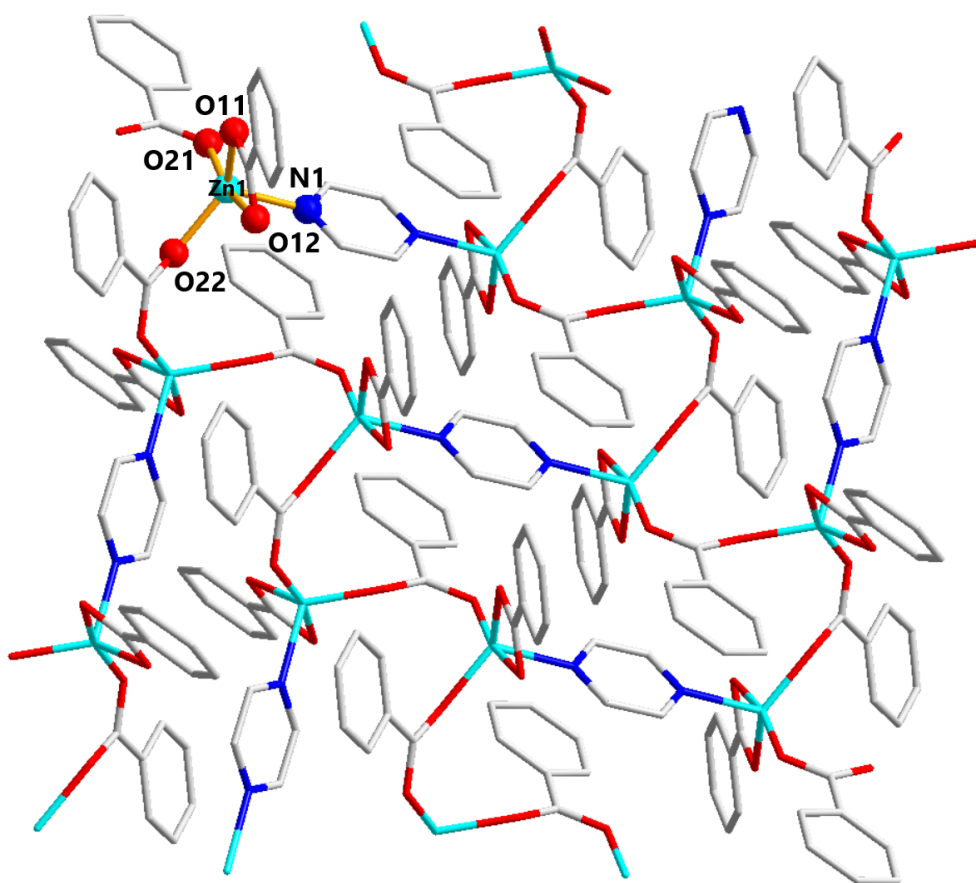


Рис. 36. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{O}_2\text{CPh})(\mu_2\text{-O}_2\text{CPh})(\mu_2\text{-pyz})_{0.5}]_n$ [238].

При взаимодействии $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с пиразином в кипящем этаноле был получен необычный семиядерный комплекс $[\text{Zn}_7(\mu_4\text{-O})_2(\text{OAc})_{10}(\text{pyz})_2]$ (рис. 37) [242]. Фрагмент Zn_7 состоит из двух псевдотетраэдрических единиц $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})$, соединенных общей вершиной $\text{Zn}(2)$. Молекулы пиразина связаны η^1 с $\text{Zn}(4)$, и их координация, по-видимому, вызывает небольшое искажение каждой единицы Zn_4 . Таким образом, как самое длинное расстояние $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ ($\text{Zn}(4) \cdots \text{Zn}(3) = 3.216 \text{ \AA}$), так и самое короткое ($\text{Zn}(4) \cdots \text{Zn}(2) = 3.053 \text{ \AA}$) связаны с $\text{Zn}(4)$. Остальные расстояния $\text{Zn} \cdots \text{Zn}$ находятся в диапазоне от 3.166 до 3.178 \AA и сравнимы с аналогичными расстояниями в $\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{OAc})_6$ (3.162 \AA) [243]. Каждый из трех атомов Zn в основании каждой единицы Zn_4 имеет искаженную тетраэдрическую геометрию, в то время как центральный атом Zn имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение. Каждое ребро каркаса Zn_7 образовано ацетатной группой, за исключением $\text{Zn}(4) \cdots \text{Zn}(2)$.

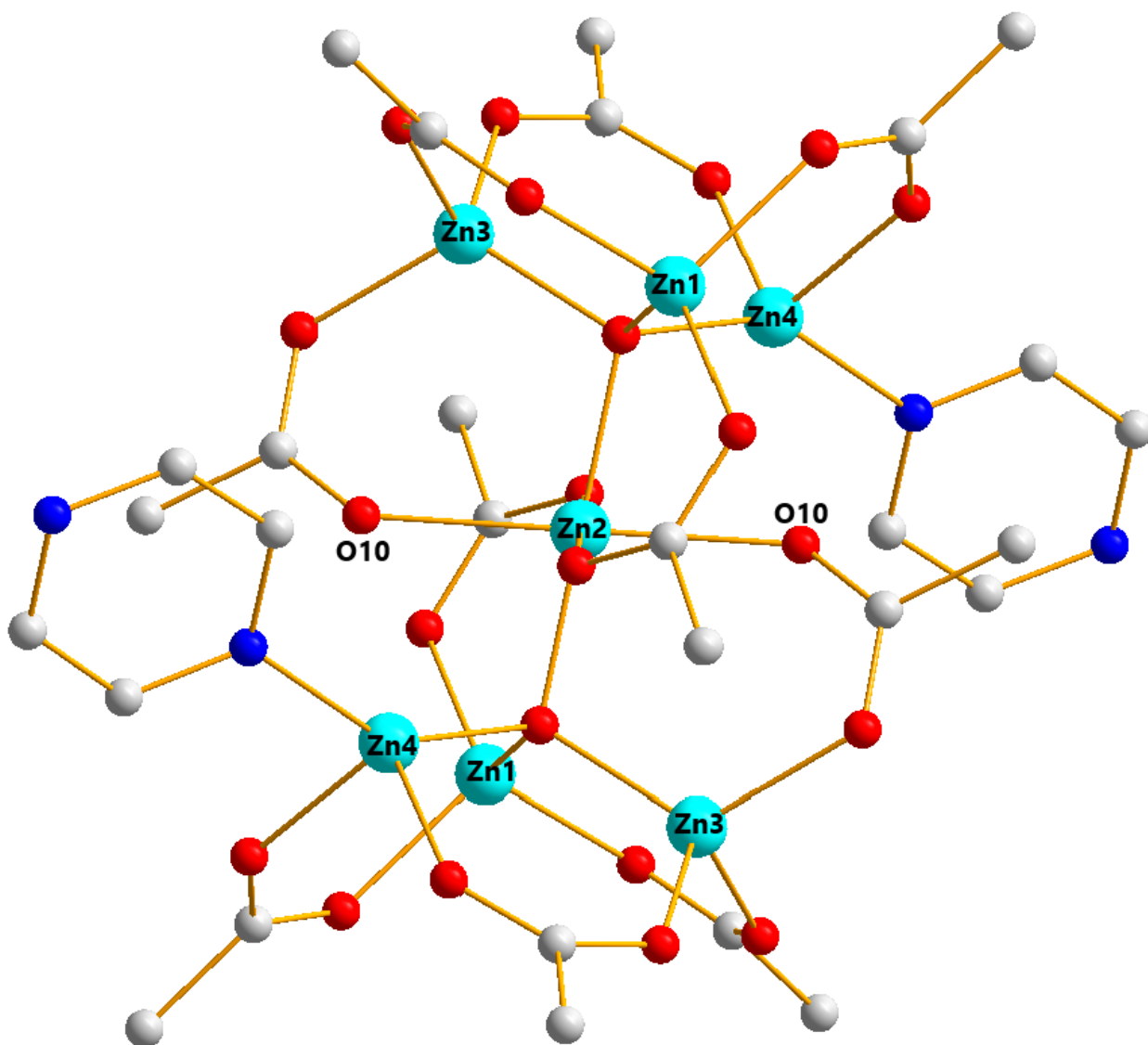


Рис. 37. Структура комплекса $[Zn_7(\mu_4-O)_2(OAc)_{10}(py_2)_2]$ [242].

С одним из ацетатных лигандов наблюдается короткое не связывающее расстояние $Zn(4) \cdots O(10) = 2.508 \text{ \AA}$, что значительно меньше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса для Zn и O [232]. Все длины связей Zn–O находятся в диапазоне $1.917\text{--}2.006 \text{ \AA}$, что немного больше, чем в $Zn_4(\mu_4-O)(OAc)_6$ (1.946 \AA) [243]. Расстояния Zn–N равны 2.072 \AA , что соответствует аналогичным литературным значениям [244].

2. Экспериментальная часть

2.1 Приборы и материалы

В работе использовались коммерчески доступные реактивы класса ч.д.а (либо соответствующие зарубежные аналоги) и выше. Растворители (ч.д.а.) использовались без дополнительной очистки. Пентаиодбензойная кислота была получена согласно литературной методике [245]. Эксперименты проводились на воздухе.

Установление кристаллической структуры методом РСА проводилось на дифрактометрах New Xcalibur (Agilent Technologies), оборудованным детектором CCD AtlasS2, с излучением MoK_α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) при $T = 130 \text{ K}$ и Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и источником $\text{I}\mu\text{S 3.0}$ (излучение MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при 150 K . Интегрирование сигналов дифракционного отражения, осуществление поправки на поглощение и определение параметров кристаллической ячейки проводились с использованием программного пакета CrysAlisPro (Agilent Technologies). Решение и расшифровка кристаллических структур проводились прямыми методами и были уточнены методом наименьших квадратов по сумме $|F_{hkl}|^2$ в анизотропном приближении (SHELX 2014/7; Sheldrick, 2014) с помощью программы ShelXle. Атомы водорода уточнялись в геометрически вычисленных положениях (в рамках модели “наездника”) [246]. Интерпретация кристаллографических результатов (анализ кристаллической структуры образцов, длин связей) проводилась с помощью программы Diamond 4 (с использованием файлов формата *CIF).

Рентгенофазовый анализ поликристаллов 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.). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина $\sim 100 \text{ мкм}$). Индексирование дифрактограмм проводили по монокристалльным данным. **Термогравиметрический анализ** проводили на термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter1. Образцы (10 мг) в открытых тиглях из Al_2O_3 нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере гелия при скорости потока 60 мл/мин в диапазоне температур $30-550^\circ\text{C}$. **Элементный анализ** проводился при помощи CHNS-анализатора vario MICRO cube.

Квантово-химические расчеты (single-point calculations) основаны на теории функционала плотности (DFT) в рамках теории Бейдера (метод QTAIM [247]). В качестве исходных данных использовались координаты атомов, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, без дополнительной оптимизации. В расчетах использован

функционал M06, разработанный для описания слабых дисперсных/нековалентных взаимодействий [248]. Скалярные релятивистские расчеты Дугласа-Кролла-Гесса выполнялись с использованием базисных множеств DZP-DKH [249, 250] для всех атомов. Производилось вычисление значений следующих параметров: электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, лапласиан $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$; расчет плотности энергии H , плотности потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$, лагранжиана кинетической энергии $G(\mathbf{r})$ и последующая количественная оценка энергии взаимодействия $I\cdots I$ осуществлялась по четырём методикам, описанным в работах [251–253]. Для визуализации электронного перекрытия атомов был проведен анализ градиента плотности (RDG) [254] построены диаграммы распределения $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, на которых отмечены критические точки (bond critical points), соответствующие точкам экстремума электронной плотности. Также построены диаграммы RDG-изоповерхностей. Для расчетов был использован программный пакет *Gaussian*.

Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии комплекса и лиганда, а также времена жизни фотолюминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенный ФЭУ R2658.

Магнитную восприимчивость (χ) поликристаллических образцов измеряли на SQUID-магнетометре MPMSXL фирмы «Quantum Design» в температурном интервале 2–300 К при напряженности магнитного поля 5 кЭ. Парамагнитные составляющие магнитной восприимчивости определяли с учетом диамагнитного вклада, оцененного из констант Паскаля. Эффективный магнитный момент вычисляли по формуле $\mu_{\text{eff}} = [3k\chi T / (N_A \mu_B^2)]^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$, где N_A , μ_B и k — число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана соответственно. Анализ экспериментальной зависимости магнитной восприимчивости от температуры проводили с использованием изотропного спин-гамильтониана общего вида $H = -2\sum J_{ij} S_i S_j$ в программе PH1 [255].

2.2 Синтез иодбензоатов Cu(II)

[Cu₂Pu₂(IBA)₄] (A1)

39.0 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 8 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 52.0 мкл Pu (0.64 ммоль) в 8 мл CH₃CN. Через 6 дней в закрытом флаконе были получены зелёные кристаллы **A1**. Выход 72%.

В расчёте на C₃₈H₂₆N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: C 35.73; H 2.37; N 2.19; найдено, %: C 35.90; H 2.51; N 2.24.

[Cu₂(CH₃CN)₂(IBA)₄] (A2)

Образование данного ацетонитрильного комплекса наблюдалось неоднократно с использованием различных пиридиновых производных. Ниже представлена схема, по которой был выделен первый кристаллический образец, в разделе «Обсуждение результатов» рассмотрены все иные случаи.

27.3 мг CuCl₂·2H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 8 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 31.9 мкл 2-МеРy (0.32 ммоль) в 10 мл CH₃CN. На следующий день в закрытом флаконе были получены зелёные кристаллы. Выход 80%.

В расчёте на C₃₂H₂₂N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: С 32.00; Н 2.18; N 2.33; найдено, %: С 31.78; Н 2.18; N 2.32.

[Cu₂(2-МеРy)₂(IBA)₄] (A3)

24.4 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.1 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (50 мг., 0.02 ммоль) и 40.0 мкл 2-МеРy (0.4 ммоль) в 5 мл CH₃CN. При медленном упаривании были получены зелёные кристаллы. Выход 78%.

В расчёте на C₄₀H₃₀N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: С 36.86; Н 2.47; N 2.15; найдено, %: С 36.72; Н 2.50; N 2.12.

[Cu₂(4-МеРy)₂(IBA)₄] (A4)

39.0 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 10 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 59.0 мкл 4-МеРy (0.64 ммоль) в 10 мл CH₃CN. При медленном упаривании были получены зелёные кристаллы. Выход 80%.

В расчёте на C₄₀H₃₀N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: С 36.86; Н 2.47; N 2.15; найдено, %: С 36.79; Н 2.51; N 2.09.

[Cu₂(4-EtРy)₄(IBA)₂Cl₂] (A5)

27.3 мг CuCl₂·2H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 8 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 73.3 мкл 4-EtРy (0.64 ммоль) в 10 мл CH₃CN. Образовывалось небольшое количество белой взвеси, которую отфильтровали и при медленном упаривании были получены тонкие зелёные пластинчатые кристаллы Выход 83%.

В расчёте на C₄₂H₄₄N₄O₄I₂Cu₂ вычислено, %: С 45.01; Н 3.96; N 5.00; найдено, %: С 45.36; Н 3.94; N 5.01.

[Cu₂(4-EtPy)₂(IBA)₄] (A6)

39.0 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 10 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 36.6 мкл 4-EtPy (0.32 ммоль) в 10 мл CH₃CN. Через 3 дня в закрытом флаконе были получены зелёные кристаллы. Выход 69%.

В расчёте на C₄₂H₃₄N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: С 37.82; Н 2.87; N 2.08; найдено, %: С 37.87; Н 2.80; N 2.11.

[Cu₂(2,3-MePy)₂(IBA)₄] (A7)

24.1 мг CuCl₂·2H₂O (0.14 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (70 мг, 0.28 ммоль) и 64.0 мкл 2,3-MePy (0.56 ммоль) в 3 мл EtOH. Через несколько дней в закрытом флаконе образовалась белая взвесь, после фильтрования и медленного упаривания начали расти зелёно-бирюзовые пластинчатые кристаллы. Выход 72%.

В расчёте на C₄₂H₃₄N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: С 37.82; Н 2.87; N 2.08; найдено, %: С 37.89; Н 2.93; N 2.15.

[Cu(3,4-MePy)₂Cl₂] (A8)

27.3 мг CuCl₂·2H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 10 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 36.2 мкл 3,4-MePy (0.32 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Через два дня в закрытом флаконе были получены небольшие голубые кристаллы. Выход 81%.

В расчёте на C₁₄H₁₈N₂Cl₂Cu₂ вычислено, %: С 48.21; Н 5.20 N 8.03; найдено, %: С 48.36; Н 5.18; N 8.00.

[Cu₂(3,4-MePy)₂(IBA)₄] (A9)

39.0 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.16 ммоль) растворяли в 10 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (80 мг, 0.32 ммоль) и 72.5 мкл 3,4-MePy (0.64 ммоль) в 10 мл CH₃CN. Через 3 дня в закрытом флаконе образовались зелёные сросшиеся кристаллы. Выход 79%.

В расчёте на C₄₂H₃₄N₂O₈I₄Cu₂ вычислено, %: С 37.83; Н 2.87; N 2.10; найдено, %: С 37.69; Н 2.85; N 2.06.

[Cu₂(3,5-MePy)₂(IBA)₄] (A10)

14.6 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.06 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором ИВА (30 мг, 0.12 ммоль) и 27.6 мкл 3,5-MePy (0.24 ммоль) в 6 мл CH₃CN. Через несколько дней медленного упаривания были получены зелёные кристаллы. Выход 70%.

В расчёте на $C_{42}H_{34}N_2O_8I_4Cu_2$ вычислено, %: С 37.83; Н 2.87; N 2.10; найдено, %: С 37.78; Н 2.81; N 2.11.

2.3 Синтез диодсалицилатов Cu(II)

(Et₃NH)₂[Cu(DISA)₂] (E1)

15.2 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.09 ммоль) растворяли в 4 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 50.0 мкл Et_3N (0.36 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через 2 дня медленного упаривания образовались тёмные коричневато-зелёные кристаллы. Выход 84%.

В расчёте на $C_{26}H_{36}N_2O_6I_4Cu_1$ вычислено, %: С 29.91; Н 3.48; N 2.69; найдено, %: С 29.87; Н 3.51; N 2.72.

(Pr₃NH)[Cu₂(HDISA)₄Cl₂] (E2)

15.2 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.09 ммоль) растворяли в 3.5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 34.2 мкл Pr_3N (0.18 ммоль) в 4 мл CH_3CN . Через несколько дней в закрытом флаконе образовались зелёные кристаллы. Выход 80%.

В расчёте на $C_{37}H_{38}N_1O_{12}I_8Cl_2Cu_2$ вычислено, %: С 23.37; Н 2.01; N 0.74; найдено, %: С 23.50; Н 2.00; N 0.73.

(Pr₃NH)₂[Cu(DISA)₂] (E3)

8.7 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (40 мг, 0.1 ммоль) и 39.0 мкл Pr_3N (0.2 ммоль) в 8 мл CH_3CN . При медленном упаривании сразу начали образовываться тёмные коричнево-зелёные пластинчатые кристаллы. Выход 83%.

В расчёте на $C_{32}H_{48}N_2O_6I_4Cu_1$ вычислено, %: С 34.08; Н 4.29; N 2.49; найдено, %: С 34.03; Н 4.32; N 2.53.

(Bu₃NH)₂[Cu₂(HDISA)₅Cl](CH₃CN) (E4)

17.4 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.1 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (80 мг, 0.2 ммоль) и 49.0 мкл Bu_3N (0.2 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через несколько дней медленного упаривания образовались зелёные кристаллы.

(Bu₃NH)₂[Cu(DISA)₂] (E5)

8.7 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.05 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (40 мг, 0.1 ммоль) и 49.0 мкл Bu_3N (0.6 ммоль) в 8 мл CH_3CN . На следующий день при упаривании образовались зелёные кристаллы. Выход 87%.

В расчёте на $C_{38}H_{60}N_2O_6I_4Cu_1$ вычислено, %: С 37.66; Н 4.99; N 2.31; найдено, %: С 37.21; Н 5.03; N 2.40.

[CuPy₂(HDISA)₂] (E6)

44.0 мг $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.18 ммоль) растворяли в 6 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (140 мг, 0.36 ммоль) и 58.0 мкл Py (0.72 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через 3 дня упаривания образовались фиолетовые пластинчатые кристаллы. Выход 87%.

В расчёте на $C_{24}H_{16}N_2O_6I_4Cu_1$ вычислено, %: С 28.84; Н 1.61; N 2.80; найдено, %: С 28.95; Н 1.71; N 2.89.

[Cu₄Py₄(DISA)₄] (E7)

7.7 мг $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.03 ммоль) растворяли в 5 мл. CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (25 мг, 0.06 ммоль) и 5.4 мкл Py (0.06 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через несколько дней медленного упаривания образовались небольшие тёмно-зелёные кристаллы и небольшое количество более светлых.

[Cu(2-MePy)₂(HDISA)₂] (E8)

19.7 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.12 ммоль) растворяли в 4 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (90 мг, 0.23 ммоль) и 45.5 мкл 2-MePy (0.46 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через 2 дня упаривания образовались фиолетовые кристаллы. Выход 85%.

В расчёте на $C_{26}H_{20}N_2O_6I_4Cu_1$ вычислено, %: С 30.39; Н 1.96; N 2.72; найдено, %: С 30.51; Н 2.07; N 2.78.

[Cu₂(CH₃CN)₂(DISA)₄] (E9)

Образование данного ацетонитрильного комплекса наблюдалось неоднократно в реакциях с участием различных пиридинов. Ниже представлена методика первого полученного кристаллического образца, а в разделе «обсуждение результатов» рассмотрены все случаи его получения.

27.8 мг $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.12 ммоль) растворяли в 4 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (90 мг, 0.23 ммоль) и 22.8 мкл 2-MePy (0.23 ммоль) в 4 мл CH_3CN . Через 2 часа в закрытом флаконе начали образовываться зелёные сросшиеся кристаллы с коричневым аморфным осадком.

{[Cu(2-MePy)(DISA)]_n} (E10)

9.3 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.04 ммоль) растворяли в 4 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (30 мг, 0.08 ммоль) и 15.2 мкл 2-MePy (0.16 ммоль) в 4 мл EtOH. На следующий день в закрытом флаконе образовались тёмно-зелёные кристаллы.

[Cu(3-MePy)₂(HDISA)₂] (E11)

21.7 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 35.0 мкл 3-MePy (0.36 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Через 2 дня упаривания образовались фиолетовые пластинчатые кристаллы. Выход 79%.

В расчёте на C₂₆H₂₂N₂O₆I₄Cu₁ вычислено, %: С 30.33; Н 2.15; N 2.72; найдено, %: С 30.38; Н 2.17; N 2.70.

[Cu₂(3-MePy)₄(HDISA)₂Cl₂] (E12)

15.3 мг CuCl₂·2H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 5 мл. CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 35.0 мкл 3-MePy (0.36 ммоль) в 5 мл CH₃CN. На следующий день в закрытом флаконе образовались голубые кристаллы. Выход 79%.

В расчёте на C₃₈H₃₄N₄O₆I₄Cl₂Cu₂ вычислено, %: С 33.88; Н 2.55; N 4.16; найдено, %: С 33.97; Н 2.65; N 4.29.

[Cu₄(3-MePy)₄(DISA)₄] (E13)

6.6 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.03 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (20 мг, 0.05 ммоль) и 5.0 мкл 3-MePy (0.05 ммоль) в 5 мл CH₃CN. На следующий день в закрытом флаконе образовались зелёные кристаллы. Выход 77%.

В расчёте на C₅₂H₃₆N₄O₁₂I₈Cu₄ вычислено, %: С 28.69; Н 1.67; N 2.58; найдено, %: С 28.74; Н 1.76; N 2.50.

(4-MePyH)[Cu(4-MePy)(HDISA)(DISA)]·CH₃CN (E14)

17 мг CuI (0.09 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 17.5 мкл 4-MePy (0.18 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Через 3 дня медленного упаривания образовались зелёные пластинчатые кристаллы.

[Cu₃(4-MePy)₆(HDISA)₂Cl₄] (E15)

15.3 мг CuCl₂·2H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 3 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 17.5 мкл 4-MePy (0.18 ммоль) в 4 мл CH₃CN. Сразу после

смешивания растворов образовался голубой аморфный осадок, из которого после 4 дней в закрытом флаконе образовались кристаллы голубого цвета. Выход 73%.

В расчёте на $C_{50}H_{48}N_6O_6I_4Cl_4Cu_3$ вычислено, %: С 36.04; Н 2.91; N 5.05; найдено, %: С 35.91; Н 3.00; N 5.15.

{[Cu(4-MePy)(DISA)]}_n (E16)

9.3 мг $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.04 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (30 мг, 0.08 ммоль) и 15.0 мкл 4-MePy (0.16 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Через 7 дней в закрытом флаконе образовались зелёные кристаллы.

[Cu₄(4-MePy)₄(DISA)₄] (E17)

15.3 мг $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.06 ммоль) растворяли в 5 мл EtOH и смешивали с раствором H_2DISA (50 мг, 0.12 ммоль) и 12.5 мкл 4-MePy (0.12 ммоль) в 5 мл EtOH. На следующий день в закрытом флаконе образовались тёмно-зелёные кристаллы. Выход 83%.

В расчёте на $C_{52}H_{36}N_4O_{12}I_8Cu_4$ вычислено, %: С 28.69; Н 1.67; N 2.58; найдено, %: С 28.77; Н 1.79; N 2.64.

[Cu₃(4-EtPy)₆(HDISA)₂Cl₄] (E18)

15.3 мг $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.09 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 40.8 мкл 4-EtPy (0.36 ммоль) в 5 мл CH_3CN . На следующий день при упаривании образовались голубые кристаллы. Выход 81%.

В расчёте на $C_{56}H_{60}N_6O_6I_4Cl_4Cu_3$ вычислено, %: С 38.42; Н 3.46; N 4.80; найдено, %: С 38.30; Н 3.45; N 4.87.

[Cu₄(4-EtPy)₄(DISA)₄] (E19)

15.3 мг $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.06 ммоль) растворяли в 5 мл CH_3CN и смешивали с раствором H_2DISA (50 мг, 0.12 ммоль) и 14.6 мкл 4-EtPy (0.12 ммоль) в 5 мл CH_3CN . Сразу после смешивания растворов образовался зелёный некристаллический осадок, из которого через 2 дня в закрытом флаконе образовались зелёные кристаллы. Выход 85%.

В расчёте на $C_{56}H_{44}N_4O_{12}I_8Cu_4$ вычислено, %: С 30.11; Н 1.99; N 2.51; найдено, %: С 30.02; Н 2.06; N 2.57.

[Cu₂(3,4-MePy)₄(HDISA)₂Cl₂] (E20)

15.3 мг CuCl₂·2H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 4 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 40.4 мкл 3,4-MePy (0.36 ммоль) в 4.5 мл CH₃CN. Через 2 дня в закрытом флаконе образовались голубые сросшиеся кристаллы. Выход 82%.

В расчёте на C₄₂H₄₂N₄O₆I₄Cl₂Cu₂ вычислено, %: С 35.96; Н 3.02; N 4.00; найдено, %: С 36.08; Н 3.10; N 4.11.

[Cu₄(3,4-MePy)₄(DISA)₄] (E21)

6.6 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.03 ммоль) растворяли в 8 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (20 мг, 0.06 ммоль) и 5.8 мкл 3,4-MePy (0.06 ммоль) в 5 мл CH₃CN. При почти полном упаривании раствора образовались небольшие зелёные кристаллы.

[Cu₂(3,5-MePy)₄(HDISA)₂Cl₂] (E22)

4.4 мг CuCl₂·2H₂O (0.03 ммоль) растворяли в 10 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (20 мг, 0.06 ммоль) и 11.7 мкл 3,5-MePy (0.12 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Сразу после смешивания растворов образовался голубой аморфный осадок, из которого на следующий день в закрытом флаконе образовались мелкие голубые кристаллы.

[Cu₄(3,5-MePy)₄(DISA)₄] (E23)

3.1 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.01 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (10 мг, 0.03 ммоль) и 2.9 мкл 3,5-MePy (0.03 ммоль) в 5 мл CH₃CN. На следующий день в закрытом флаконе образовались небольшие зелёные кристаллы.

[Cu(3,5-MePy)₂(HDISA)₂] (E24)

3.1 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.01 ммоль) растворяли в 8 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (10 мг, 0.03 ммоль) и 5.8 мкл 3,5-MePy (0.05 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Через 2 дня медленного упаривания образовались фиолетовые кристаллы. Выход 77%.

В расчёте на C₂₈H₂₄N₂O₆I₄Cu₁ вычислено, %: С 31.80; Н 2.48; N 2.65; найдено, %: С 31.82; Н 2.48; N 2.64.

[Cu₄(2,6-MePy)₄(DISA)₄] (E25)

15.4 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.06 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (50 мг, 0.12 ммоль) и 29.7 мкл 2,6-MePy (0.24 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Сразу после смешивания растворов образовался зелёный аморфный осадок, из которого через несколько часов в закрытом флаконе начали образовываться зелёные кристаллы.

{[Cu(3-BrPy)I]}_n (E26)

17.0 мг CuI (0.09 ммоль) растворяли в 5 мл CH₃CN и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 17.3 мкл 3-BrPy (17.3 ммоль) в 5 мл CH₃CN. Сразу после смешивания растворов образовался белый аморфный осадок, из которого через 3 дня в закрытом флаконе начали образовываться бесцветные игольчатые кристаллы.

2.4 Синтез пентаиодбензоатов Cu(II)

[CuPy₂(PIBA)₂] (O1)

6.4 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.03 ммоль) растворяли в 1 мл ДМФА и смешивали с раствором HPIBA (40 мг, 0.05 ммоль) и 8.6 мкл Py (0.1 ммоль) в 1 мл ДМФА. Диффузия паров диэтилового эфира ведет к образованию коричневых кристаллов. Выход 79%.

В расчёте на C₂₄H₁₀N₂O₄I₁₀Cu₁ вычислено, %: С 16.72; Н 0.59; N 1.63; найдено, %: С 16.77; Н 0.62; N 1.69.

[Cu(3,5-MePy)₂(PIBA)₂] (O2)

12.9 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.05 ммоль) растворяли в 1 мл ДМФА и смешивали с раствором HPIBA (80 мг, 0.11 ммоль) и 24.3 мкл 3,5-MePy (0.20 ммоль) в 2 мл ДМФА. Диффузия паров диэтилового эфира ведет к образованию коричневых кристаллов. Выход 83%.

В расчёте на C₂₈H₁₈N₂O₄I₁₀Cu₁ вычислено, %: С 18.90; Н 1.03; N 1.58; найдено, %: С 18.95; Н 1.06; N 1.61.

[Cu(2,6-MePy)₂(PIBA)₂] (O3)

12.9 мг Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.05 ммоль) растворяли в 1 мл ДМФА и смешивали с раствором HPIBA (80 мг, 0.11 ммоль) и 23.0 мкл 2,6-MePy (0.20 ммоль) в 2 мл ДМФА. Диффузия паров диэтилового эфира ведет к образованию коричневых кристаллов. Выход 87%.

В расчёте на C₂₈H₁₈N₂O₄I₁₀Cu₁ вычислено, %: С 18.90; Н 1.03; N 1.58; найдено, %: С 18.97; Н 1.05; N 1.63.

[Cu(4-MePy)(PIBA)₂(DMF)_{1.5}(H₂O)_{0.5}]·2DMF (O4)

12.9 мг. Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.05 ммоль) растворяли в 1 мл ДМФА и смешивали с раствором HPIBA (80 мг, 0.11 ммоль) и 20.7 мкл. 4-MePy (0.20 ммоль) в 2 мл ДМФА. Диффузия паров диэтилового эфира ведет к образованию зеленых кристаллов. Выход 81%.

В расчёте на C_{30.5}H_{32.5}N_{4.5}O₈I₁₀Cu₁ вычислено, %: С 19.05; Н 1.70; N 3.28; найдено, %: С 19.02; Н 1.77; N 3.31.

2.5 Синтез иодбензоатов Zn(II)

[Zn₂Py₂(IBA)₄] (B1)

30.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.10 ммоль) растворяли в 5 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (50 мг, 0.20 ммоль) и 32.0 мкл Py (0.40 ммоль) в 5 мл EtOH. Через 2 дня медленного упаривания образовались бесцветные кристаллы. Выход 83%.

В расчёте на C₃₈H₂₆N₂O₈I₄Zn₂ вычислено, %: С 35.80; Н 2.06; N 2.20; найдено, %: С 35.92; Н 2.11; N 2.27.

[Zn₂(3-MePy)₂(IBA)₄] (B2)

42.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.14 ммоль) растворяли в 2 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (70.0 мг, 0.28 ммоль) и 55.0 мкл 3-MePy (0.56 ммоль) в 2 мл EtOH. Через 3 дня медленного упаривания образовались бесцветные кристаллы. Выход 79%.

В расчёте на C₄₀H₃₀N₂O₈I₄Zn₂ вычислено, %: С 36.87; Н 2.32; N 2.15; найдено, %: С 36.97; Н 2.39; N 2.14.

[Zn₂(3,5-MePy)₂(IBA)₄] (B3)

30.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.10 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (50 мг, 0.20 ммоль) и 46.0 мкл 3,5-MePy (0.40 ммоль) в 3 мл EtOH. Через 5 дней упаривания образовались бесцветные кристаллы. Выход 84%.

В расчёте на C₄₂H₃₄N₂O₈I₄Zn₂ вычислено, %: С 37.90; Н 2.58; N 2.11; найдено, %: С 37.95; Н 2.62; N 2.12.

[Zn₂(4-EtPy)₂(IBA)₄] (B4)

42.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.14 ммоль) растворяли в 2 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (70.0 мг, 0.28 ммоль) и 64.0 мкл 4-EtPy (0.57 ммоль) в 2 мл EtOH. Через 5 дней медленного упаривания образовались бесцветные кристаллы.

В расчёте на C₄₂H₃₄N₂O₈I₄Zn₂ вычислено, %: С 37.90; Н 2.58; N 2.11; найдено, %: С 37.95; Н 2.64; N 2.17.

[Zn₂(3-ClPy)₂(IBA)₄] (B5)

42.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.14 ммоль) растворяли в 2 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (70 мг, 0.28 ммоль) и 53.0 мкл 3-ClPy (0.57 ммоль) в 2 мл EtOH. При почти полном упаривании раствора образовались бесцветные кристаллы.

В расчёте на $C_{38}H_{24}N_2O_8I_4Cl_2Zn_2$ вычислено, %: С 33.99; Н 1.80; N 2.09; найдено, %: С 34.07; Н 1.88; N 1.89.

(2,4,6-МеPyH)₂[Zn₃(IBA)₆(OH)₂] (B6)

42.0 мг $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.14 ммоль) растворяли в 2 мл EtOH и смешивали с раствором ИВА (70 мг, 0.28 ммоль) и 71.0 мкл 2,4,6-МеPy (0.56 ммоль) в 2 мл EtOH. При почти полном упаривании раствора образовались бесцветные кристаллы. Выход 79%.

В расчёте на $C_{58}H_{50}N_2O_{14}I_6Zn_3$ вычислено, %: С 35.66; Н 2.58; N 1.44; найдено, %: С 35.70; Н 2.63; N 1.45.

2.6 Синтез дииодсалицилатов Zn(II)

[Zn(3-МеPy)₂(HDISA)₂] (C1)

27.0 мг $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.09 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 35.0 мкл 3-МеPy (0.36 ммоль) в 3 мл EtOH. На следующий день упаривания образовались бесцветные кристаллы. Выход 79%.

В расчёте на $C_{26}H_{20}N_2O_6I_4Zn_1$ вычислено, %: С 31.29; Н 2.44; N 2.61; найдено, %: С 31.11; Н 2.35; N 2.69.

[Zn(4-МеPy)₂(HDISA)₂] (C2)

27.0 мг $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.09 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 35.0 мкл 4-МеPy (0.36 ммоль) в 3 мл EtOH. На следующий день в закрытом флаконе образовались бесцветные кристаллы. Выход 83%.

В расчёте на $C_{26}H_{20}N_2O_6I_4Zn_1$ вычислено, %: С 30.36; Н 1.96; N 2.73; найдено, %: С 30.27; Н 1.92; N 2.80.

[Zn(3,5-МеPy)₂(HDISA)₂] (C3)

27.0 мг $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.09 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 40.0 мкл 3,5-МеPy (0.36 ммоль) в 3 мл EtOH. Через несколько часов в закрытом флаконе образовались бесцветные кристаллы. Выход 81%.

В расчёте на $C_{28}H_{24}N_2O_6I_4Zn_1$ вычислено, %: С 31.83; Н 2.26; N 2.65; найдено, %: С 31.59; Н 2.22; N 2.71.

[Zn(3,4-MePy)₂(HDISA)₂] (C4)

27.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 41.0 мкл 3,4-MePy (0.36 ммоль) в 3 мл EtOH. На следующий день упаривания образовались бесцветные кристаллы. Выход 87%.

В расчёте на C₂₈H₂₄N₂O₆I₄Zn₁ вычислено, %: С 31.83; Н 2.26; N 2.65; найдено, %: С 31.61; Н 2.32; N 2.73.

[Zn(3-BrPy)₂(HDISA)₂] (C5)

27.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 3 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 35.0 мкл 3-BrPy (0.36 ммоль) в 3 мл EtOH. На следующий день медленного упаривания образовались бесцветные прямоугольные кристаллы. Выход 87%.

В расчёте на C₂₄H₁₄N₂O₆I₄Br₂Zn₁ вычислено, %: С 24.92; Н 1.22; N 2.42; найдено, %: С 24.80; Н 1.25; N 2.47.

[Zn(3-ClPy)₂(HDISA)₂] (C6)

27.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.09 ммоль) растворяли в 4 мл EtOH и смешивали с раствором H₂DISA (70 мг, 0.18 ммоль) и 34.0 мкл 3-ClPy (0.36 ммоль) в 3.5 мл EtOH. Через 3 дня медленного упаривания образовались бесцветные кристаллы. Выход 84%.

В расчёте на C₂₄H₁₄N₂O₆I₄Cl₂Zn₁ вычислено, %: С 26.98; Н 1.32; N 2.62; найдено, %: С 26.91; Н 1.34; N 2.67.

2.7 Синтез пентаиодбензоатов Zn(II)

[Zn(3,5-MePy)₂(PIBA)₂] (D1)

16.0 мг Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.05 ммоль) растворяли в 1 мл ДМФА и смешивали с раствором НРІВА (80 мг, 0.11 ммоль) и 24.0 мкл 3,5-MePy (0.21 ммоль) в 2 мл ДМФА. Диффузия паров диэтилового эфира ведет к образованию желтоватых кристаллов. Выход 79%.

В расчёте на C₂₈H₁₈N₂O₄I₁₀Zn₁ вычислено, %: С 18.89; Н 1.02; N 1.57; найдено, %: С 19.01; Н 1.10; N 1.65.

[Zn(DMF)₃(NO₃)(PIBA)] (D2)

Образование данного комплекса наблюдалось неоднократно в реакциях с различными замещенными пиридинами. Ниже представлена методика, по которой был получен первый кристаллический образец, а в разделе «Обсуждение результатов» рассмотрены все случаи его получения.

23.7 мг. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.08 ммоль) растворяли в 1 мл ДМФА и смешивали с раствором НРІВА (120 мг., 0.16 ммоль) и 30.0 мкл 3-СІРу (0.32 ммоль) в 2 мл ДМФА. Диффузия паров диэтилового эфира ведет к образованию желтоватых кристаллов. Выход 84%.

В расчёте на $C_{16}H_{21}N_4O_8I_5Zn_1$ вычислено, %: С 17.52; Н 1.93; N 5.11; найдено, %: С 17.69; Н 2.01; N 5.27.

3. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось нами в литературном обзоре, строение карбоксилатных комплексов, образующихся в той или иной реакции, зависит от множества факторов: природа металла и органических лигандов, их соотношение, условия синтеза, растворитель и т.д.

В нашей работе мы провели систематический скрининг реакций различных солей Cu(II) или Zn(II) с ароматическими иодзамещёнными кислотами (2-иодбензойная, 3,5-дииодсалициловая и пентаиодбензойная), различными триалкиламинами или замещёнными пиридинами в разных соотношениях и, в некоторых случаях, с использованием разных растворителей. Такой подход способствует более полному изучению влияния исходных условий и реагентов на структуру продуктов реакций. Выбор кислот в случаях НІВА и Н₂DISA был обусловлен их коммерческой доступностью в сочетании со слабой изученностью их координационной химии. НРІВА представляла интерес в силу своей уникальной природы – это «сверхтяжелая» ароматическая карбоновая кислота, не содержащая связей С-Н, что само по себе является в высшей степени благоприятной ситуацией для образования ГС. В то же время, несмотря на то, что ее синтез был описан около 40 лет назад [245], ее координационная химия не была изучена в принципе.

Для синтезов комплексов меди с использованием Н₂DISA и НІВА в большинстве случаев в качестве растворителя использовался ацетонитрил ввиду его высокой полярности и хорошей растворимости реагентов. Однако в некоторых случаях ацетонитрил проявлял себя также в роли лиганда – в этих случаях проводились альтернативные эксперименты с участием EtOH. Для синтезов с НРІВА использовался ДМФА, так как это единственный из широко доступных растворителей, в котором она растворяется в достаточной степени. В этих случаях кристаллы получали методом медленной диффузии диэтилового эфира.

3.1 Иодбензоаты Cu(II)

Была проведена расширенная серия экспериментов с варьированием следующих параметров: а) соль Cu²⁺ (хлорид либо нитрат), б) соотношение реагентов (основание/кислота = 1 или 2) и в) пиридиновый лиганд. Обобщение результатов приведено в таблице 1; полученные данные опубликованы в работе [256]. Практически все продукты были успешно идентифицированы как однофазные образцы посредством РФА. Термическую стабильность чистых фаз исследовали с помощью ТГА.

[Cu₂(CH₃CN)₂(IBA)₄]

Между продуктами, образующимися в присутствии разных пиридинов, имеется существенное различие в строении. Наиболее очевидны случаи 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилпиридинов: они не образуют гетеролептических карбоксилатных комплексов, скорее всего, из-за своих стерических особенностей. Вместо них образуется ацетонитрильный комплекс **A2** (рис. 38). Он является представителем хорошо известной группы биядерных комплексов типа «китайского фонарика» с 4 мостиковыми карбоксилатными лигандами (Cu–O = 1.959–1.971 Å) и 2 координированными молекулами растворителя в апикальных положениях (Cu–N = 2.190 Å), образуя геометрию квадратной пирамиды у каждого атома меди. Расстояния Cu···Cu составляют 2.64 Å, что является типичным значением [223, 257, 258]. В случае с другими азотными лигандами получение данного комплекса носит случайный характер. В частности, в экспериментах № 5, 7, 9, 12, 19-20, 25, 29-30, 31, 33-34, 36-37 (табл. 1) получена чистая фаза **A2**; в виде смеси она была идентифицирована по РФА в случаях № 27-28.

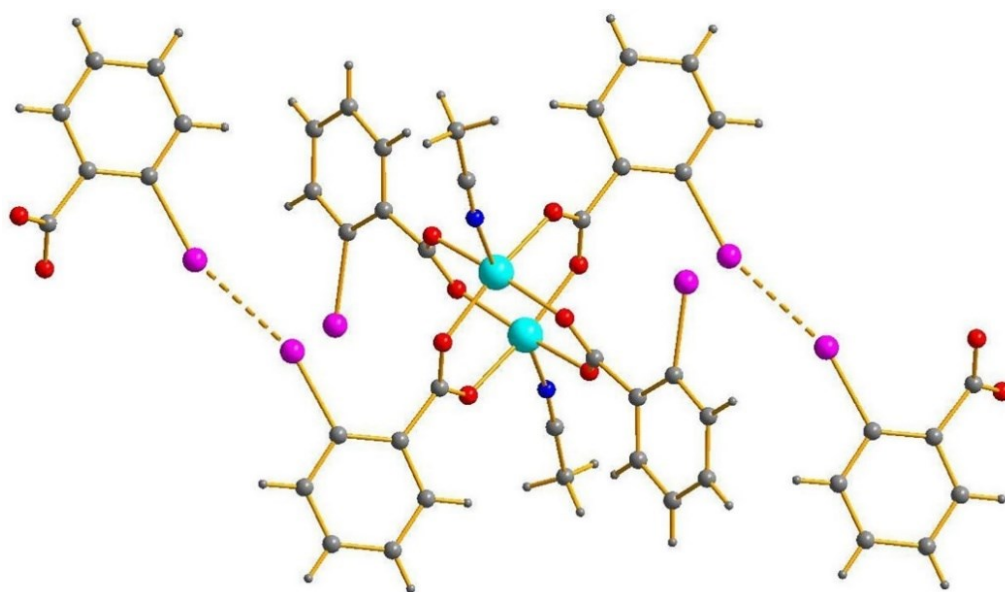


Рис. 38. Структура ацетонитрильного комплекса **A2**. Пунктиром показаны ГС I···I.

[CuL₂Cl₂] и [Cu₂(4-EtPy)₄(IBA)₂Cl₂]

Как видно из Табл. 1, реакции с CuCl₂·2H₂O обычно приводили к образованию нейтральных хлоридных комплексов типа [CuL₂Cl₂] (в виде отдельного продукта или компонента смеси). Ранее известные комплексы [CuL₂Cl₂] были выделены в чистом виде при L = Py (№ 2), 4-MePy (№ 10-11), 2,4,6-MePy (№ 32) и 3-BrPy (№ 35), а также в виде примеси при L = Py (№1), 4-EtPy (№ 14) и 2,6-MePy (№ 27-28).

Соединение **A8** также принадлежит к этому семейству; его геометрия типична для данного класса (плоскоквадратная, Cu-Cl = 2.292 Å, Cu-N = 2.001 Å). Случай с 4-EtPy представляет собой исключение из этого правила: здесь образуется гетеролептический биядерный комплекс **A5** (рис. 39). В его структуре координационная сфера каждого из атомов меди состоит из двух 4-EtPy (Cu-N = 1.994–2.007 Å), одного карбоксилатного лиганда ИВА, связанного квазидентатно (Cu-O = 1.988 и 2.614 Å; последнюю можно рассматривать скорее как семикоординацию) и двух μ_2 -мостиковых хлоридных лиганда (Cu-Cl = 2.319 и 2.680 Å соответственно). Согласно CSD, существует только одна структура [259], обнаруживающая близкое сходство с **A5** (галогенид, монодентатный N-донорный лиганд и карбоксилат) а также несколько менее похожих случаев с полидентатными лигандами N, N [260–264].

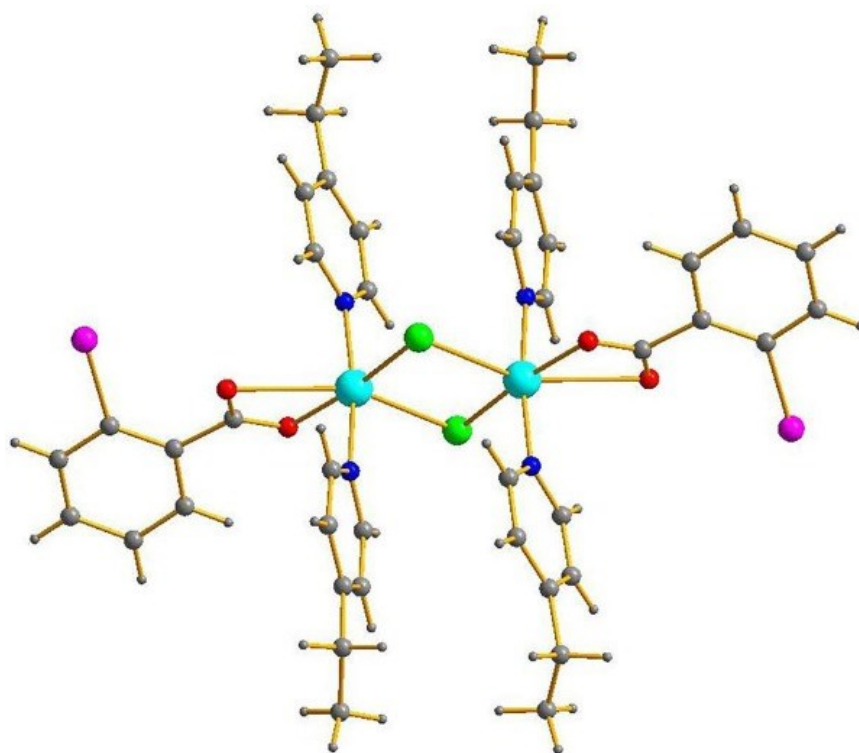


Рис. 39. Структура комплекса **A5**.

[Cu₂L₂(IVA)₄]

Реакции нитрата меди(II), HIVA и ряда пиридинов приводят к образованию комплексов типа «китайского фонарика» [Cu₂L₂(IVA)₄] (L = Py (**A1**), 2-MePy (**A3**), 4-MePy (**A4**), 4-EtPy (**A6**), 2,3-MePy (**A7**), 3,4-MePy (**A9**)) и 3,5-MePy (**A10**) (рис. 40). Как уже отмечалось выше, это наиболее распространенный тип карбоксилатов Cu (в качестве классического примера обычно приводится ацетат Cu(II)). Строение их аналогично упомянутому ацетонитрильному комплексу **A2**, но в апикальных положениях координированы пиридиновые лиганды. Интересно, что если в реакциях с соотношением 1:2:4 эти комплексы являются единственными продуктами, то их появление в остальных случаях менее тривиально (например, эксперименты № 3, 12, 16, 23 и 25,

табл. 1). Причина этой особенности не ясна; это нельзя объяснить различиями в основности соответствующих пиридинов, так как они незначительны.

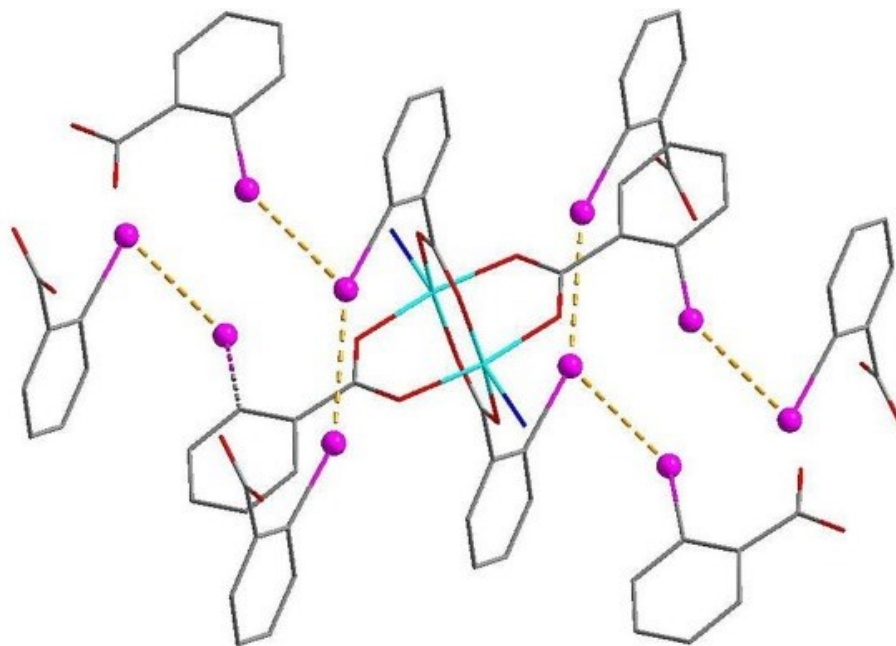


Рис. 40. Структура комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{IBA})_4]$, показаны только атомы N лиганда. ГС $\text{I}\cdots\text{I}$, изображённые пунктиром, образуются в комплексе **A4**.

ГС в иодбензоатах $\text{Cu}(\text{II})$

Сравнение расстояний $\text{I}\cdots\text{I}$ с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов для двух атомов иода (3.98 \AA по Бонди [265, 266]) позволяет предположить наличие соответствующих нековалентных взаимодействий в ряде случаев. В структуре **A2** они образованы атомами иода двух из четырех лигандов ИВА ($\text{I}\cdots\text{I} = 3.723 \text{ \AA}$), соединяя звенья $[\text{Cu}_2(\text{IBA})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ в бесконечные зигзагообразные фигурные цепочки (рис. 38). Учитывая углы во фрагменте $\text{C}-\text{I}-\text{I}$ (138.0°), эти контакты следует отнести к типу I (эффекты упаковки) [29]. Почти идентичный мотив связывания был обнаружен у **A9** ($\text{I}\cdots\text{I} = 3.701 \text{ \AA}$). Взаимодействия $\text{I}\cdots\text{I}$ отсутствуют в **A1**, **A3**, **A5**, **A6**, **A7** и **A10**. Наиболее сложная система таких контактов присутствует в структуре **A4** (рис. 40). Задействованы все атомы иода каждого звена $[\text{Cu}_2(\text{IBA})_4(4\text{-MePy})_2]$; имеются более короткие (3.544 \AA) и более длинные (3.933 \AA) контакты, так что образуется двумерная супрамолекулярная структура.

Для более глубокого изучения взаимодействий галоген \cdots галоген в **A2**, **A4** и **A9** мы применяли общий метод, использованный нами ранее [267, 268] (расчеты DFT и анализ распределения электронной плотности (QTAIM [247]), см. экспериментальную часть). Результаты приведены в таблице III и проиллюстрированы на рис. П2. Во всех случаях были обнаружены критические точки связи (3, -1) для межмолекулярных взаимодействий $\text{I}\cdots\text{I}$; их

параметры (величина электронной плотности, значения лапласиана электронной плотности и плотности энергии) типичны для нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов в подобных химических системах.

Энергии (1.7–4.2 ккал/моль) обычны и для взаимодействий I...I. Как следует из соотношения $-G(r)/V(r) (>1)$ [269], все эти контакты следует считать чисто нековалентными.

Таблица 1. Продукты реакции Cu^{2+} с ИВА и различными пиридиновыми лигандами при разных соотношениях.

№	L	Источник Cu	Cu:ИВА:L	Продукт	Примечание
1.	Py	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{CuPy}_2\text{Cl}_2]$ + не A1	Известно [270]
2.	Py	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{CuPy}_2\text{Cl}_2]$	Известно [270]
3.	Py	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2\text{Py}_2(\text{IBA})_4]$ (A1)	
4.	Py	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2\text{Py}_2(\text{IBA})_4]$ (A1)	
5.	2-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$ (A2)	
6.	2-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(2\text{-MePy})_2(\text{IBA})_4]$ (A3)	
7.	2-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$ (A2)	
8.	2-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(2\text{-MePy})_2(\text{IBA})_4]$ (A3)	
9.	3-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$ (A2)	
10.	4-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}(4\text{-MePy})_2\text{Cl}_2]$	Известно [271]
11.	4-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}(4\text{-MePy})_2\text{Cl}_2]$	Известно [271]
12.	4-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$ (A2)	
13.	4-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(4\text{-MePy})_2(\text{IBA})_4]$ (A4)	
14.	4-EtPy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}(4\text{-EtPy})_2\text{Cl}_2]$ + не A5 или A6	Известно [272]
15.	4-EtPy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(4\text{-EtPy})_4(\text{IBA})_2\text{Cl}_2]$ (A5)	
16.	4-EtPy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2(4\text{-EtPy})_2(\text{IBA})_4]$ (A6)	
17.	4-EtPy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(4\text{-EtPy})_2(\text{IBA})_4]$ (A6)	
18.	2,3-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(2,3\text{-MePy})_2(\text{IBA})_4]$ (A7)	В EtOH
19.	2,3-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$ (A2)	
20.	2,3-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{IBA})_4]$ (A2)	
21.	3,4-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	$[\text{Cu}(3,4\text{-MePy})_2\text{Cl}_2]$ (A8)	
22.	3,4-MePy	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}(3,4\text{-MePy})_2\text{Cl}_2]$ (A8)	
23.	3,4-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:2	A2 + A9	
24.	3,4-MePy	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1:2:4	$[\text{Cu}_2(3,4\text{-MePy})_2(\text{IBA})_4]$ (A9)	

Таблица 1. (продолжение)

№	L	Источник Cu	Cu:ИВА:L	Продукт	Примечание
25.	3,5-МеPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
26.	3,5-МеPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (3,5-МеPy) ₂ (ИВА) ₄] (A10)	
27.	2,6-МеPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	A2 + [Cu(2,6-МеPy) ₂ Cl ₂]	Известно [273]
28.	2,6-МеPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	A2 + [Cu(2,6-МеPy) ₂ Cl ₂]	Известно [273]
29.	2,6-МеPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
30.	2,6-МеPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
31.	2,4,6-МеPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
32.	2,4,6-МеPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu(2,4,6-МеPy) ₂ Cl ₂]	Известно [274]
33.	2,4,6-МеPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
34.	2,4,6-МеPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
35.	3-BrPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu(3-BrPy) ₂ Cl ₂]	Известно [275]
36.	2,6-BrPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	
37.	2,6-BrPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (ИВА) ₄] (A2)	

Как видно из полученных нами данных, хотя образование биядерных карбоксилатных комплексов типа «китайского фонарика» наиболее характерно для Cu(II) в комбинации с 2-иодбензоатными лигандами [276, 277], в некоторых случаях использование галогенсодержащего источника меди может привести к образованию менее распространенных гетеролептических комплексов (см. **A5**). С другой стороны, структурные данные говорят скорее о том, что потенциал этого сравнительно легкодоступного лиганда в качестве строительного блока ГС довольно ограничен. Как было показано недавно [278], для этих целей могут быть более подходящими м-иодированные аренкарбоксилаты.

3.2 Диодсалицилаты Cu(II)

В первой серии экспериментов нами было решено использовать триалкиламины для депротонирования H₂DISA, предполагая их меньшую способность действовать как лиганды, так что можно было бы ожидать хелатной координации. При переходе к различным замещённым пиридинам, которые могут играть двоякую роль (как основание для депротонирования H₂DISA, так и лиганд для координации с металлическим центром с образованием гетеролептического комплекса), мы обнаружили, что разнообразие продуктов резко возрастает. В зависимости от источника меди, соотношения реагентов и других условий могут образовываться моно-, би-, трёх- и четырёхъядерные дискретные комплексы, а также одномерные координационные

полимеры. Результаты всех проведённых реакций представлены в таблице 8, а также в работах [279, 280].

$(R_3NH)_2[Cu(DISA)_2]$

Реакции между $Cu(NO_3)_2$ или $CuCl_2$, DISA и R_3N в соотношении 1:2:4 всегда приводят к образованию комплексов, принадлежащих к одному структурному типу, независимо от природы медьсодержащего прекурсора. Происходит депротонирование как карбоксилатных, так и 2-гидроксогрупп с образованием мооядерных анионных комплексов $(R_3NH)_2[Cu(DISA)_2]$ ($R = Et$ (**E1**), Pr (**E3**) и Bu (**E5**)), где дианионы DISA²⁻ координируются в хелатно-бидентатном режиме (рис. 41). Длины связи Cu-O очень близки во всех трёх случаях (табл. 2). Такой тип координации в целом не редкость, особенно для оксалатов [281–287]; для салицилатов он был найден в одном гомо- [288] и нескольких гетеролептических мооядерных комплексах [289–291], а также в полимерах [292, 293]. По данным РФА, **E1**, **E3** и **E5** образуются в однофазном виде при указанных выше условиях.

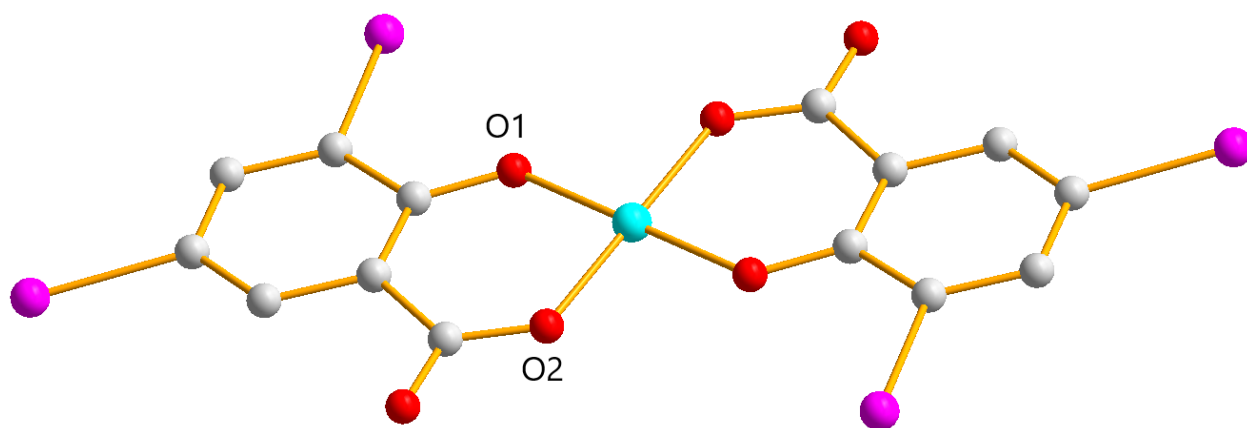


Рис. 41. Строение анионной части комплексов **E1**, **E3**, **E5**.

Таблица 2. Длины связей (Å) Cu-O в **E1**, **E3** и **E5**.

Соединение	Cu-O1, Å	Cu-O2, Å
E1	1.907	1.902
E3	1.914	1.896
E5	1.915	1.918

Для обнаружения возможных нековалентных взаимодействий мы сравнили межатомные расстояния с суммами соответствующих радиусов Ван-дер-Ваальса: 3.50 Å для I и O, 3.96 Å для двух I [265]. Интересно, что системы ГС имеют различный мотив во всех трех случаях. Контакты I...I отсутствуют в **E1** и **E3**, а в **E5** их два типа (рис. 42, слева; 1 и 2 тип взаимодействий I...I =

3.849 и 3.805 Å соответственно), включающие все атомы I в структуре. Взаимодействия I...O в **E1** (3.157 Å) строятся через атомы 3-I и O карбоксилатных групп так, что образуются 1D-цепочки (рис. 42, справа); в **E3** их система довольно похожа, но с участием 5-I заместителей и большими расстояниями I...O (3.362 Å; рис. 43). У **E5** такие контакты отсутствуют. Стоит отметить также наличие множественных водородных связей между комплексным анионом и противоионами во всех трёх комплексах.

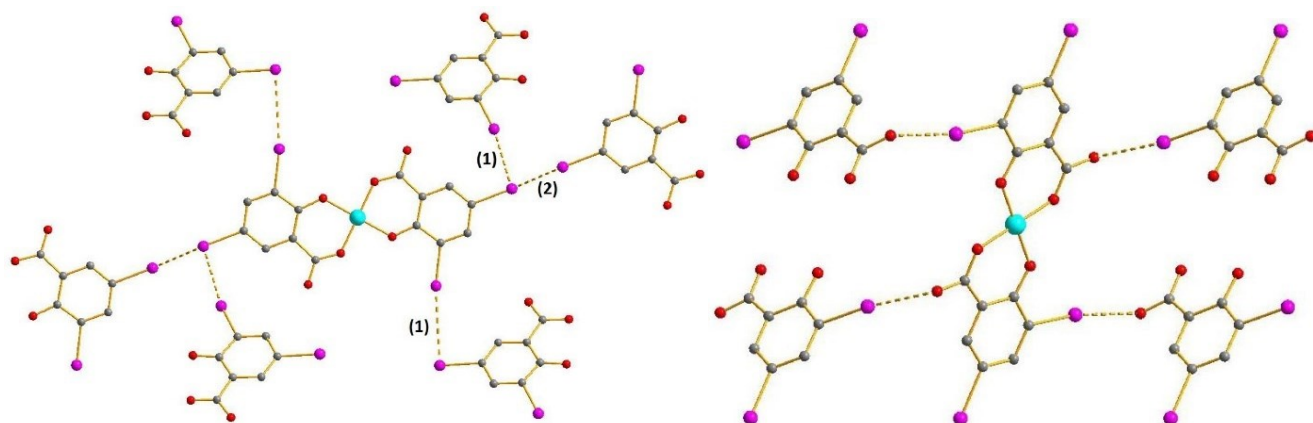


Рис. 42. Система ГС I...I двух типов в комплексе **E5** (слева) и взаимодействий I...O в **E1** (справа).

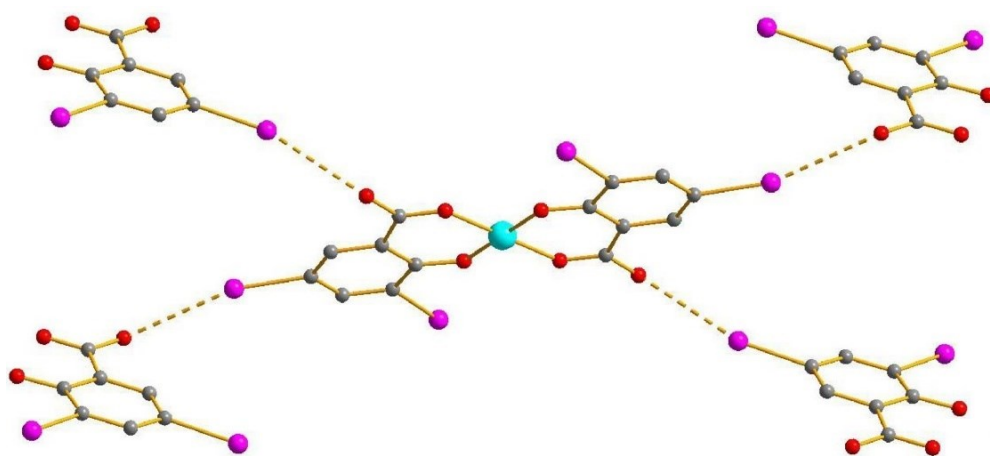


Рис. 43. Система ГС I...O в комплексе **E3**.

Результаты теоретического исследования нековалентных взаимодействий обобщены в табл. П1. Во всех случаях подтверждено наличие критических точек связи (3, -1) для межмолекулярных взаимодействий I...I и I...O в **E1**, **E3** и **E5**. В этих критических точках связи (3, -1) расчётная сила соответствующих коротких контактов (2.1–4.2 ккал/моль) типичны для нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов в подобных химических системах [294]. Ковалентные вклады отсутствуют во всех случаях [269].

(Pr₃NH)₂[Cu₂(HDISA)₄Cl₂] и (Bu₃NH)₂[Cu₂(HDISA)₅Cl]·CH₃CN

По данным РФА, изменение соотношения H₂DISA/R₃N и природы исходной соли меди влияет на природу продуктов. Так, если использовать CuCl₂ с соотношением H₂DISA/R₃N = 1, выпадают в осадок твердые вещества, не содержащие **E1**, **E3** или **E5**. Наши попытки выделения монокристаллов не увенчались успехом при R = Et. При использовании Pr₃N образуется комплекс типа китайского фонарика (Pr₃NH)₂[Cu₂(HDISA)₄Cl₂] **E2** (рис. 44). В этой структуре 2-гидроксогруппы всех звеньев DISA разупорядочены по двум позициям с заселенностью 0.5/0.5, оставаясь при этом протонированными (сильно разупорядочены и катионы). Расстояния Cu···Cu и Cu-O находятся в пределах, обычных для комплексов Cu этого типа (2.772 Å и 1.971–1.983 Å соответственно). Аксиальные позиции занимают хлоридные лиганды (Cu-Cl = 2.393 Å); такая координация галогенидов довольно редка (среди более 1500 структур биядерных карбоксилатов {Cu₂(OOCR)₄L₂} встречается всего 23 случая, когда L = Cl [295–299] и 2 случая, когда X = Br [300, 301] соответственно). Взаимодействия I···O в этой структуре не обнаружены.

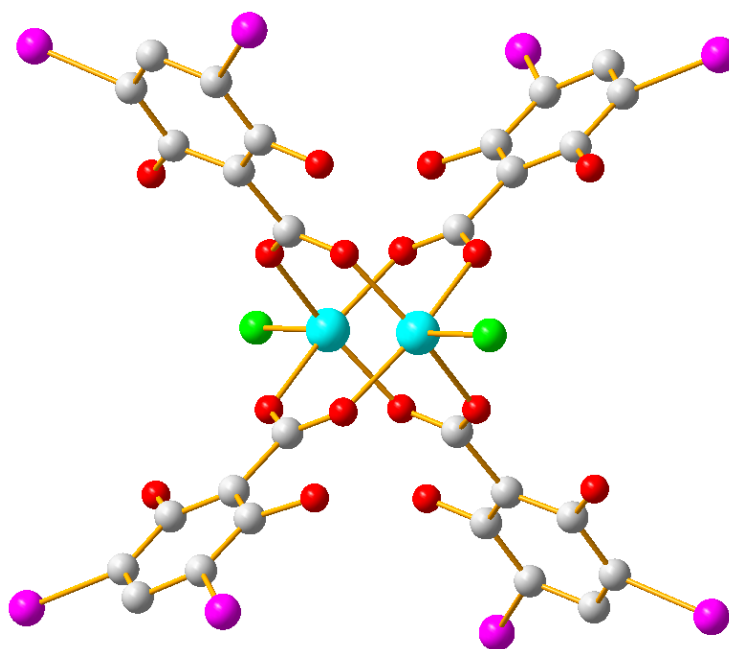


Рис. 44. Структура комплекса **E2**. Показаны обе позиции разупорядоченной 2-ОН группы.

При использовании CuCl₂ и Bu₃N в качестве депротонирующего агента с соотношением H₂DISA/R₃N = 1, был получен комплекс (Bu₃NH)₂[Cu₂(HDISA)₅Cl]·CH₃CN **E4** (рис. 45), который является первым примером комплекса, в котором Cu(II) связывается с пятью карбоксилатными лигандами. Строение его схоже с **E2**, за исключением одного из апикальных атомов хлора, вместо которого координирован ещё один карбоксилатный лиганд, атомы 5-I которого формируют одномерные цепочки за счёт взаимодействий I···I (3.913 Å). Расстояния Cu···Cu составляют 2.731

Å, длины связей Cu-Cl = 2.374 Å, а Cu-O находятся в диапазоне 1.941-2.004 Å для экваториальных атомов O и 2.118 Å для апикального.

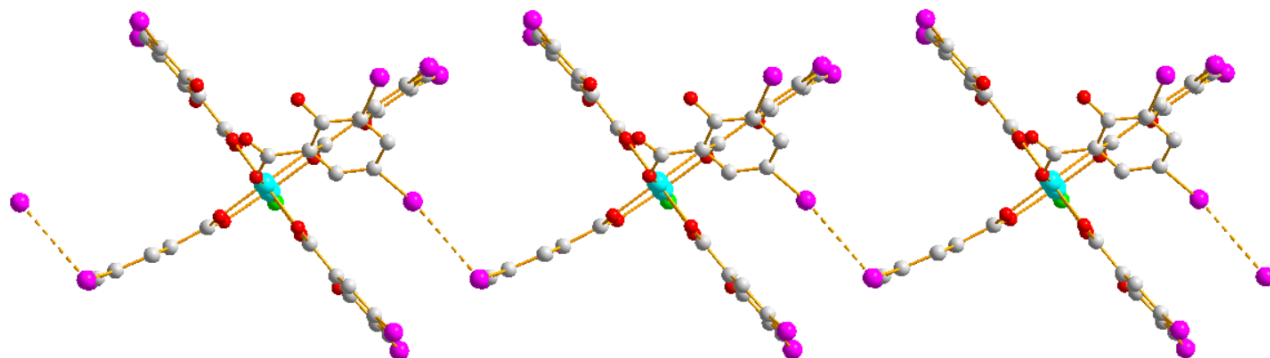


Рис. 45. Система ГС I...I в комплексе E4.

[Cu₂(CH₃CN)₂(DISA)₄]

Изменение исходной соли металла с хлорида на нитрат в соотношении H₂DISA/R₃N = 1 приводит к образованию [Cu₂(CH₃CN)₂(DISA)₄] (**E9**) в экспериментах № 42, 46, 50. Помимо этого, аналогичный комплекс был получен при использовании 2-МеРy в качестве N-донорного лиганда в эксперименте №58 (именно этот образец был структурно охарактеризован). Стоит отметить, что **E9** не удалось выделить в чистом виде. По строению это биядерный комплекс описанного выше типа «китайского фонарика»; в терминальных позициях к Cu(II) координированы молекулы растворителя CH₃CN. Геометрия каждого металлоцентра представляет из себя симметричную квадратную пирамиду с расстояниями Cu-O = 1.963 Å, Cu-N = 2.163 Å и Cu...Cu = 2.669 Å. В этой структуре присутствуют также и сольватные молекулы ацетонитрила.

[CuL₂(HDISA)₂]

Нами было получено четыре моноядерных комплекса типа [CuL₂(HDISA)₂] – с L = Рy (**E6**), 2-МеРy (**E8**), 3-МеРy (**E11**) и 3,5-МеРy (**E24**), соответственно. Cu имеет плоскоквадратное координационное окружение, состоящее из двух лигандов HDISA с протонированной OH-группой и двух пиридинов, соответственно, в транс-положениях (рис. 46). Такой структурный тип наблюдался ранее в незамещенных [302–305] и замещенных [306–309] салицилатах Cu(II). В координации участвует один атом O каждой карбоксилатной группы, а расстояния Cu...O(2) скорее могут свидетельствовать о семикоординации (табл 3). В **E11** лиганды 3-МеРy разупорядочены.

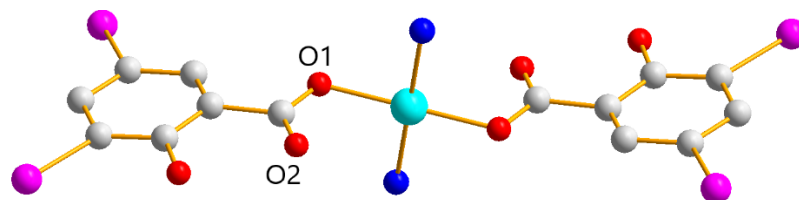


Рис. 46. Общая схема строения комплексов **E6**, **E8**, **E11**, **E24**.

Таблица 3. Длины связей (Å) Cu-O1, Cu-N и расстояний Cu-O2 в **E1**, **E3** и **E5**.

Соединение	Cu-O1, Å	Cu-O2, Å	Cu-N, Å
E6	1.949	2.632	2.017
E8	1.921-1.931	2.851-2.934	1.980-1.981
E11	1.987	2.535	1.974-2.015
E24	1.992	2.506	1.997

В **E6** присутствуют как I...O, так и I...I взаимодействия (3.417 и 3.761 Å, соответственно; рис. 47, снизу) с участием 5-I и 3-I заместителей, соответственно, формируя 2D супрамолекулярный полимер; в **E11** аналогичный набор контактов формирует уже 3D полимер, в то время как в **E24** присутствуют только слабые I...I взаимодействия 3-I заместителей с расстояниями 3.938 Å (рис. 47, сверху). Такие нековалентные контакты отсутствуют в **E8**.

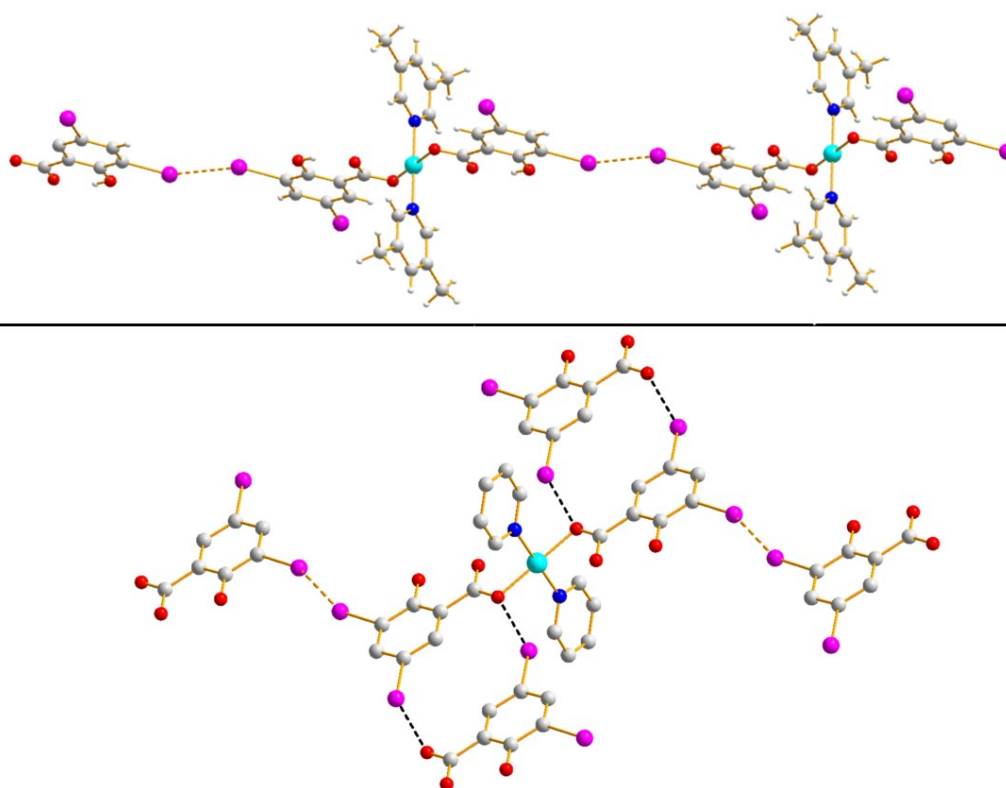


Рис. 47. Система ГС I...I в комплексе **E24** (сверху) и взаимодействий I...O и I...I в **E6** (снизу).

I...I помечены оранжевым пунктиром, I...O – чёрным.

[Cu₂L₄(HDISA)₂Cl₂]

Эти биядерные комплексы образуются в трёх случаях (L = 3-МеРy (**E12**), 3,4-МеРy (**E20**) и 3,5-МеРy (**E22**)), где в качестве прекурсора использовали CuCl₂. Атомы Cu связаны двумя μ₂-мостиковыми атомами хлора (все длины связей приведены в таблице 4). Координационная сфера каждого Cu дополняется двумя пиридиновыми лигандами и одним HDISA, координированным карбоксилатной группой (рис. 48). Этот структурный тип крайне редко встречается для карбоксилатов меди(II); имеется только два релевантных примера с монодентатными N-донорными лигандами (в том числе обнаруженные нами в 2-иодобензоатах Cu) [256, 259] и несколько с бидентатными [310–312]. В структуре **E22** имеются нековалентные взаимодействия I···O (3.253 Å) между не участвующим в координации атомом O карбоксилатной группы и атомом I в 5 положении, что приводит к связыванию биядерных фрагментов в одномерную цепочку (рис. 48). В структурах **E12** и **E20** нет ни I···I, ни I···O-нековалентных взаимодействий.

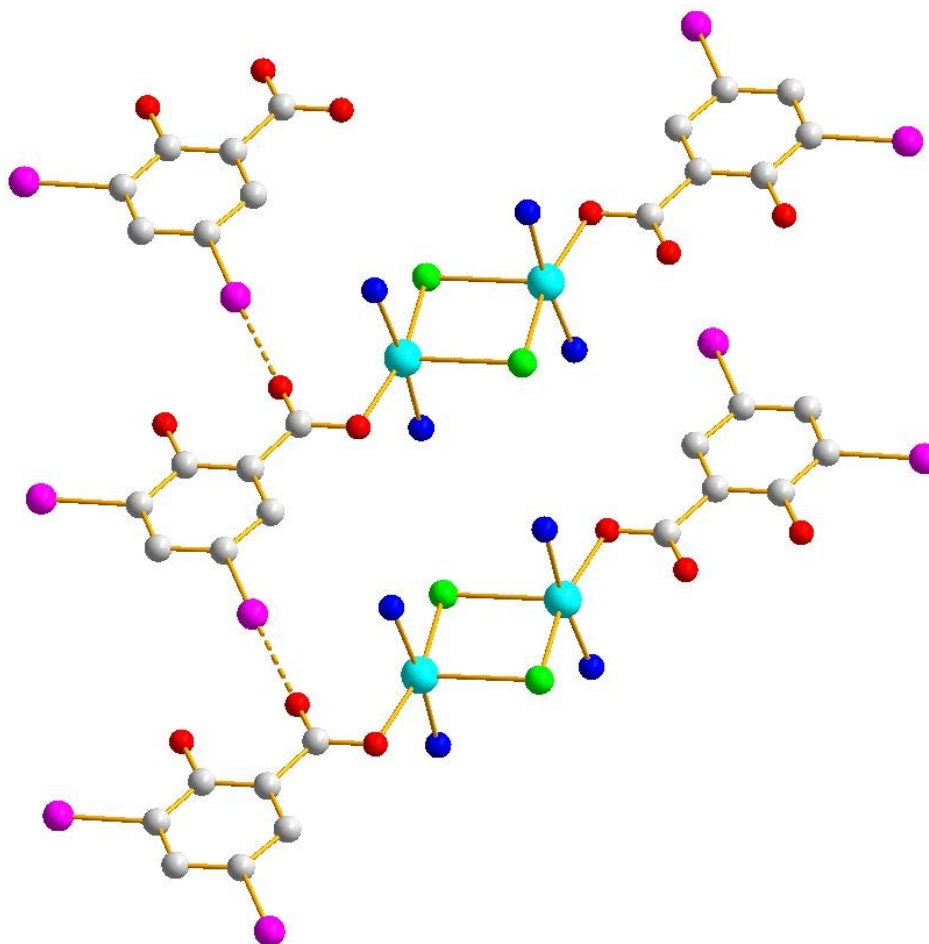


Рис. 48. Структура комплексов **E12**, **E20**, **E22**. Система ГС I···O относится к **E22**.

Таблица 4. Длины связей (Å) Cu-O, Cu-N, Cu-Cl и расстояний Cu...Cu в **E12**, **E20**, **E22**.

Соединение	Cu-O, Å	Cu-N, Å	Cu-Cl, Å	Cu...Cu, Å
E12	2.324-2.637	1.998-2.010	2.324-2.637	3.426
E20	2.337-2.641	1.994-2.006	2.337-2.641	3.415
E22	2.021-2.592	2.010-2.019	2.308-2.629	3.360

[Cu₃L₆(HDISA)₂Cl₄]

Трёхъядерные комплексы этого семейства (рис. 49) можно представить как производные рассмотренного выше типа [Cu₂L₄(HDISA)₂Cl₂] с «встроенным» в середину молекулы звеном {CuL₂Cl₂}. Насколько нам известно, ранее такой тип карбоксилатов меди был неизвестен. Мы выделили два его представителя – с L = 4-MePy (**E15**) и 4-EtPy (**E18**). Интересно, что две связи Cu-μ₂-Cl сильно вытянуты (2.877 и 2.957 Å в **E15** и **E18** соответственно; остальные длины связей представлены в таблице 5). В **E18** имеются слабые (3.895 Å) контакты I...I между соседними молекулами, формирующие одномерную цепочку.

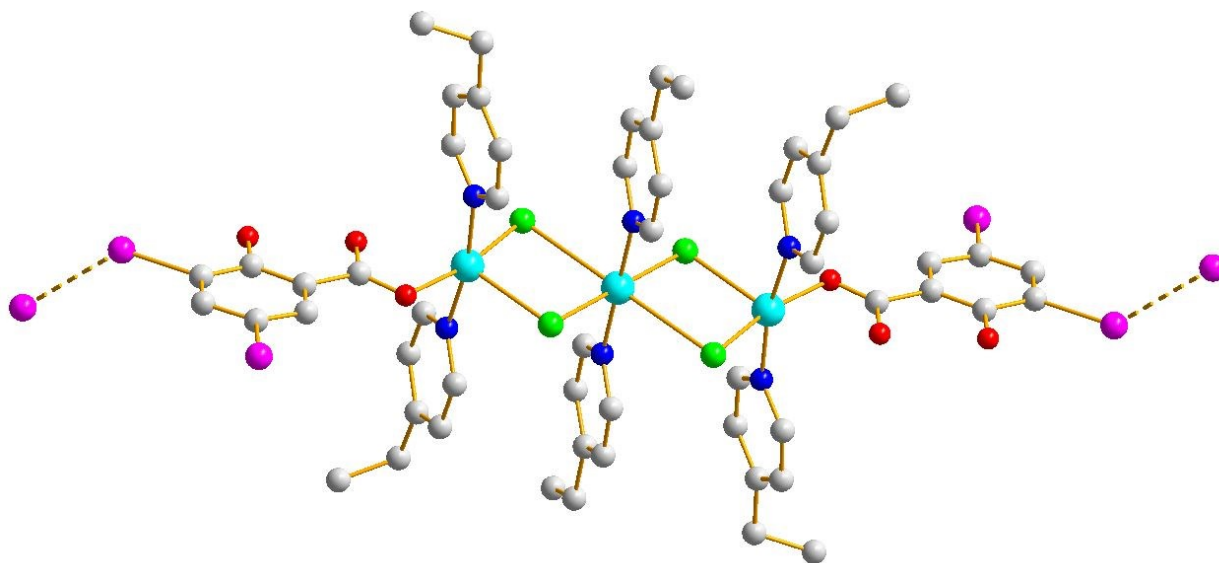


Рис. 49. Структура комплекса **E18** и система его ГС I...I.

Таблица 5. Длины связей (Å) Cu-O, Cu-N, Cu-Cl и расстояний Cu...Cu в **E12**, **E20**, **E22**.

Соединение	Cu-O, Å	Cu-N, Å	Cu-Cl, Å	Cu...Cu, Å
E15	2.020	2.002-2.030	2.291-2.877	3.507
E18	2.025	1.984-2.011	2.336-2.957	3.537

[Cu₄L₄(DISA)₄]

Эти нейтральные комплексы были выделены с L = Py (**E7**), 3-MePy (**E13**), 4-MePy (**E17**), 4-EtPy (**E19**), 3,4-MePy (**E21**), 3,5-MePy (**E23**) и 2,6-MePy (**E25**). Они состоят из четырех атомов меди, образующих правильный либо несколько искаженный тетраэдр. Молекулы DISA полностью депротонированы; как карбоксилатные, так и гидроксо-атомы O участвуют в координации, так что каждый кислотный лиганд действует как линкер для двух соседних центров Cu. Таким образом, координационное окружение меди представляет собой искаженный квадрат. Выбор вида, который бы удачно иллюстрировал этот структурный тип, довольно сложен, поэтому на рисунке 50 показаны только основные структурные звенья. Информация о межатомных расстояниях в этой серии комплексов приведена в таблице 6. Этот мотив редко встречается в карбоксилатах меди - аналогичные модели ранее встречались только в гетеролептических лактатных комплексах [222].

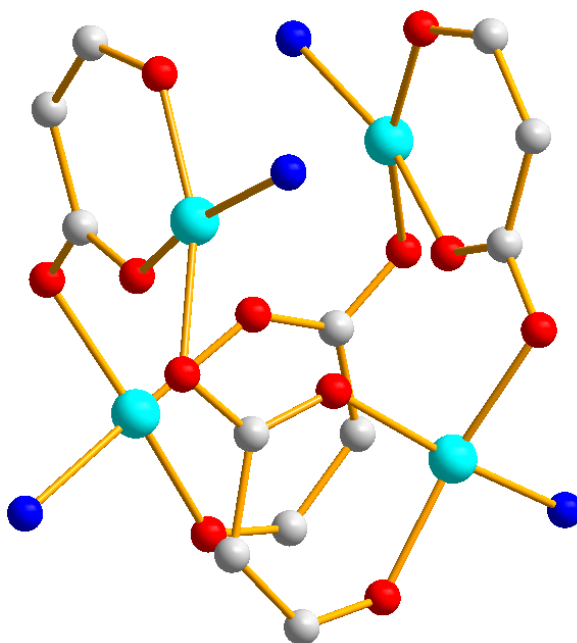


Рис. 50. Структура комплекса **E7**. Изображены только атомы N пиридинов, O и некоторые атомы C салицилатных лигандов.

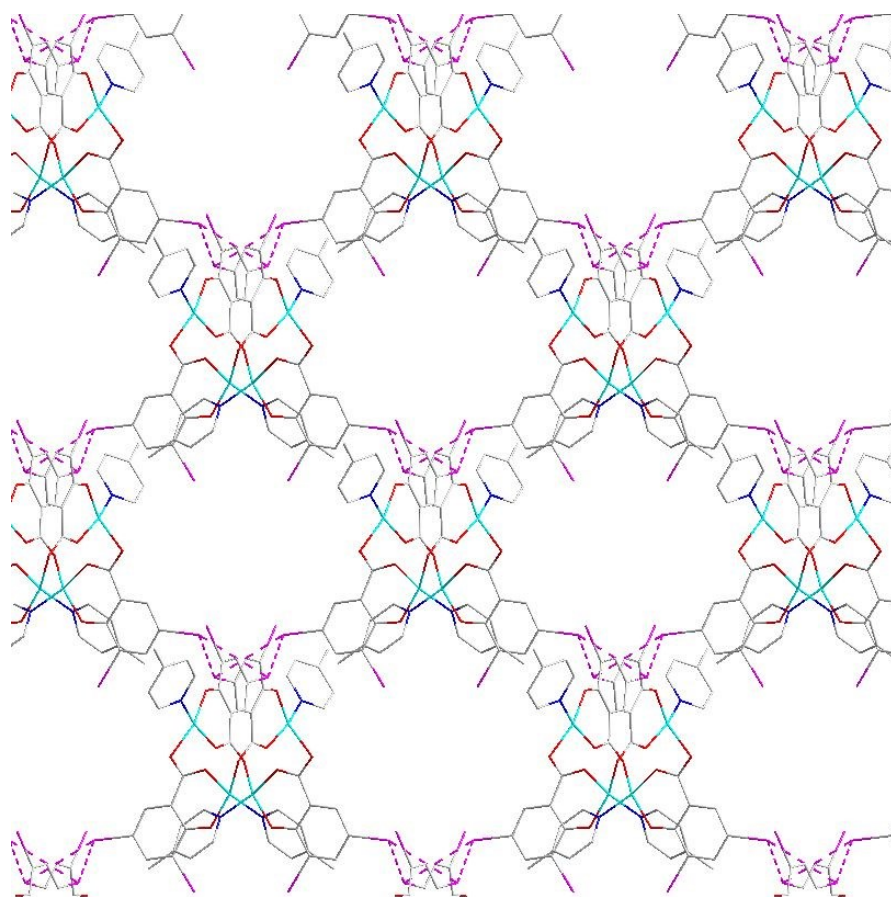
Таблица 6. Длины связей (Å) Cu-O, Cu-N и расстояния Cu...Cu в **E7**, **E13**, **E17**, **E19**, **E21**, **E23** и **E25**.

Соединение	Cu-O _{OH} , Å	Cu-O _{COOH} , Å	Cu-N, Å	Cu...Cu, Å
E7	1.890	1.907-1.959	2.000	4.445-4.579
E13	1.884	1.909-1.968	2.007	4.508-4.515
E17	1.890	1.907-1.954	1.986	4.550-4.607

Таблица 6 (продолжение)

Соединение	Cu-O _{OH} , Å	Cu-O _{COOH} , Å	Cu-N, Å	Cu...Cu, Å
E19	1.890	1.911-1.954	1.985	4.481-4.590
E21	1.903	1.877-1.959	1.981	4.177-4.639
E23	1.902	1.921-1.968	1.997	4.518-4.731
E25	1.869	1.924-1.971	1.984-2.001	4.267-5.691

Нековалентные взаимодействия отсутствуют в комплексах **E7**, **E19** и **E21**. В **E13** и **E17** образуется супрамолекулярный 3D полимер с квадратными полостями, в узлах которых находятся тетраядерные фрагменты (рис. 51), связанные друг с другом взаимодействиями I...I между 5-I заместителями (рис. 52; I...I = 3.867 Å).

**Рис. 51.** Полости, формируемые супрамолекулярным 3D полимером **E17**.

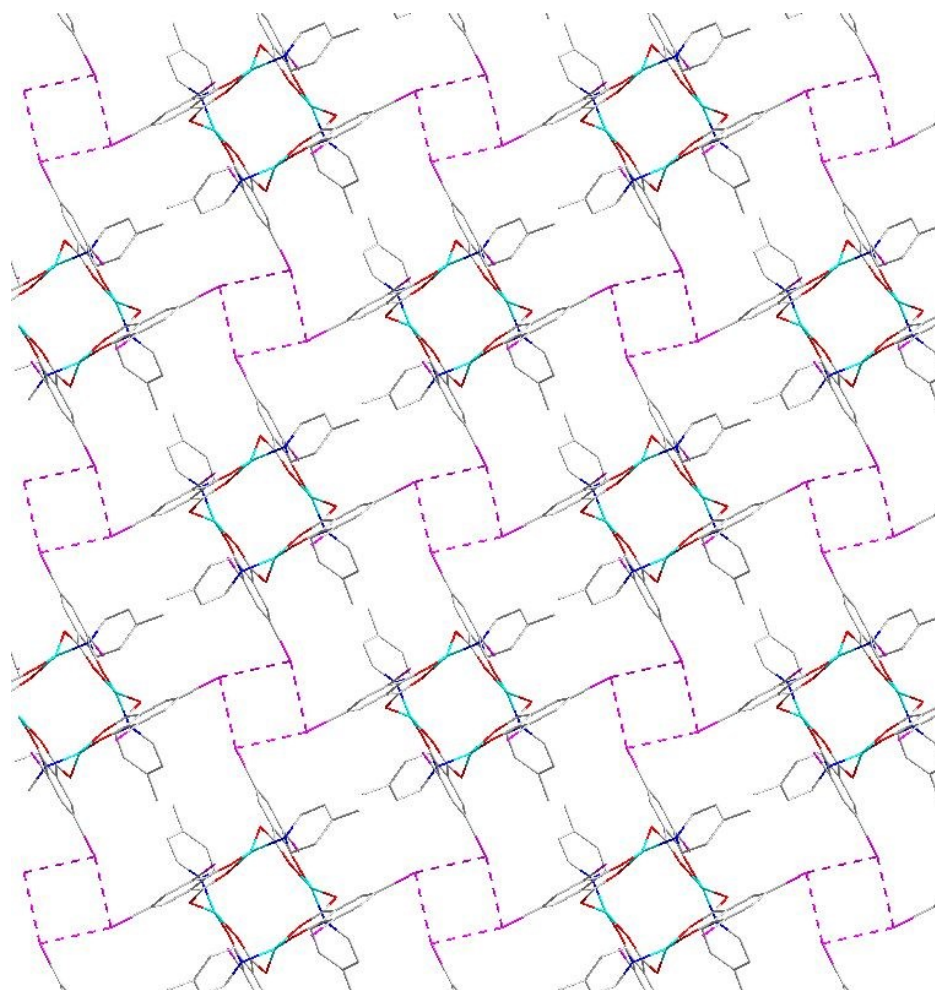


Рис. 52. Система ГС I··I в комплексе **E17**.

Иной мотив связывания наблюдается в случае **E25**. В нём формируется цепочка за счёт слабых взаимодействий I··I 3-1 заместителей (рис. 53, чёрный пунктир, 3.978 Å) двух карбоксилатных лигандов (связывание голова к хвосту). При этом между каждым звеном находятся дискретные тетрамерные фрагменты, связанные за счёт ГС I··I с двумя соседними элементами этой цепи (рис. 53, оранжевый пунктир) с расстояниями I··I = 3.764 и 3.937 Å для 3-1 и 5-1 заместителей соответственно.

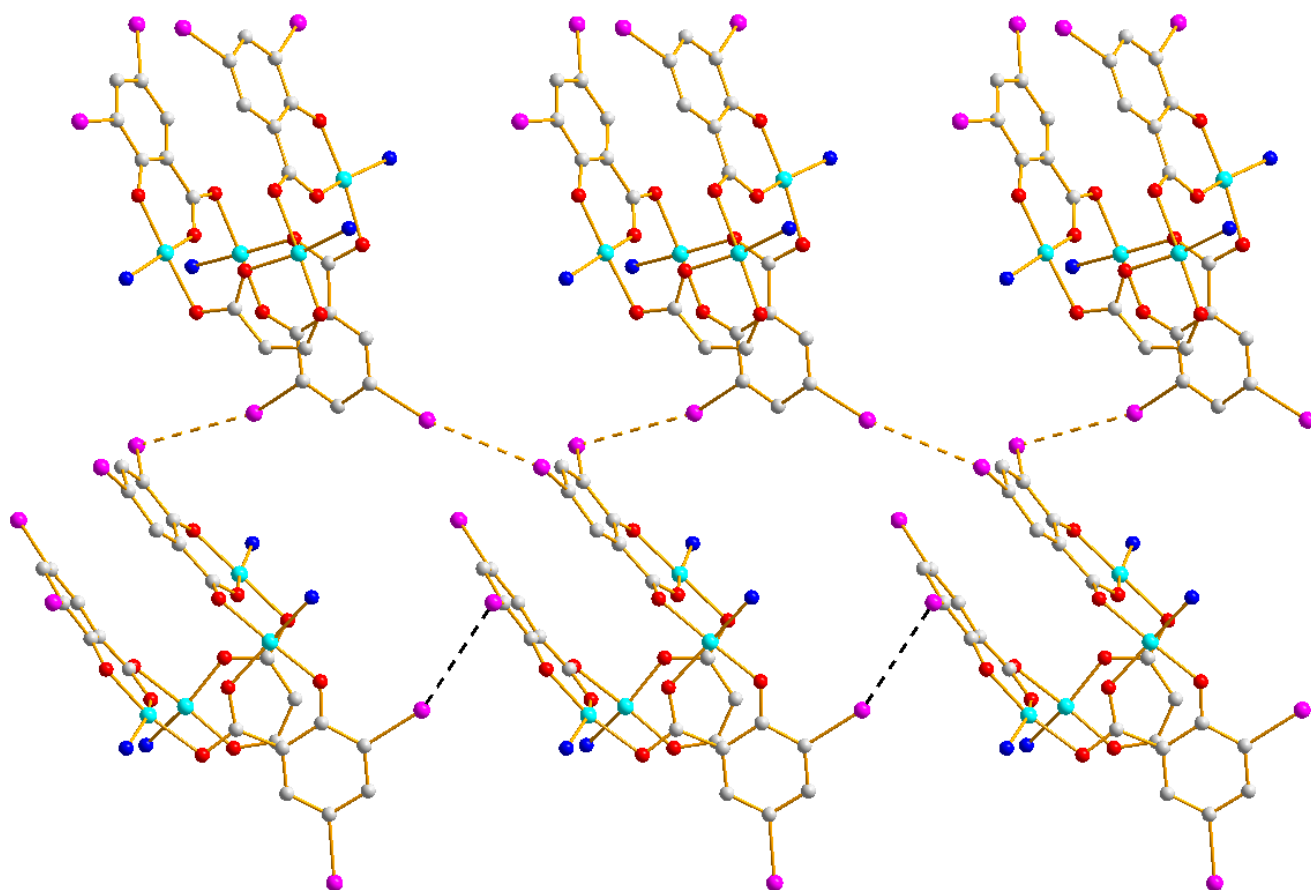


Рис. 53. Система ГС I··I в комплексе **E25**. Молекулы 2,6-МеРу сокращены до N; в каждой комплексной единице сокращено по одному салицилатному лиганду до скелетных атомов.

Наиболее сложная система взаимодействий наблюдается в структуре **E23** (рис. 54). В ней имеются как внутримолекулярные I··I взаимодействия (3.729 Å) за счёт 3-I заместителей, так и межмолекулярные (3.650 Å) с участием 5-I заместителей. Также имеются взаимодействия I··O (3.426 Å), образованные 3-I и атомом O карбоксильной группы. В результате образуется 3D супрамолекулярный полимер.

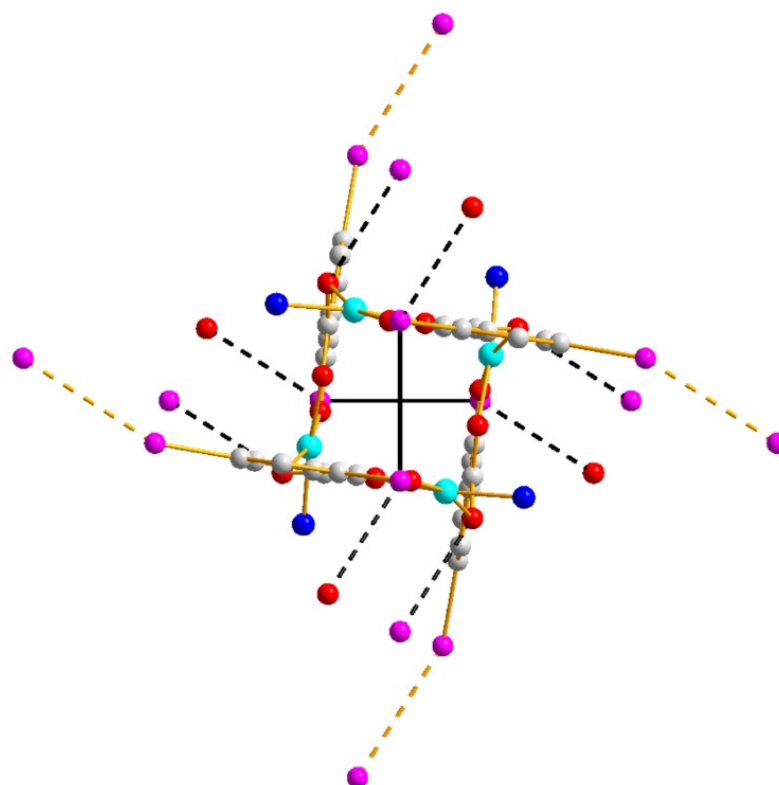


Рис. 54. Структура комплекса **E23** и нековалентные взаимодействия: внутримолекулярные I...I (черные сплошные линии), межмолекулярные I...I (оранжевый пунктир) и I...O (чёрный пунктир).

$\{[\text{CuL}(\text{DISA})]\}_n$

В одномерных координационных полимерах **E10** и **E16** (L = 2-MePy или 4-MePy, соответственно) DISA демонстрируют тот же тип координации, что и в $[\text{Cu}_4\text{L}_4(\text{DISA})_4]$ (участвуют все атомы O; рис. 55, сверху). Эту структуру можно рассматривать как полимерный изомер рассмотренных выше тетраядерных комплексов. Длины связей в **E10** и **E16** представлены в таблице 7.

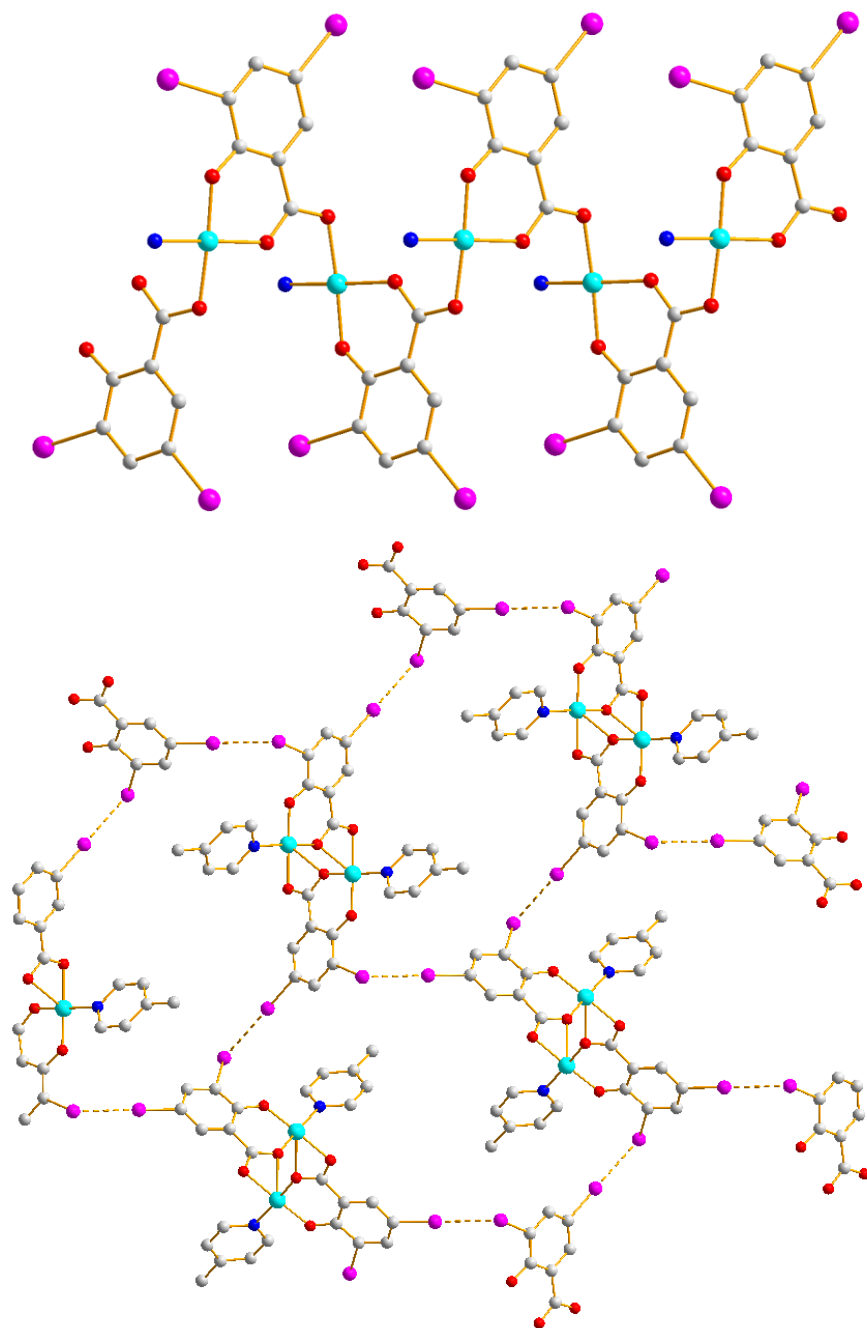


Рис. 55. Структура комплекса **E16** (сверху; показаны только атомы N пиридина) и система его ГС I...I (снизу).

В **E10** ГС I...I (3.909 Å) связывает полимерные цепочки в слой за счёт взаимодействия 3-I заместителей между собой. В комплексе **E16** наблюдается ГС I...I, в формировании которой принимают участие оба атома I. В результате образуется 3D супрамолекулярный полимер, в котором цепочки координационного полимера связаны друг с другом достаточно прочной ГС (3.676 Å, рис. 55, снизу).

Таблица 7. Длины связей (Å) Cu-O и Cu-N в **E10** и **E16**.

Соединение	Cu-O _{OH} , Å	Cu-O _{COOH} , Å	Cu-N, Å
E10	1.863	1.936-1.958	2.008
E16	1.885	1.906-2.003	1.988

(4-MePyH)[Cu(4-MePy)(HDISA)(DISA)]·CH₃CN

При использовании в качестве исходной соли CuI, нами был получен уникальный в своем роде комплекс **E14**, который не удалось получить при использовании других прекурсоров. Он является мооядерным; координационная сфера Cu (плоскоквадратная геометрия) состоит из трех атомов O (два из них – карбоксильные, Cu-O = 1.924 Å и 1.987 Å, а третий принадлежит гидроксо-группе, Cu-O = 1.892 Å) и 1 атома N (Cu-N = 2.016 Å). Между мооядерными фрагментами имеется ГС I···I = 3.822-3.879 Å (рис. 56), образующая плоский супрамолекулярный полимер.

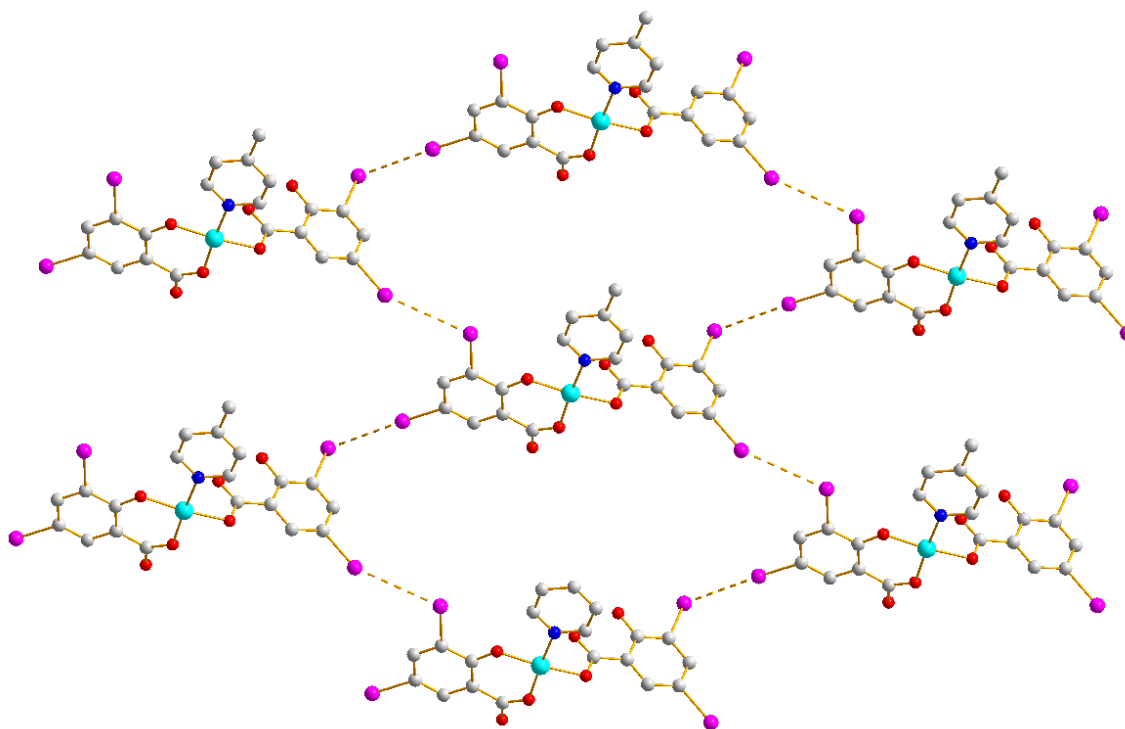


Рис. 56. Структура и система ГС в комплексе **E14**.

{[Cu(3-BrPy)I]}_n

Полученный из иодида меди комплекс **E26** не принадлежит к семейству карбоксилатов. Это одномерный координационный полимер (рис. 57), в котором атом меди тетракоординирован тремя атомами I (Cu-I = 2.601-2.694 Å) и одним атомом N (Cu-N = 2.040 Å), имея, таким образом,

тетраэдрическое окружение. Расстояния Cu...Cu составляют 2.758 Å. ГС Br...I = 3.747 Å связывают координационные цепочки в плоскую супрамолекулярную сеть. В литературе известен только 1 пример подобного координационного полимера с иодидным лигандом [313] и несколько представителей с аналогичной лестничной структурой [314–316]. Выделить продукт, содержащий в своём составе карбоксилатный лиганд, не удалось.

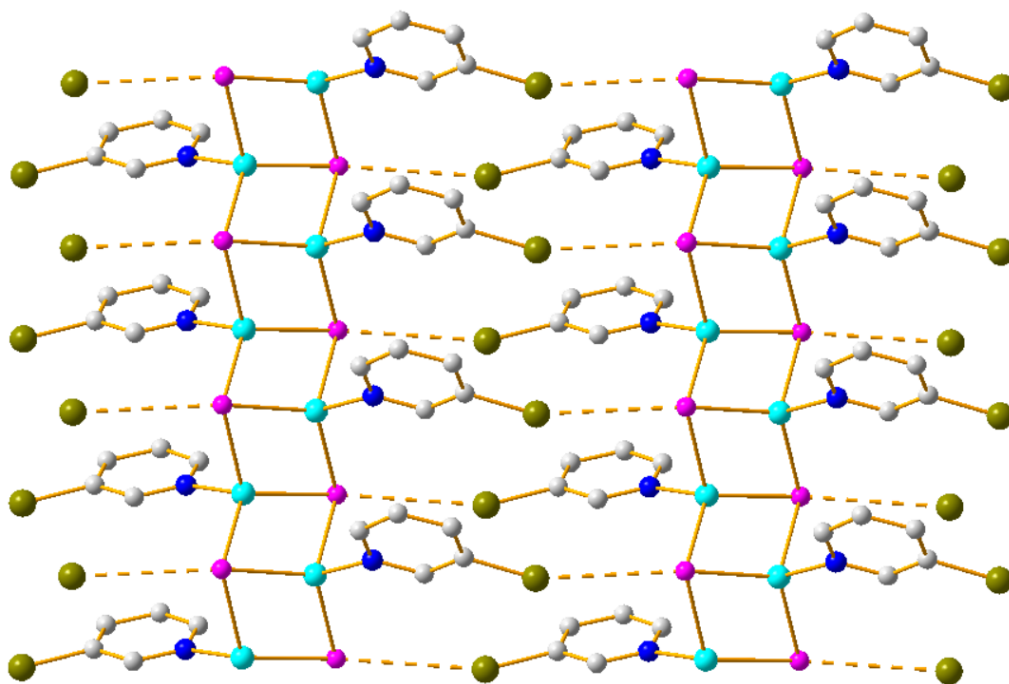


Рис. 57. Структура координационного полимера E26.

Изучение магнитных свойств

Мы выбрали несколько комплексов различной ядерности, выделенных в чистом виде (рис. ПЗ-П8), – E6, E8, E10, E12, E17 и E18 – для дальнейшего углубленного изучения магнитных свойств. Для комплексов E6 и E8 значения μ_{eff} при 300 К составляют 1.89 и 1.82 μ_{B} соответственно и слабо меняются с понижением температуры. Зависимости $1/\chi(T)$ подчиняются закону Кюри–Вейса в интервале температур 50–300 К с наилучшими значениями C и Θ , равными $0.444 \pm 0.001 \text{ K}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ и $1.2 \pm 0.1 \text{ K}$ для E6 и $0.413 \pm 0.001 \text{ K}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ и $-0.65 \pm 0.07 \text{ K}$ для E8. Значения μ_{eff} при 300 К и константы Кюри хорошо согласуются с теоретическими значениями, учитывающими только спин, 1.86 μ_{B} и $0.433 \text{ K}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ для одного иона Cu(II) ($S = 1/2$, $g = 2.15$). Ионы Cu(II) в комплексах E12 и E18 магнитно изолированы в полном соответствии с данными РСА. Обменные взаимодействия между спинами ионов Cu(II) пренебрежимо малы, слабоферромагнитны в случае E12 (константа Вейса 1.2 К) и слабо антиферромагнитны в случае комплекса E18 (константа Вейса -0.65 К) (рис. 58). Температурные

зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) и обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для комплексов **E6** и **E8** приведены на рис. П9.

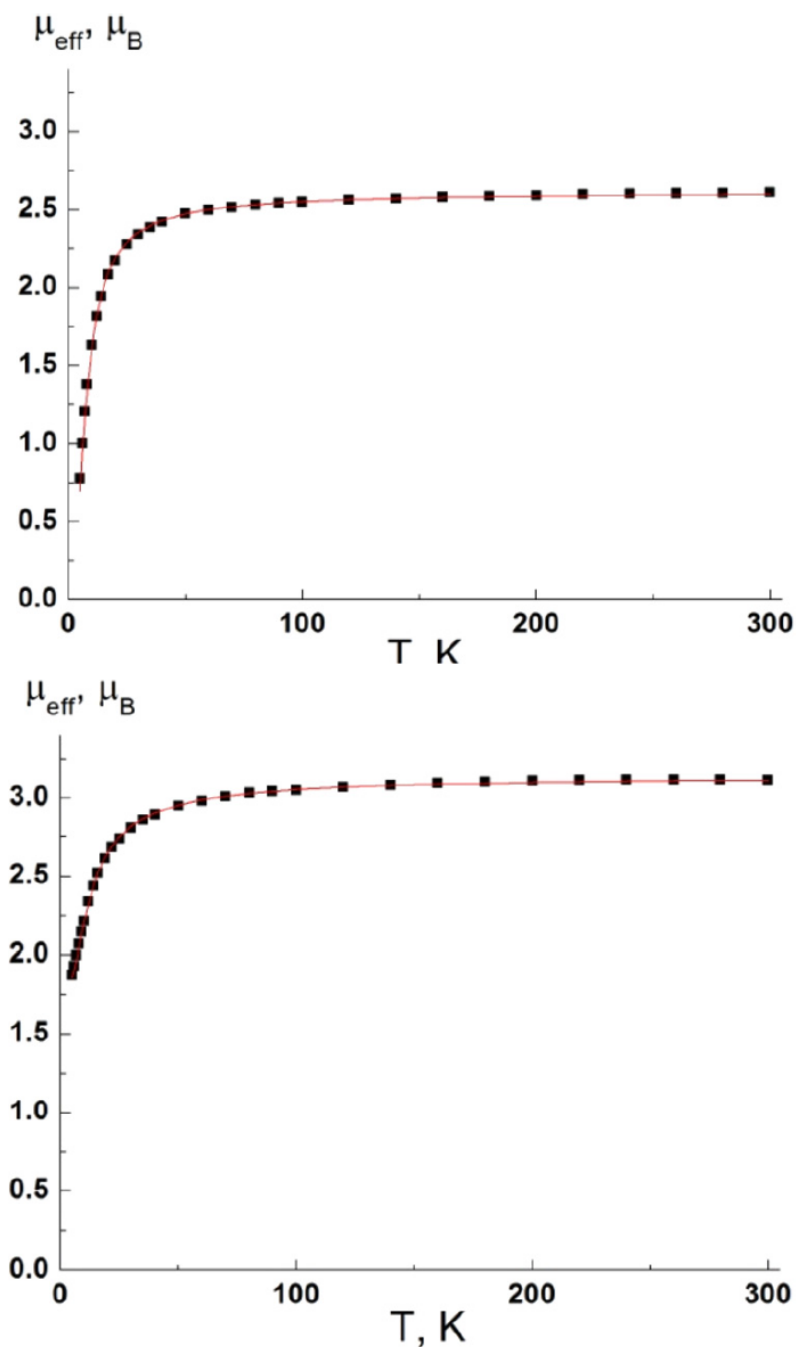


Рис. 58. Температурные зависимости μ_{eff} для комплексов **E12** (сверху) и **E18** (снизу). Сплошные линии — теоретические кривые.

Значения μ_{eff} при 300 К для комплексов **E12** и **E18** составляют 2.61 и 3.11 μ_B соответственно и незначительно изменяются с понижением температуры до 100 К. Ниже 100 К μ_{eff} уменьшается и достигает 0.78 μ_B и 1.87 μ_B при 5 К для **E12** и **E18** соответственно. Значения μ_{eff} при 300 К хорошо согласуются с теоретическими значениями, учитывающими только спин, 2.63 μ_B и 3.23 μ_B для двух и трёх ионов Cu(II) в случае **E12** и **E18** соответственно. Температурные

зависимости μ_{eff} указывают на антиферромагнитную связь между спинами ионов Cu(II) в **E12** и **E18**. Для анализа экспериментальной зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ **E12** использовалась димерная модель (спиновый гамильтониан $H = -2JS_1S_2$), поскольку два иона Cu(II) связаны двумя μ_2 -мостиковыми хлорами. В комплексе **E18** три иона Cu(II) связаны четырьмя μ_2 -мостиковыми атомами хлора, поэтому использовалась тримерная модель (спиновый гамильтониан $H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3)$). Наилучшие значения g-фактора и параметра обменной связи J составляют 2.14 ± 0.01 и $-6.9 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **E12** и 2.10 ± 0.01 и $-5.8 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ для комплекса **E18**.

Значение μ_{eff} для **E17** при 300 К составляет $3.81 \mu_B$ и хорошо согласуется с теоретическим значением $3.72 \mu_B$ для четырех ионов Cu(II). μ_{eff} увеличивается с понижением температуры и достигает $4.94 \mu_B$ при 6 К. Тетрамерная модель (спиновый гамильтониан $H = -2J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_3S_4 + S_1S_4)$) хорошо описывает экспериментальную зависимость $\mu_{\text{eff}}(T)$ с наилучшими значениями g-фактора и параметра обменной связи J, равным 2.15 ± 0.01 и $7.6 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$. Межмолекулярные обменные взаимодействия очень слабые, $zJ'' = -0.05 \pm 0.01 \text{ см}^{-1}$, но их необходимо учитывать для правильного описания зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ при низких температурах.

Для 1D координационного полимерного комплекса **E10** значение μ_{eff} при 300 К составляет $1.81 \mu_B$ и незначительно меняется с понижением температуры до 100 К. Ниже 100 К μ_{eff} увеличивается и достигает $2.47 \mu_B$ при 5 К, что свидетельствует о преобладании ферромагнитных обменных взаимодействий между спинами ионов Cu(II) в **E10**. Анализ экспериментальной зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ выполнен с использованием однородной цепочечной модели (спиновый гамильтониан $H = -2J \sum S_i S_{i+1}$) в конечно цепочечном приближении. Наилучшие значения g-фактора и параметра обменной связи J составляют 2.05 ± 0.01 и $5.1 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$.

В целом магнитные структуры всех исследованных комплексов коррелируют со структурными мотивами. В **E10** и **E17** преобладают слабые ферромагнитные обменные взаимодействия (температурные зависимости эффективного магнитного момента (μ_{eff}) и обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ приведены на рис. П10), тогда как в комплексах **E12** и **E18** с μ_2 -мостиковыми хлорами между ионами Cu(II) обменные взаимодействия носят антиферромагнитный характер.

В результате проведённых исследований нами показано, что 3,5-диодсалицилаты Cu(II) в присутствии вспомогательных лигандов способны к самосборке в комплексы различной ядерности и геометрии, в том числе и в 1D-координационные полимеры. Кроме того, в твёрдом состоянии часто возникают системы галогенных связей, которые, однако, не оказывают прямого влияния на магнитные свойства (они определяются молекулярными структурами).

Таблица 8. Продукты реакции Cu^{2+} с H_2DISA и различными пиридиновыми лигандами при разных соотношениях.

№	L	Источник Cu	Cu: H ₂ DISA: L	Продукт	Примечание
38.	Et ₃ N	CuI	1:2:2	(Et ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E1)	
39.	Et ₃ N	CuI	1:2:4	(Et ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E1)	
40.	Et ₃ N	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	Неизвестная фаза	
41.	Et ₃ N	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	(Et ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E1)	
42.	Et ₃ N	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (DISA) ₄] (E9)	
43.	Et ₃ N	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	(Et ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E1)	
44.	Pr ₃ N	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	(Pr ₃ NH) ₂ [Cu ₂ (HDISA) ₄ Cl ₂] (E2)	
45.	Pr ₃ N	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	(Pr ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E3)	
46.	Pr ₃ N	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (DISA) ₄] (E9)	
47.	Pr ₃ N	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	(Pr ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E3)	
48.	Bu ₃ N	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	(Bu ₃ NH) ₂ [Cu ₂ (HDISA) ₅ Cl]·CH ₃ CN (E4)	
49.	Bu ₃ N	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	(Bu ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E5)	
50.	Bu ₃ N	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (DISA) ₄] (E9)	
51.	Bu ₃ N	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	(Bu ₃ NH) ₂ [Cu(DISA) ₂] (E5)	
52.	Py	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[CuPy ₂ (HDISA) ₂] (E6)	
53.	Py	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[CuPy ₂ (HDISA) ₂] (E6)	
54.	Py	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ Py ₄ (DISA) ₄] (E7)	
55.	Py	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[CuPy ₂ (HDISA) ₂] (E6)	
56.	2-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[Cu(2-MePy) ₂ (HDISA) ₂] (E8)	
57.	2-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu(2-MePy) ₂ (HDISA) ₂] (E8)	
58.	2-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (CH ₃ CN) ₂ (DISA) ₄] (E9)	
59.	2-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	{[Cu(2-MePy)(DISA)]} _n (E10)	
60.	2-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	{[Cu(2-MePy)(DISA)]} _n (E10)	В EtOH
61.	2-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	{[Cu(2-MePy)(DISA)]} _n (E10)	В EtOH
62.	3-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (3-MePy) ₄ (HDISA) ₂ Cl ₂] (E12)	
63.	3-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (3-MePy) ₄ (HDISA) ₂ Cl ₂] (E12)	

Таблица 8 (продолжение).

№	L	Источник Cu	Cu: H ₂ DISA: L	Продукт	Примечание
64.	3-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ (3-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E13)	
65.	3-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu(3-MePy) ₂ (HDISA) ₂] (E11)	
66.	4-MePy	CuI	1:2:2	(4-MePyH)[Cu(4-MePy) (HDISA) (DISA)]·CH ₃ CN (E14)	
67.	4-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[Cu ₃ (4-MePy) ₆ (HDISA) ₂ Cl ₄] (E15)	
68.	4-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu ₃ (4-MePy) ₆ (HDISA) ₂ Cl ₄] (E15)	
69.	4-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ (4-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E17)	
70.	4-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	{[Cu(4-MePy) (DISA)] _n } (E16)	
71.	4-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ (4-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E17)	В EtOH
72.	4-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₄ (4-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E17)	В EtOH
73.	4-EtPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[Cu ₃ (4-EtPy) ₆ (HDISA) ₂ Cl ₄] (E18)	
74.	4-EtPy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu ₃ (4-EtPy) ₆ (HDISA) ₂ Cl ₄] (E18)	
75.	4-EtPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ (4-EtPy) ₄ (DISA) ₄] (E19)	
76.	4-EtPy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₄ (4-EtPy) ₄ (DISA) ₄] (E19)	
77.	3,4-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	[Cu ₂ (3,4-MePy) ₄ (HDISA) ₂ Cl ₂] (E20)	
78.	3,4-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (3,4-MePy) ₄ (HDISA) ₂ Cl ₂] (E20)	
79.	3,4-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ (3,4-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E21)	
80.	3,4-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	Неизвестная фаза	
81.	3,5-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:2	E22 + неизвестная фаза	
82.	3,5-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu ₂ (3,5-MePy) ₄ (HDISA) ₂ Cl ₂] (E22)	
83.	3,5-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:2	[Cu ₄ (3,5-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E23)	
84.	3,5-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu(3,5-MePy) ₂ (HDISA) ₂] (E24)	
85.	2,6-MePy	CuCl ₂ ·2H ₂ O	1:2:4	[Cu(2,6-MePy) ₂ Cl ₂]	Известно [273]
86.	2,6-MePy	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1:2:4	[Cu ₄ (2,6-MePy) ₄ (DISA) ₄] (E25)	
87.	3-BrPy	CuI	1:2:2	{[Cu(3-BrPy)I] _n } (E26)	

3.3 Пентаиодбензоаты Cu(II)

Органические лиганды, содержащие в своей молекулярной структуре перфторированные фрагменты, играют важную роль в координационной химии. Уже сейчас известны сотни таких

структурно охарактеризованных комплексов. Вероятно, наиболее известный представитель этого класса – гексафторацетилацетонат (hfacac), для которого известны многочисленные комплексы [317–326]. Различные перфторированные карбоксилаты (преимущественно f-элементов) широко применяются для создания люминесцентных материалов [327–330]. Химия лигандов, содержащих более тяжелые галогены, остается значительно менее изученной, и эта тенденция становится особенно очевидной в случае иодсодержащих веществ. Это можно проиллюстрировать данными Кембриджской базы структурных данных (CSD). В настоящее время нет структур, содержащих звено C_6I_5 и атом металла (в любом сочетании); хотя получение трииодимидазола описано более 100 лет назад (!) [331], его металлокомплексы до сих пор неизвестны. Несколько иная ситуация имеет место для 2,3,5,6-тетраиодтерефталевой кислоты (I4-bdc): имеется более 10 металлоорганических каркасов на их основе [332–335]. В самой высокоцитируемой работе этой серии [336] показано, что наночастицы MOF на основе Cu(II) и I4-bdc могут рассматриваться как перспективные контрастные вещества для компьютерной томографии (КТ). На наш взгляд, эта идея или даже ее дальнейшая эволюция в направлении создания наночастиц, одновременно пригодных для КТ и магнитно-резонансной томографии, оправдывает дальнейшие исследования комплексов с периодичными лигандами. Пентаиодобензойная кислота (PIBA) является одним из кандидатов на эту роль. Несмотря на то, что её синтез был представлен почти четыре десятилетия назад [245] и он хорошо воспроизводим [337], химия PIBA осталась незамеченной. В нашей недавней работе мы описали структуру PIBA и нескольких ее триалкиламмониевых солей [337], продемонстрировав также ее способность образовывать в твердом состоянии прочную (как следует из расчетов DFT, до 8.5 ккал/моль) галогенную связь. Следующий этап, описанный ниже, был посвящен изучению координационной химии PIBA.

Все полученные нами в данной серии комплексы Cu(II), как следует из данных РФА, были выделены в виде чистых фаз (подробные данные представлены в работе [338]). **O1-O3** относятся к одному структурному типу $[CuL_2(PIBA)_2]$, где L = Py (**O1**), 3,5-MePy (**O2**), 2,6-MePy (**O3**) (рис. 59). Координационное окружение Cu плоскостное, состоит из двух лигандов PIBA в транс-положениях (Cu–O = 1.928, 1.965 и 1.952 Å соответственно) и двух пиридинов (Cu–N = 1.984, 1.989 и 2.018 Å соответственно).

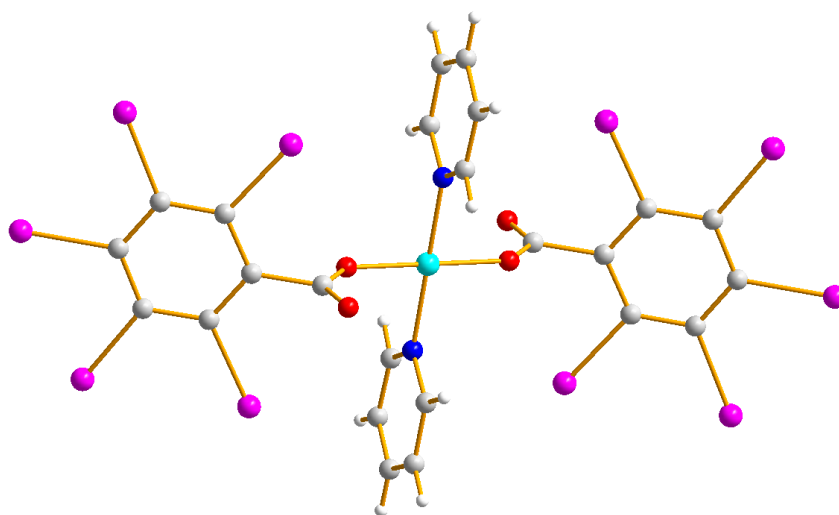


Рис. 59. Структура комплекса **O1**.

Системы нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов в **O1-O3** сильно различаются. В **O1** самые короткие контакты $I \cdots O$ (2.972 Å; рис. 60) можно рассматривать как классическую галогенную связь; она образована атомами O карбоксилатных групп и атомами 3-I кислоты соседних молекул **O1**. Контакты $I \cdots O = 3.044$ Å образованы за счет 4-I-заместителей. Кроме того, существуют взаимодействия $I \cdots I$ (рис. 60, чёрный пунктир), с межатомными расстояниями короче суммы соответствующих радиусов Ван-дер-Ваальса Бонди (3.812 и 3.912 Å против 3.98 Å соответственно); оба этих гипотетических контакта также могут быть определены как ГС (критерии, отличающие ГС от других контактов галоген \cdots галоген, связаны с углами, наблюдаемыми во взаимодействующих единицах [29]).

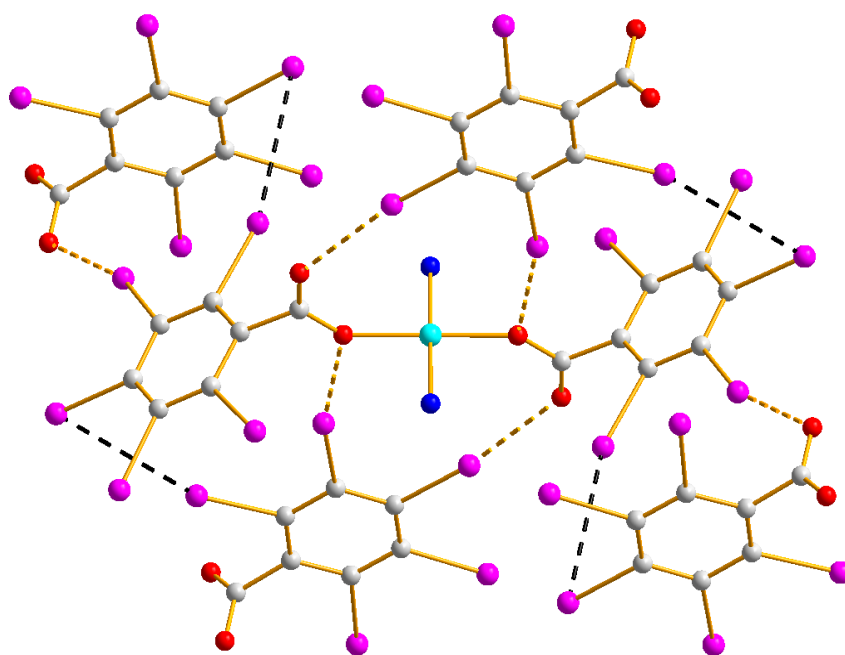


Рис. 60. Система ГС $I \cdots I$ и $I \cdots O$ в комплексе **O1**. Азотные лиганды сокращены до атомов N.

В структуре **O2** также присутствуют два типа ГС I...O (2.963 и 2.996 Å), оба с участием *m*-атомов иода соседних фрагментов РІВА (рис. 61). Контакты I...I короче, чем в **O1** (3.681 Å), но значения углов C-I-I (121.9 и 141.9°) указывают на то, что их следует скорее рассматривать как взаимодействия типа I (эффекты упаковки).

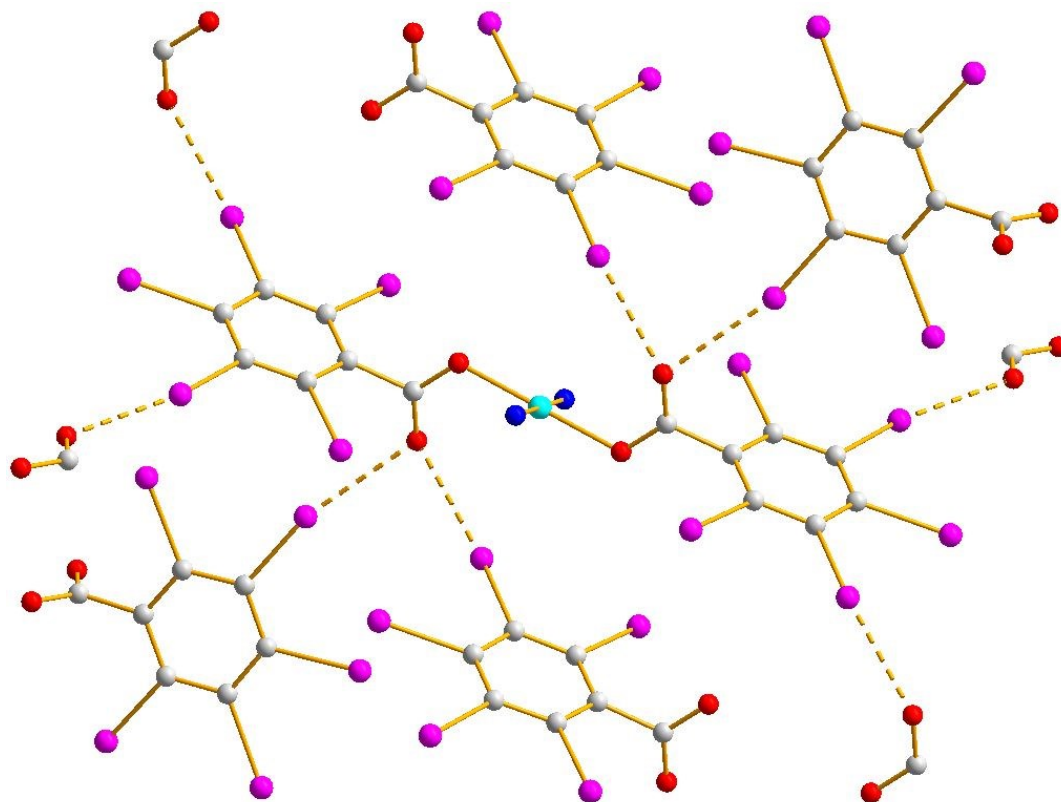


Рис. 61. Система ГС I...O в комплексе **O2**.

Интересно, что в **O3** вообще нет взаимодействий I...O; есть лишь предположительно имеющие место очень слабые контакты I...O (3.503 Å) типа I.

Несмотря на то, что соотношение реагентов, использованных в эксперименте, в результате которого образовался $[\text{Cu}(4\text{-MePy})(\text{PIVA})_2(\text{DMF})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}] \cdot 2\text{DMF}$ (**O4**), было таким же, как и для **O1–O3**, состав **O4** совершенно иной. В координационной сфере Cu присутствуют два лиганда РІВА (Cu–O = 1.971 и 1.992 Å), один 4-МеРу (Cu–N = 1.986 Å) и один ДМФА (Cu–O = 2.196 Å). Кроме того, имеется одна позиция, занятая ДМФА или аква-лигандами с равной (0.5) заселённостью (Cu–O = 2.108 или 1.886 Å, соответственно). Таким образом, координационный полиэдр Cu представляет собой квадратную пирамиду (рис. 62). Фрагменты РІВА соседних молекул образуют прочную ГС I...O через атомы I в мета-положениях (2.871 Å); кроме того, между мета-I РІВА и сольватными молекулами ДМФА также имеются ГС (2.843 Å). Эти наблюдения подтверждают гипотезу, недавно выдвинутую в работе [278]: мета-атомы иода должны быть лучшими донорами ГС в РІВА-подобных системах.

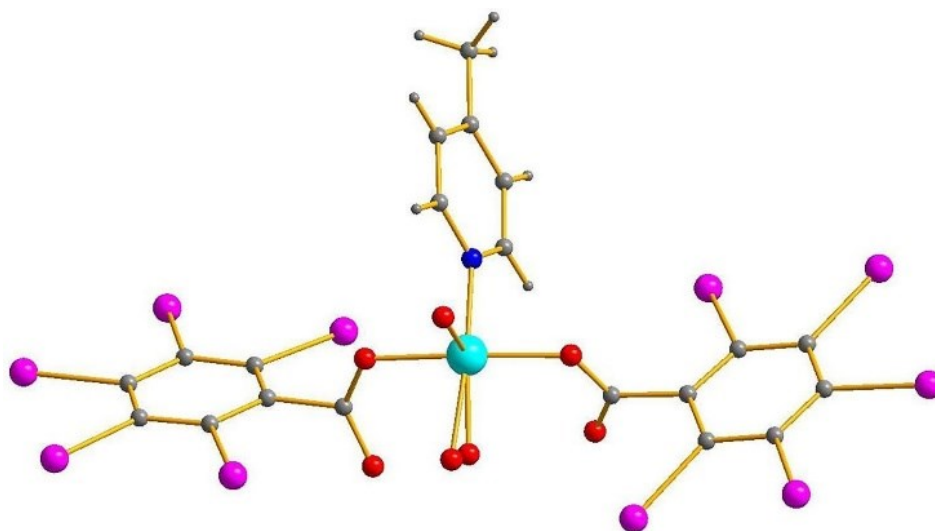


Рис. 62. Структура комплекса **O4**.

Результаты оценки энергий ГС даны в таблице П1. В зависимости от метода [253] максимальные энергии контактов $I \cdots O$ оценены в 6.0 или 6.3 ккал/моль, что сравнимо с рассчитанными для структур триалкиламмониевых солей РІВА [337]. Несмотря на то, что эти значения следует рассматривать как относительно высокие для ГС (например, аналогичные энергии были обнаружены в аддуктах перфториодбензола [339], которые обычно рассматриваются как классические примеры сильных ГС), значение соотношения $-G(r)/V(r)$ четко указывают [269], что ковалентный вклад в этих взаимодействиях отсутствует. Также следует отметить, что эти значения выше, чем у других иодсодержащих карбоксилатов $Cu(II)$ (до 4.2 ккал/моль в биядерных 2-иодбензоатах [256], моноядерных 3,5-дииодсалицилатах [279]). и т.д.).

Как следует из данных ТГА (рис. П11-П14), соединения **O1–O3** демонстрируют замечательную термическую стабильность (разложение начинается при $T > 200^\circ C$). Для **O4** она ожидаемо ниже из-за присутствия сольватных молекул ДМФА, которые удаляются при $T < 120^\circ C$ (рис. П8).

Таким образом, мы продемонстрировали, что пентаиодобензоат (РІВА) образует карбоксилатные комплексы с сильными галогенными связями в кристаллической структуре. С одной стороны, это подтверждает потенциал НРІВА как синтона для конструирования супрамолекулярных ассоциатов на основе ГС. С другой стороны, можно предположить, что такие координационные соединения теоретически могут быть использованы в конструировании КТ-контрастных веществ (примеров, иллюстрирующих это направление исследований, пока мало, но, на наш взгляд, оно тоже заслуживает внимания).

3.4 Иодбензоаты Zn(II)

В данном разделе представлено 6 новых комплексов Zn(II) – биядерные $[Zn_2L_2(IBA)_4]$ ($L = Py$ (**B1**), 3-MePy (**B2**), 3,5-MePy (**B3**), 4-EtPy (**B4**) и 3-ClPy (**B5**)) и $(2,4,6-Me_3PyH)_2[Zn_3(2-IBA)_6(OH)_2]$ (**B6**), опубликованных в статьях [340, 341]. По данным PCA, **B1–B5** относятся к структурному типу «китайского фонарика» (рис. 63), который является одним из наиболее распространенных [83, 342, 343] в химии карбоксилатных комплексов вообще (по данным CSD насчитывается более 1600 структур для $M = Cu(II)$ и около 200 для $M = Zn(II)$). Расстояния $Zn \cdots Zn$, $Zn-O$ и $Zn-N$ приведены в таблице 9; в целом эти данные хорошо согласуются с данными, полученными ранее для других биядерных карбоксилатов цинка.

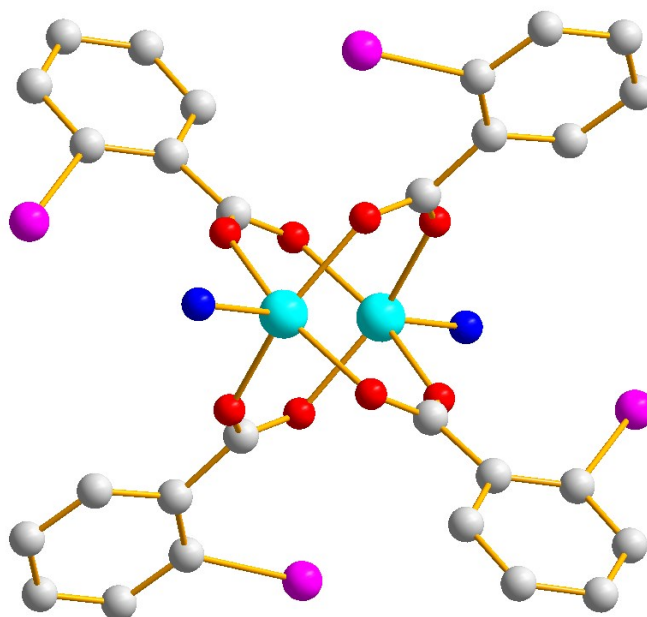


Рис. 63. Структура биядерных блоков комплексов **B1–B5**. Соответствующие пиридины сокращены до атомов N.

Таблица 9. Длины связей Zn-O, Zn-N и расстояния $Zn \cdots Zn$ в комплексах **B1–B5**.

Соединение	Zn-O, Å	Zn-N, Å	$Zn \cdots Zn$, Å
B1	2.020-2.091	2.029-2.030	3.0123
B2	2.023-2.052	2.027	2.965
B3	2.028-2.072	2.020	2.973
B4	2.023-2.056	2.027	2.989
B5	2.032-2.070	2.038	2.942

Как следует из данных РСА, расстояния $I \cdots I$ и $I \cdots O$ в **V1**, **V3** и **V5** превышают сумму соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов Бонди (3.98 Å и 3.50 Å соответственно). В **V2** имеются контакты $I \cdots I$ (3.787 Å) с участием всех четырех лигандов ИВА (рис. 64), но их геометрия ($\angle C-I-I = 141.09^\circ - 154.06^\circ$) соответствует взаимодействиям галоген \cdots галоген типа I (эффект упаковки). Несколько отличается мотив контактов в структуре **V4**: в их образовании участвует только 2 карбоксилатных лиганда, поскольку каждый биядерный фрагмент частично повернут относительно соседних. Расстояния $I \cdots I$ составляют 3.756 Å, а угол $\angle C-I-I = 157.95^\circ$ также соответствует контактам типа I.

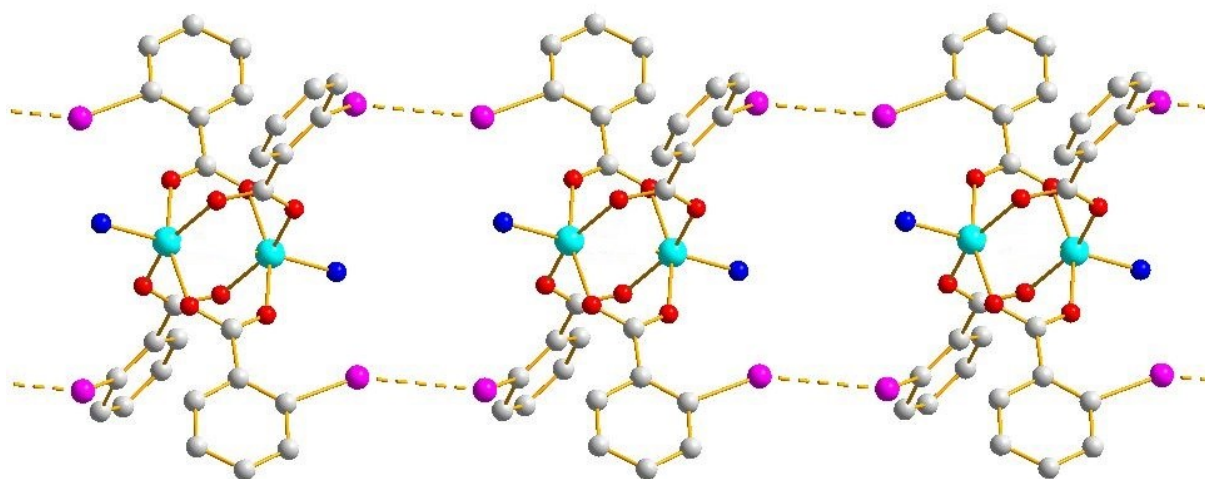


Рис. 64. Структура комплекса **V2** и система его ГС $I \cdots I$. Пиридины сокращены до атомов N.

Использование более стерически затрудненного пиридина (2,4,6-коллидина) приводит к образованию **V6**, принадлежащего к другому, менее распространенному структурному типу. В его структуре присутствуют анионы $[Zn_3(IVA)_6(OH)_2]^{2-}$ (рис. 65). Координационное окружение центрального Zn октаэдрическое; оно состоит из двух μ_2 -гидроксолигандов ($Zn-O = 2.038$ Å) и четырех μ_2 -карбоксилатов ($Zn-O = 2.078 - 2.174$ Å). Крайние атомы Zn имеют тетраэдрическое окружение ($Zn-O_{OH} = 1.954$ Å, $Zn-O_{COO} = 1.963 - 1.976$ Å); два крайних иодбензоатных лиганда координируются монодентатно - расстояния до второго атома O составляют 2.712 Å; как было показано нами ранее [344], расчеты DFT демонстрируют отсутствие в таких случаях критических точек связи (3, -1). Расстояния между атомами Zn составляет 3.198 Å.

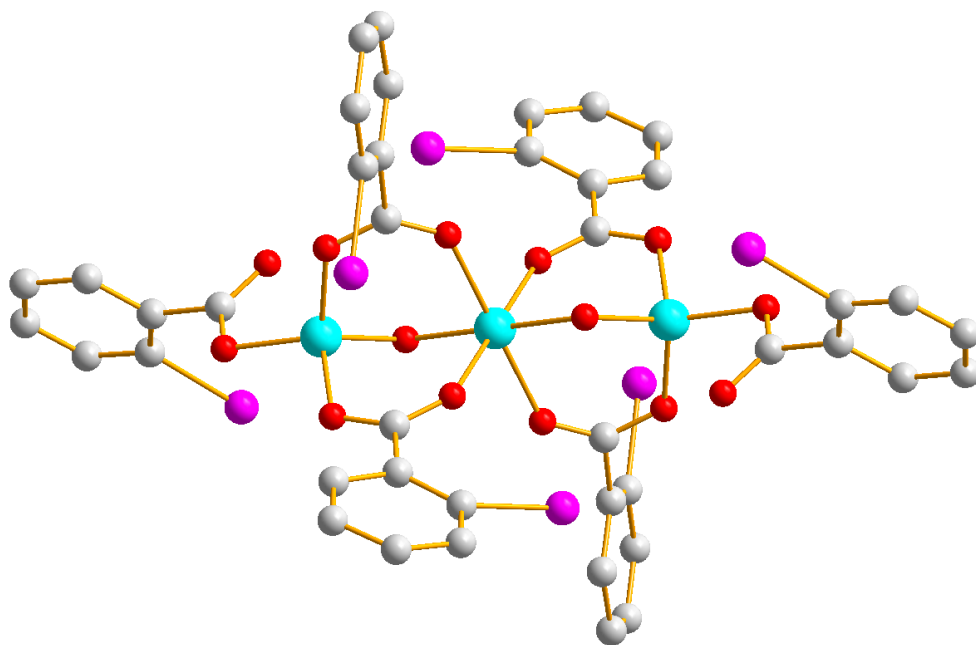


Рис. 65. Структура анионной части комплекса **B6**.

Катионы 2,4,6-MePyH⁺ образуют относительно короткую (1.778 Å) водородную связь с μ_2 -ОН. Хотя структура типа $\{Zn_3(RCOO)_n\}$ не является редкостью, соединений, обнаруживающих близкое структурное сходство, немного: имеется только один пример с μ_2 -гидроксолигандами [345], а количество комплексов $\{Zn_3(RCOO)_6\}$ лишь немногим больше [71, 238, 346–351].

Поскольку в чистом виде удалось выделить только комплексы **B1–B3** и **B6**, дальнейшее исследование свойств с использованием физико-химических методов ограничивалось лишь ими.

Результаты анализа QTAIM обобщены в таблице П1. Наиболее удивительным фактом является то, что обнаруживается наличие критических точек связи (3, -1) для нековалентных взаимодействий I...I и I...O во всех структурах – даже в тех случаях, когда соответствующие расстояния превышают Ван-дер-Ваальсовы радиусы не только по Бонди, но и по Альваресу [352]. Энергии таких взаимодействий невелики (1.7 ккал/моль для **B1**, 0.9 ккал/моль для **B3** и **B6**), но расчеты однозначно подтверждают их наличие. Также, как следует из знака λ_2 (он <0 во всех случаях), эти взаимодействия являются притягивающими [353, 354]. Анализ поверхности Хиршфельда, выполненный для **B1–B3** и **B6**, показывает (рис. П15), что межатомные контакты C...H вносят основной вклад в кристаллические упаковки.

Твердотельные спектры люминесценции для выделенных в чистом виде комплексов **B1–B3** и **B6** (рис. П16–П19), измеренные при комнатной температуре, показаны на рисунке 66 слева. Основные пики эмиссии комплексов **B1–B3** наблюдаются при 420, 440 и 460 нм ($\lambda_{ex} = 380$ нм). Измеренные времена жизни возбужденных состояний, которые составляют наносекундный

диапазон, свидетельствуют о флуоресценции в комплексах. Эмиссия **B6** показывает небольшое красное смещение по сравнению с **B1–B3**, что можно объяснить разницей в π -стэкинге между ароматическими кольцами разных звеньев $[\text{Zn}(\text{L})]$. Разумно предположить, что за люминесцентные свойства ответственны лиганд-центрированные (LC) и/или межлигандные процессы переноса заряда (LLCT) [355]. Квантовый выход (QY) находится в диапазоне 2.2–4.2%. Результирующие цвета излучения при $\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм, как показано на диаграммах цветности CIE 1931 (рис. 66, справа), являются синими для **B1–B3** и сине-зелеными для **B6**.

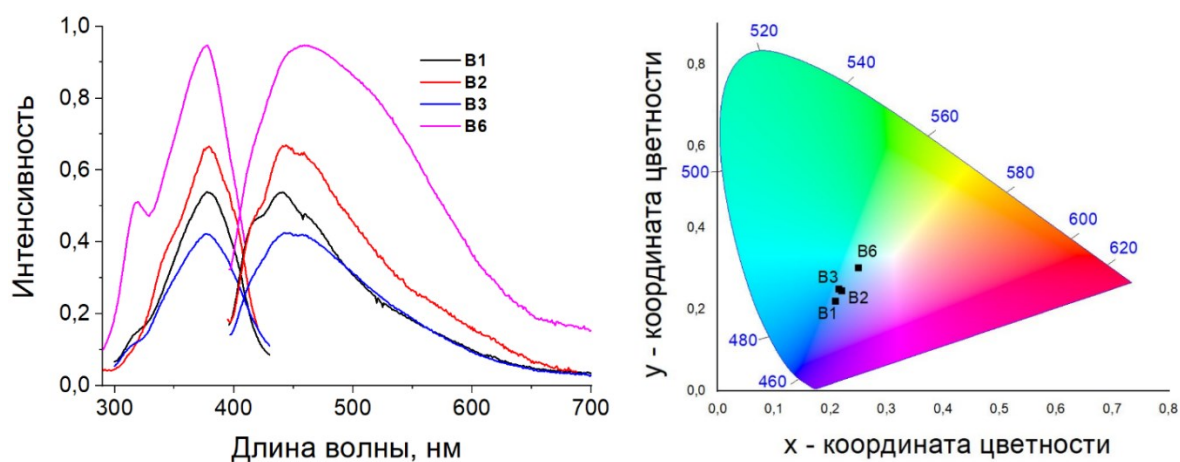


Рис. 66. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 460$ нм) и эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 380$ нм) (слева); диаграмма цветности CIE (справа) в твердом состоянии при 300 К.

3.5 Диодсалицилаты $\text{Zn}(\text{II})$

По данным CSD, количество структурно охарактеризованных карбоксилатов $\text{Zn}(\text{II})$ превышает 14000, из них 36 – гетеролептические салицилатные комплексы. Интересно, что только в двух случаях 2-гидроксогруппа участвует в координации, образуя хелатные циклы [237, 356]. Во всех случаях имеются межмолекулярные водородные связи между 2-ОН и карбоксилатными атомами О (например, 1.779 Å в случае **C1**, для других соединений длины связей сопоставимы). В тех случаях, когда салицилаты используются в комбинации с монодентатными лигандами, образуются исключительно моноядерные комплексы, где Zn находится в тетра- или октаэдрическом окружении [357–359]. Несмотря на заметные различия в геометрии N-донорных лигандов, все полученные комплексы $[\text{ZnL}_2(\text{HDISA})_2]$ ($\text{L} = 3\text{-MePy}$ (**C1**), 4-MePy (**C2**), 3,5-MePy (**C3**), 3,4-MePy (**C4**), 3-BrPy (**C5**) и 3-ClPy (**C6**)) относятся к одному и тому же типу: они нейтральны, 2-ОН группа DISA остается протонированной, а металлоцентр $\text{Zn}(\text{II})$ имеет тетраэдрическую геометрию (рис. 67). Координационная сфера Zn состоит из двух пиридиновых и двух диодсалицилатных лигандов; только один атом О карбоксильной группы участвует в координации. Длины связей Zn-N и Zn-O в **C1–C6** приведены в таблице 10.

Расстояния между Zn и вторым атомом O колеблются в широких пределах – от 2.506 в C4 до 3.254 в C2. Сравнение с суммой соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов Бонди (2.91 Å [265]) позволяет предположить, что специфические взаимодействия между этими атомами могут иметь место в большинстве случаев – этот эффект, часто именуемый «семикоординация», не редкость для карбоксилатов [360–362]. В двух случаях (C4 и C5) один из лигандов DISA разупорядочен (2-OH и 6-H) с заселенностью 0.7:0.3 и 0.85:0.15, соответственно. Также разупорядоченным является один из 3,4-MePy в C4. Помимо этого, в структуре C1 присутствуют сильно разупорядоченные сольватные молекулы этанола. Используя процедуру SQUEEZE [363, 364], мы оценили их количество как 1- это число согласуется с данными ТГА.

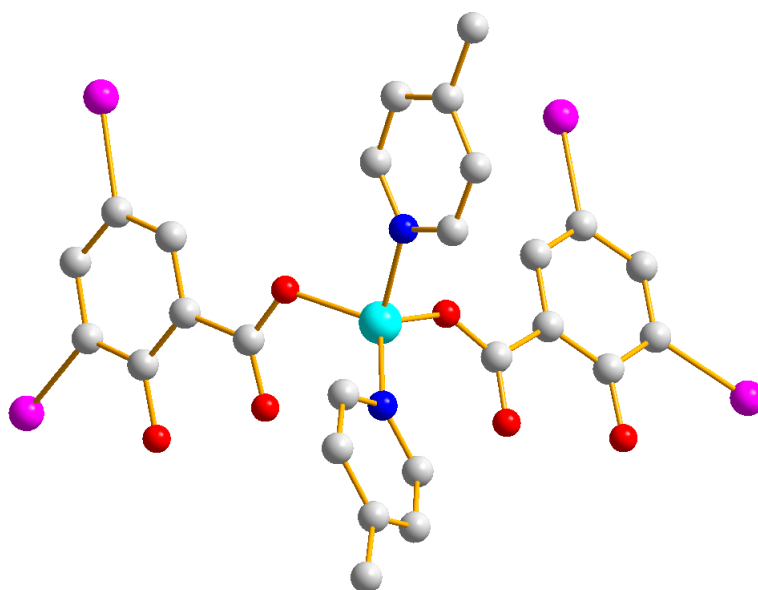


Рис. 67. Структура комплекса C2.

Таблица 10. Длины связей Zn-O, Zn-N и расстояния Zn...O в комплексах C1-C6.

Соединение	Zn-O, Å	Zn-N, Å	Zn...O, Å
C1	1.934-1.941	2.038-2.052	2.854-2.920
C2	1.920-1.942	2.007-2.049	2.893-3.253
C3	1.950-1.996	2.011-2.043	2.850-2.859
C4	1.953-2.017	2.007-2.034	2.508-2.945
C5	1.948-1.975	2.032-2.040	2.597-2.882
C6	1.947-1.968	2.041-2.045	2.636-2.872

Согласно данным РФА, C1–C5 были выделены в виде отдельных фаз. Дополнительные эксперименты с умеренными изменениями соотношения реагентов (Zn(NO₃)₂·6(H₂O)/H₂DISA/Py

= 1:2:3 и 1:2:4,5 против 1:2:4 для оптимизированных процедур синтезов, соответствующих составу C1–C5, повлияли только на выходы, но не на чистоту.

При поиске гипотетических галоген-галогенных контактов в C1–C6 мы обнаружили, что только в четырёх структурах (C1, C4, C5 и C6) соответствующие расстояния действительно меньше суммы соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.98 Å для двух rW(I), 3.81 Å для rW(I) и rW(Br) и 3.73 Å для rW(I) и rW(Cl) [266]). Расстояния, соответствующие этому критерию, составляют 3.907 Å (C1, $\angle C-I-I = 90.93^\circ$) и 3.829–3.878 Å (C4, $\angle C-I-I = 84.85^\circ$ и 129.76°) для I...I, 3.705 Å (C5, $\angle C-I-Br = 118.65^\circ$) для I...Br и 3.636 Å (C6, $\angle C-I-Cl = 158.20^\circ$) для I...Cl, соответственно.

В ряде структур также присутствуют ГС типа I...O ($d(I...O) \leq 3.5$ Å). Эта особенность отсутствует только в случае C2. В C1 контакты между гидроксогруппами и атомами 5-I (3.306 Å, $\angle C-I-O = 139.71^\circ$) приводят к образованию димеров (рис. 68, слева). В C4 картина очень похожа, но в образовании ГС принимают участие заместители 3-I вместо 5-I (рис. 68, справа; I...O = 3.336 Å, $\angle C-I-O = 135.74^\circ$).

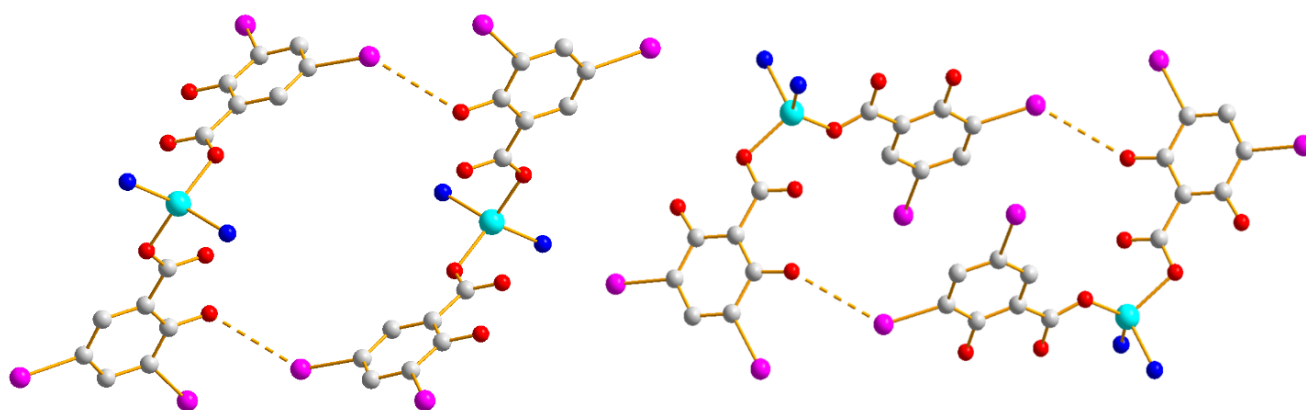


Рис. 68. Система ГС I...O в комплексах C1 (слева) и C4 (справа).

В C3 система I...O взаимодействий более сложная (рис. 69); она включает 2-OH, 3- и 5-I заместители одного и группу COO⁻ другого лиганда DISA (I...O_{OH} = 3.317 Å, I...O_{COO} = 3.451 Å, соответственно).

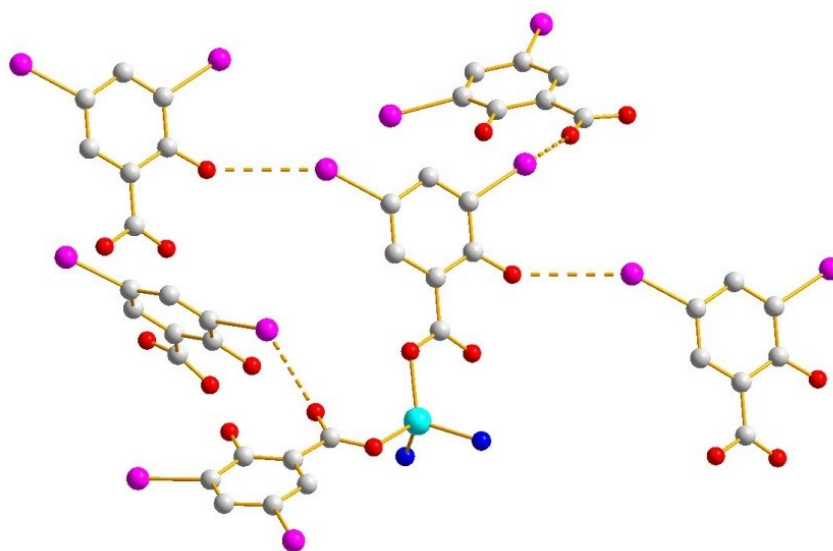


Рис. 69. Система ГС I...O в комплексе C3.

В C5 звенья $[Zn(3-BrPy)_2(DISA)_2]$ образуют линейные цепочки (рис. 70, слева), связанные через 5-I и карбоксилатные группы ($I\cdots O = 3.163 \text{ \AA}$, $\angle C-I-O = 163.03^\circ$). Мотив контактов $I\cdots O$ (3.155 \AA , $\angle C-I-O = 163.97^\circ$) в C6 (рис. 70, справа) аналогичен C5, только имеется дополнительное взаимодействие между OH группой и 5-I ($I\cdots O = 3.474 \text{ \AA}$, $\angle C-I-O = 154.22^\circ$). Кроме того, в C5 были обнаружены взаимодействия $Br\cdots O$ (3.252 \AA и 3.520 \AA).

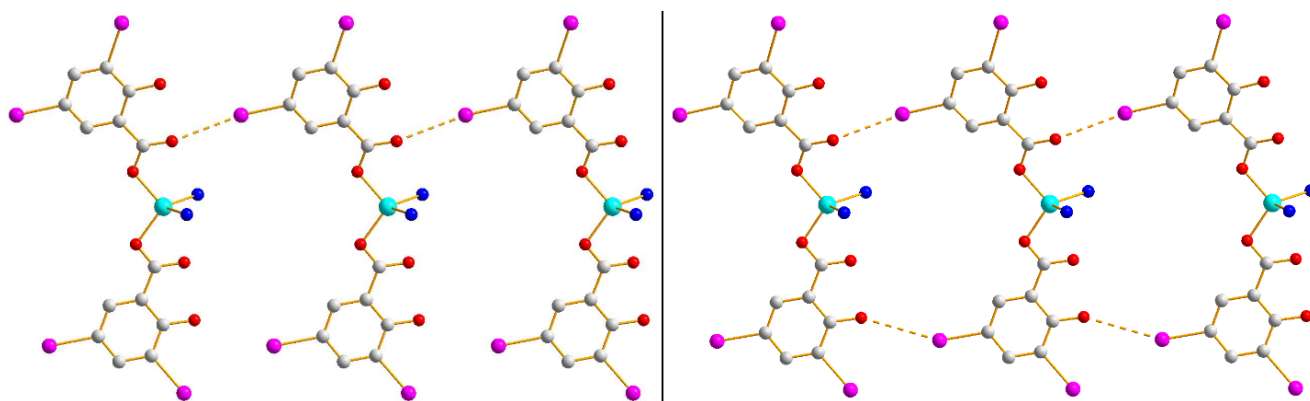


Рис. 70. Система ГС I...O в комплексах C5 (слева) и C6 (справа).

По данным ТГА, C1–C5 демонстрируют умеренную термическую стабильность: во всех случаях разложение начинается в интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$. Спектры возбуждения и эмиссии в твёрдом теле для C1–C5 при комнатной температуре показаны на рисунке 71. Для полученных комплексов длина волны возбуждения была выбрана равной 350 нм . Для H_2DISA имеются четыре основные полосы возбуждения (при $330, 405, 435$ и 460 нм). H_2DISA и C1–C5 демонстрируют синее свечение.

В спектре излучения H₂DISA присутствуют полосы наименьшей энергии при 405 и 435 нм, которые в спектрах C1–C5 сдвинуты батохромно. Максимумы эмиссии для C1–C5 были обнаружены при 452, 446, 444, 448 и 460 нм соответственно, демонстрируя флуоресцентное поведение, что указывает на вклад лиганд-центрированного π*-π-перехода в их люминесценцию. Хотя наблюдались небольшие изменения в максимумах для C1–C5, спектры излучения очень похожи. Время жизни эмиссии (нс) и квантовые выходы эмиссии (QY) приведены в таблице 11. QY для C1–C5 в основном аналогичны QY для H₂DISA (1.5%), за исключением C2 (2.6%), однако времена жизни заметно больше (11.6–34.3 нс против 4.6 нс).

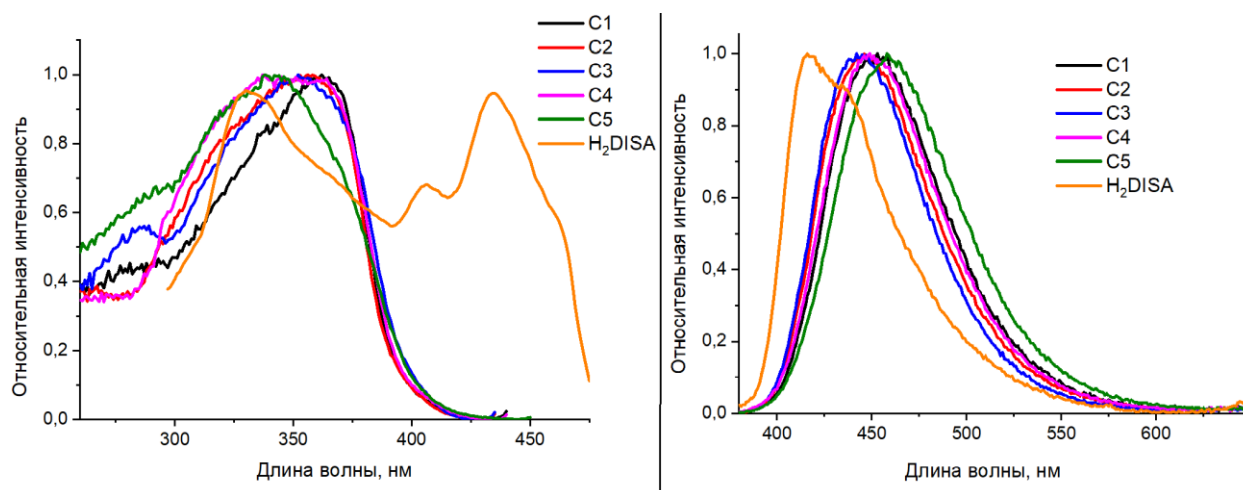


Рис. 71. Спектры возбуждения (слева) и эмиссии (справа) для комплексов C1–C5 и H₂DISA при $\lambda = 350$ нм.

Таблица 11. Фотофизические данные для H₂DISA и C1–C5 в твёрдом теле при 298 К.

	H ₂ DISA	C1	C2	C3	C4	C5
λ_{max} (нм) ^a	405, 435	452	445	444	448	460
QY (%) ^b	1.5	1.5	2.6	1.6	1.4	1.7
τ (нс) ^c	4.6	20.2	16.5	11.6	19.0	34.3

^a Максимум эмиссии, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

^b Квантовые выходы излучения, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

^c Время жизни эмиссии, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

Детали, касающиеся изучения вышеупомянутых нековалентных взаимодействий теоретическими методами, приведены в таблице П1. К нашему удивлению, анализ QTAIM обнаруживает отсутствие критических точек связи (3, -1) для гипотетических семикоординационных взаимодействий Zn...O во всех исследованных модельных структурах. Это довольно неожиданно, учитывая, что их существование обнаружено в других соответствующих системах – как в кристаллическом состоянии, так и в газовой модели [362].

Характеристики взаимодействий $I \cdots O$ и $Br \cdots O$ же типичны для нековалентных взаимодействий с участием атомов галогенов в подобных системах [337]; ковалентный вклад отсутствует во всех случаях.

Таким образом, нами были получены первые структурно охарактеризованные комплексы $Zn(II)$ с 3,5-диодсалицилатным лигандом [344, 365]. В большинстве случаев атомы иода $DISA$ участвуют в образовании галогенной связи, что подтверждает нашу гипотезу о том, что иодзамещенные карбоновые кислоты являются подходящими строительными блоками для создания надмолекулярных ансамблей на основе ГС.

3.6 Пентаиодбензоаты $Zn(II)$

Нам удалось получить два пентаиодбензоатных комплекса $Zn(II)$ — $[Zn(3,5-MePy)_2(PIBA)_2]$ (**D1**) и $[Zn(DMF)_3(NO_3)(PIBA)]$ (**D2**) [366].

При разработке процедур синтеза **D1** и **D2** мы следовали одной и той же очевидной схеме — «источник $Zn(II)$ + $HPiBA$ + замещенный пиридин», — ожидая, что последний будет играть роль как основания для депротонирования $HPiBA$, и лиганд, чтобы завершить координационное окружение Zn . Эта идея полностью реализовалась в случае **D1**, приведя к образованию чистой фазы. В то же время мы обнаружили, что использование нескольких замещенных пиридинов, а именно 3-хлор-, 2,5-дииод-, 2,6-дибром-, 2-иод-, 3-бром-, 2-бром- и 2-хлорпроизводных приводит к при образованию чистого **D2** с небольшими вариациями выходов (чистота продукта во всех случаях подтверждена методами элементного анализа и РФА).

В **D1** координационное окружение $Zn(II)$ тетраэдрическое (рис. 72). Оно состоит из двух лигандов 3,5- $MePy$ ($Zn-N = 2.025 \text{ \AA}$) и двух $PIBA$, координированных монодентатно ($Zn-O = 1.950 \text{ \AA}$).

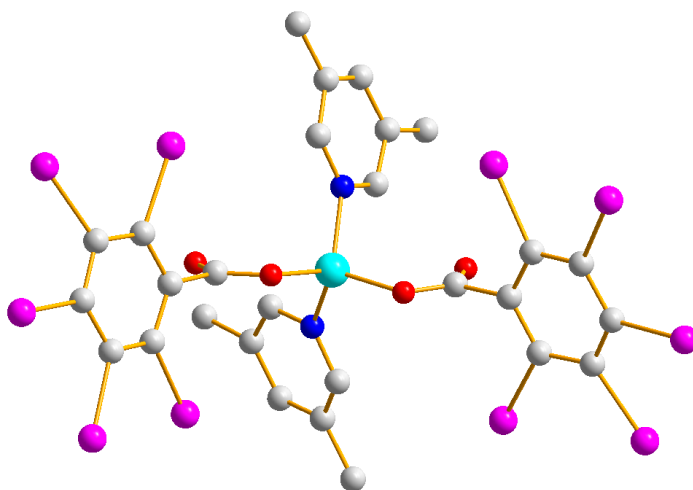


Рис. 72. Структура комплекса **D1**.

Трехмерная система галогенных связей в структуре **D1** достаточно сложна (рис. 73). В ней участвуют атомы О карбоксильных групп, в которых каждый О взаимодействует одновременно с двумя атомами иода. В образовании ГС участвуют все 3-И и 5-И заместители; соответствующие расстояния составляют 3.045 и 3.320 Å. Кроме того, имеются контакты I⋯I (3.829–3.908 Å) с участием 2-, 4- и 5-И атомов лигандов РІВА (рис. 74). Эта система нековалентных взаимодействий сильно отличается от найденной в аналогичном комплексе Cu(II) (**O2**) с теми же лигандами из-за принципиально иной геометрии координационных звеньев.

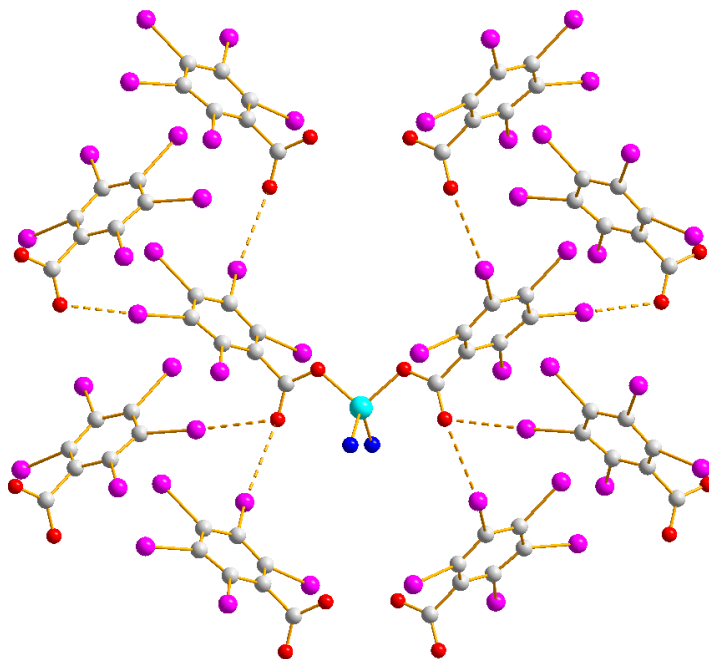


Рис. 73. Система ГС I⋯О в комплексе **D1**.

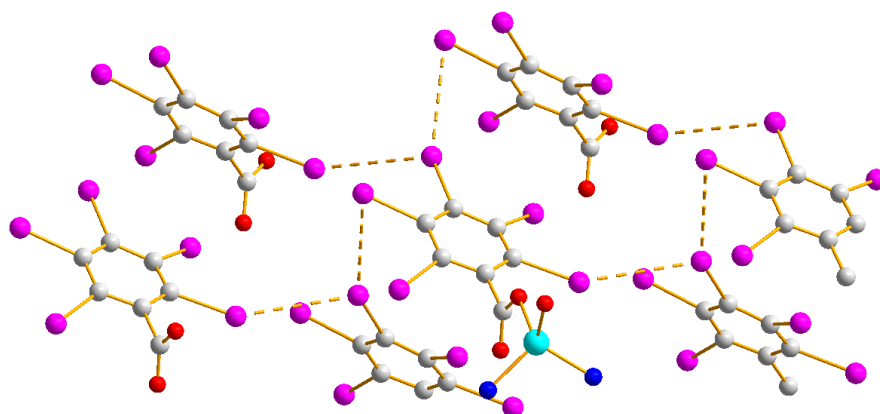


Рис. 74. Система ГС I⋯I в комплексе **D1**. Показаны контакты 1 из 2 координированных лигандов РІВА.

В отличие от **D1**, в **D2** Zn(II) гексакоординирован (рис. 75): одним лигандом РІВА (Zn-O = 2.018 Å), тремя DMF (Zn-O = 2.034–2.084 Å) и одним нитратным лигандом, который связан бидентатно (Zn-O = 2.116 Å и 2.473 Å).

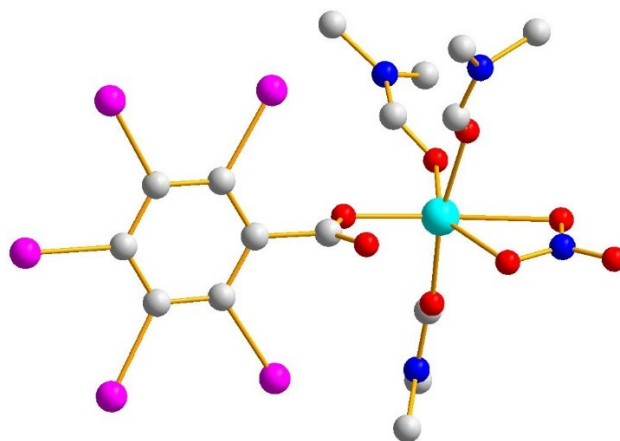


Рис. 75. Структура комплекса **D2**.

Комплекс **D2** также имеет несколько галогенных связей $I \cdots O$, что приводит к образованию трехмерной структуры (рис. 76). Её формирование происходит за счёт атомов O карбоксилатных групп (2.997–3.181 Å) и нитратных лигандов (3.079–3.129 Å соответственно). Следует отметить, что ГС с участием нитрат-аниона или лиганда довольно редки: как показывают данные CSD, таких примеров менее 10 [367–372]. Нековалентные взаимодействия $I \cdots I$ в этой структуре отсутствуют.

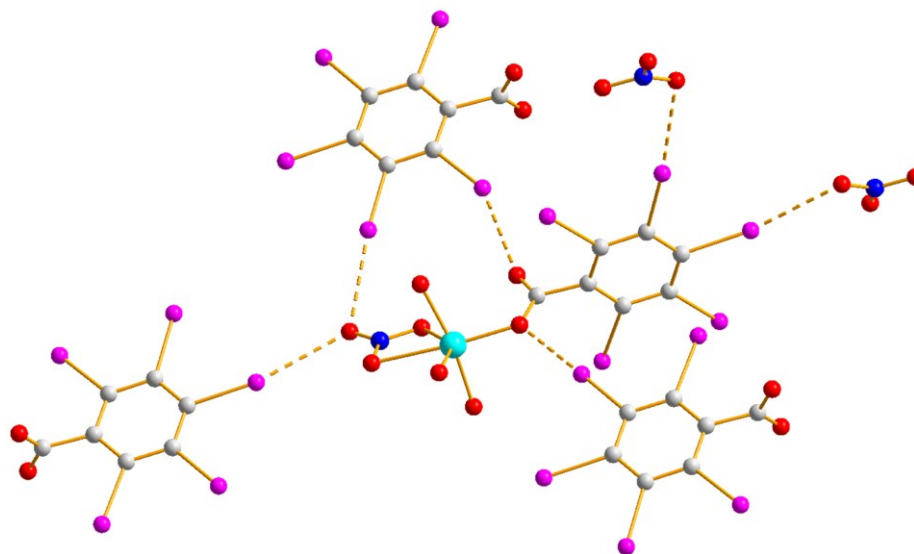


Рис. 76. Система ГС $I \cdots O$ в комплексе **D2**. Координированные молекулы ДМФА сокращены до атомов O.

Результаты квантово-химических расчетов обобщены в таблице **III**. Видно, что самые высокие энергии ГС (5.1 ккал/моль) сравнимы с обнаруженными в структурах соответствующих комплексов $Cu(II)$ и солей НРІВА [337]). Как и в иных случаях, ковалентный вклад в межмолекулярные взаимодействия $I \cdots I$ и $I \cdots O$ в **D1** и **D2** отсутствует.

Заключение

К моменту начала нашей работы данные о комплексах с вышеупомянутыми лигандами носили спорадический характер. В то время как для ПІВА было известно около 40 структурно охарактеризованных комплексов, но в соответствующих работах не делался акцент на галогенной связи; для H₂DISA была описана лишь одна структура (гетеролептический комплекс меди). В случае же НРІВА полностью отсутствовали данные как для самой кислоты и ее солей, так и для соответствующих комплексов.

Нами было показано, что синтоны H₂DISA и НРІВА склонны образовывать множественные ГС в твердом теле. Для H₂DISA характерно выдающееся разнообразие структурных типов комплексов Cu(II) (получены соединения с ядерностью от 1 до 4, а также одномерные координационные полимеры), причем на исход реакции влияет целый ряд факторов, что было систематически изучено. Для избранных представителей этого класса соединений были изучены магнитные свойства.

По нашему мнению, комплексы с НРІВА, а равно и некоторые ее органические производные, могут представлять интерес с точки зрения их возможного применения в качестве рентгеноконтрастных веществ. Подобные эксперименты с производными 2,3,5,6-тетраидтерeftалевой кислоты, описанные в литературе, показывают перспективность данного подхода. Более того, можно предположить, что комбинация РІВА с наиболее магнитоактивными металлоцентрами (например, гадолиний) способна выступать в роли комбинированного контрастирующего агента, применимого и в МРТ, и в КТ. Однако очевидно, что для этих работ требуется детальное изучение поведения РІВА и ее производных в биологических средах и/или в живых организмах.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны методы синтеза новых иодзамещённых карбоксилатных комплексов Cu(II) и Zn(II) различного строения, в том числе принадлежащих к неизвестным ранее структурным типам. Изучено влияние на строение и состав образующихся продуктов различных факторов (природа металлосодержащего прекурсора, соотношение реагентов, используемый растворитель).

2. Синтезировано 9 2-иодбензоатных комплексов меди и 6 – цинка. Показано, что в случае $M = Cu(II)$, как правило, образуются тетракарбоксилаты $[Cu_2L_2(IBA)_4]$ со структурой «китайского фонарика», однако использование в качестве исходного соединения $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ может приводить к биядерным гетеролептическим комплексам $[Cu_2L_4(IBA)_2Cl_2]$. Для $M = Zn(II)$ возможно образование би- и трёхъядерных комплексов типа $[Zn_2L_2(IBA)_4]$ и $[Zn_3(IBA)_6(OH)_2]^{2-}$.

3. Получено 25 гетеролигандных 3,5-дииодсалицилатов Cu(II) и 6 – Zn(II). Для Cu(II) характерно разнообразие структурных типов, обусловленное различными способами координации карбоксилатного лиганда. В присутствии вспомогательных N-донорных лигандов образуются дискретные комплексы с ядерностью от 1 до 4, а также одномерные координационные полимеры; в большинстве случаев наблюдается образование галогенной связи типа $I \cdots O$ в твёрдом теле. Для Zn(II) характерно образование моноядерных комплексов типа $[ZnL_2(HDISA)_2]$.

4. Впервые получены данные о строении пентаиодобензойной кислоты, ее солей и комплексов. Синтезировано 4 комплекса Cu(II) и 2 – Zn(II); все они являются моноядерными и отличаются наличием множественных сильных галогенных связей в твёрдом теле.

5. Проведённые измерения магнитной восприимчивости для 3,5-дииодсалицилатных комплексов Cu(II) выявили наличие обменных взаимодействий различного характера, при этом предложенные теоретические магнитные модели комплексов согласуются с экспериментальными данными. В результате проведённых люминесцентных исследований комплексов Zn(II) с 3,5-дииодсалициловой и 2-иодбензойной кислотами было показано флуоресцентное поведение, обусловленное лиганд-центрированными $\pi - \pi^*$ переходами.

Список литературы

1. Chen, M., Wang, C., Hu, M., Liu, C. Sen. Adjusting the structures of lanthanide(III) complexes by variation of the metal sources: From a 2D (32.4)(34.43.52.65.7) layer to an unusual 3D (412.63)(49.66) nia network // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 17. – P. 104–107.
2. Wu, M. F., Wang, M. S., Guo, S. P., Zheng, F. K., Chen, H. F., Jiang, X. M., Liu, G. N., Guo, G. C., Huang, J. S. Photoluminescent and magnetic properties of a series of lanthanide coordination polymers with 1H-tetrazolate-5-formic acid // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 2. – P. 372–381.
3. Zhou, X., Guo, Y., Shi, Z., Song, X., Tang, X., Hu, X., Zhu, Z., Li, P., Liu, W. Diverse lanthanide coordination polymers tuned by the flexibility of ligands and the lanthanide contraction effect: syntheses, structures and luminescence // *Dalt. Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 6. – P. 1765–1775.
4. Wang, Y. W., Zhang, Y. L., Dou, W., Zhang, A. J., Qin, W. W., Liu, W. S. Synthesis, radii dependent self-assembly crystal structures and luminescent properties of rare earth (III) complexes with a tripodal salicylic derivative // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 39. – N. 38. – P. 9013–9021.
5. Perry, J. J., Perman, J. A., Zaworotko, M. J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 5. – P. 1400–1417.
6. Li, J. R., Sculley, J., Zhou, H. C. Metal-organic frameworks for separations // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 2. – P. 869–932.
7. Liu, C. Sen, Wang, J. J., Yan, L. F., Chang, Z., Bu, X. H., Sañudo, E. C., Ribas, J. Copper(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with a bulky anthracene-based carboxylic ligand: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 16. – P. 6299–6310.
8. Li, Y., Yan, B., Li, Y. Hybrid materials of SBA-16 functionalized by rare earth (Eu³⁺, Tb³⁺) complexes of modified β -diketone (TTA and DBM): Covalently bonding assembly and photophysical properties // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – N. 4. – P. 871–877.
9. Li, Y. J., Yan, B. Lanthanide (Eu³⁺, Tb³⁺)/ β -diketone modified mesoporous SBA-15/organic polymer hybrids: Chemically bonded construction, physical characterization, and photophysical properties // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – N. 17. – P. 8276–8285.
10. Sheng, K., Yan, B., Lu, H. F., Guo, L. Ternary Rare Earth Inorganic–Organic Hybrids with a Mercapto-Functionalized Si–O Linkage and a Polymer Chain: Coordination Bonding Assembly and Luminescence // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 2010. – N. 22. – P. 3498–3505.
11. Guo, L., Yan, B., Liu, J. L., Sheng, K., Wang, X. L. Coordination bonding construction,

characterization and photoluminescence of ternary lanthanide (Eu³⁺, Tb³⁺) hybrids with phenylphenacyl-sulfoxide modified bridge and polymer units // *Dalt. Trans.* – 2010. – V. 40. – N. 3. – P. 632–638.

12. Jiang, Y., Shi, X., Xu, G., Li, W. Synthesis of Paeonol Derivatives Linked with 1,2,3-Triazole Moiety by 1,3-Dipolar Huisgen-Cycloaddition Reaction // *J. Chem. Res.* – 2012. – V. 36. – N. 8. – P. 457–459.

13. Lutsenko, I. A., Baravikov, D. E., Koshenskova, K. A., Kiskin, M. A., Nelyubina, Y. V., Primakov, P. V., Voronina, Y. K., Garaeva, V. V., Aleshin, D. A., Aliev, T. M., Danilenko, V. N., Bekker, O. B., Eremenko, I. L. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycobacterium smegmatis*? // *RSC Adv.* – 2022. – V. 12. – N. 9. – P. 5173–5183.

14. Simunkova, M., Lauro, P., Jomova, K., Hudecova, L., Danko, M., Alwasel, S., Alhazza, I. M., Rajcaniova, S., Kozovska, Z., Kucerova, L., Moncol, J., Svorc, L., Valko, M. Redox-cycling and intercalating properties of novel mixed copper(II) complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs tolfenamic, mefenamic and flufenamic acids and phenanthroline functionality: Structure, SOD-mimetic activity, interaction with albumin, DNA damage study and anticancer activity // *J. Inorg. Biochem.* – 2019. – V. 194. – P. 97–113.

15. Tarushi, A., Perontsis, S., Hatzidimitriou, A. G., Papadopoulos, A. N., Kessissoglou, D. P., Psomas, G. Copper(II) complexes with the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological features // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – V. 149. – P. 68–79.

16. Dybtsev, D. N., Chun, H., Kim, K. Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal–Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 38. – P. 5033–5036.

17. Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D., Kim, K. Microporous manganese formate: a simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 1. – P. 32–33.

18. Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 5. – P. 1477–1504.

19. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks // *Science (80-.)*. – 2013. – V. 341. – N. 6149.

20. Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D.,

Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. C. Potential applications of metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – N. 23–24. – P. 3042–3066.

21. Zhou, H. C., Long, J. R., Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 2. – P. 673–674.

22. James, S. L. Metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – V. 32. – N. 5. – P. 276–288.

23. Beatty, A. M. Hydrogen bonded networks of coordination complexes // *CrystEngComm.* – 2001. – V. 3. – N. 51. – P. 243–255.

24. Beatty, A. M. Open-framework coordination complexes from hydrogen-bonded networks: toward host/guest complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 246. – N. 1–2. – P. 131–143.

25. Goldberg, A. E., Kiskin, M. A., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L. Trinuclear zinc β -naphthoate complexes: Synthesis and structure // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – N. 5. – P. 849–854.

26. Goldberg, A. E., Kiskin, M. A., Kozyukhin, S. A., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L. Binuclear zinc naphthoate complex with 1,10-phenanthroline: Synthesis, structure, and photoluminescence properties // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – N. 5. – P. 1012–1015.

27. Zhilina, E. F., Chizhov, D. L., Sidorov, A. A., Aleksandrov, G. G., Kiskin, M., Slepukhin, P. A., Fedin, M., Starichenko, D. V., Korolev, A. V., Shvachko, Y. N., Eremenko, I. L., Charushin, V. N. Neutral tetranuclear Cu(II) complex of 2,6-di(5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)pyridine: Synthesis, characterization and its transformation with selected aza-ligands // *Polyhedron.* – 2013. – V. 53. – P. 122–131.

28. Khmara, E. F., Chizhov, D. L., Sidorov, A. A., Aleksandrov, G. G., Slepukhin, P. A., Kiskin, M. A., Tokarev, K. L., Filyakova, V. I., Rusinov, G. L., Smolyaninov, I. V., Bogomyakov, A. S., Starichenko, D. V., Shvachko, Y. N., Korolev, A. V., Eremenko, I. L., Charushin, V. N. Synthesis, structure, electrochemical and magnetic properties of 2,6-bis(5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)pyridine and its NiII complexes // *Russ. Chem. Bull.* – 2012. – V. 61. – N. 2. – P. 313–325.

29. Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., Terraneo, G. The halogen bond // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – N. 4. – P. 2478–2601.

30. Elakkat, V., Tessema, E., Lin, C. H., Wang, X., Chang, H. C., Zheng, Y. N., Huang, Y. C., Gurumallappa, Zhang, Z. Y., Long Chan, K., Rahayu, H. A., Francisco, J. S., Lu, N. Unusual Changes of C–H Bond Lengths in Chiral Zinc Complexes Induced by Noncovalent Interactions // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2023. – V. 62. – N. 6. – P. e202215438.

31. Jin, X., Zhang, Y., Huang, J., Xu, L., Shen, Q., Sun, C. Selective C-Br bond activation for decabromodiphenyl ether photo-debromination via sulfur vacancies enriched zinc indium sulfides // *Appl. Surf. Sci.* – 2023. – V. 615. – P. 156409.
32. Le, H. T., Wang, C. G., Goto, A. 2D conjugated microporous polyacetylenes synthesized via halogen-bond-assisted radical solid-phase polymerization for high-performance metal-ion absorbents // *Nat. Commun.* 2023 141. – 2023. – V. 14. – N. 1. – P. 1–10.
33. Lu, X. F., Nan, Z. X., Li, X., Li, X., Liu, T., Ji, W., Guo, D. S. Online solid-phase extraction based on size-controllable spherical covalent organic framework for efficient determination of polybrominated diphenyl ethers in foods // *Food Chem.* – 2023. – V. 410. – P. 135359.
34. Gulder, T., Kretzschmar, Ma. Discovering the Site-Selective Umpolung of Ketones triggered by Hypervalent Fluoro Iodanes - Why Investigating Side Reactions Matters! // *Synlett.* – 2022. – V. 34. – N. 05. – P. 405–413.
35. Jiang, S., Li, Z., Yang, X., Li, M., Wang, C., Wang, Z., Wu, Q. Sustainable and green synthesis of porous organic polymer for solid-phase extraction of four chlorophenols in water and honey // *Food Chem.* – 2023. – V. 404. – P. 134652.
36. Shin, B.-R., Yu, I. C., Jazbinsek, M., Yoon, W., Yun, H., Kim, S.-W., Kim, D., Rotermund, F., Kwon, O.-P., Shin, B.-R., Kim, S.-W., Kwon, O.-P., Yu, I. C., Rotermund, F., Jazbinsek, M., Yoon, W., Yun, H., Kim, D. Dichlorinated Organic-Salt Terahertz Sources for THz Spectroscopy // *Adv. Opt. Mater.* – 2023. – V. 11. – N. 4. – P. 2202027.
37. Dong, W., Zhang, Y., Yi, C., Chang, J. J., Ye, S., Nie, Z. Halogen Bonding-Driven Reversible Self-Assembly of Plasmonic Colloidal Molecules // *ACS Nano.* – 2023.
38. Tang, L., Lv, G., Cheng, R., Yang, F., Zhou, Q. Three-Component Perfluoroalkylvinylation of Alkenes Enabled by Dual DBU/Fe Catalysis** // *Chem. – A Eur. J.* – 2023. – V. 29. – N. 8. – P. e202203332.
39. Peuronen, A., Taponen, A. I., Kalenius, E., Lehtonen, A., Lahtinen, M. Charge-Assisted Halogen Bonding in an Ionic Cavity of a Coordination Cage Based on a Copper(I) Iodide Cluster // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2023. – V. 62. – N. 7. – P. e202215689.
40. Sanchis-Perucho, A., Orts-Arroyo, M., Moliner, N., Martínez-Lillo, J. Effect of the Solvent on the Crystallographic and Magnetic Properties of Rhenium(IV) Complexes Based on 2,2'-Bipyrimidine Ligand // *Inorganics.* – 2023. – V. 11. – N. 2. – P. 78.
41. Oliveira, C. H. de M., Neto, J. H. de A., Elenna, J. A., Oliver, J. C., Dias, A. L. T., Caldas, I.

S., Doriguetto, A. C. Structure and in vitro antimicrobial activity of sulfamethoxazole and sulfadiazine polyiodide salts // *J. Mol. Struct.* – 2023. – V. 1282. – P. 135199.

42. Docker, A., Shang, X., Yuan, D., Kuhn, H., Zhang, Z., Davis, J. J., Beer, P. D., Langton, M. J. Halogen Bonding Tetraphenylethene Anion Receptors: Anion-Induced Emissive Aggregates and Photoswitchable Recognition // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – N. 35. – P. 19442–19450.

43. Chang, Y., Qin, H., Zhang, F., Yang, Z., Zhang, Y., Wang, D., Bi, C., Guo, M., Sun, W., Qing, G. Halogen Bond-Driven Aggregation-Induced Emission Skeleton: N-(3-(Phenylamino)allylidene) Aniline Hydrochloride // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022.

44. Xu, Y., Hao, A., Xing, P. X \cdots X Halogen Bond-Induced Supramolecular Helices // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2022. – V. 61. – N. 2. – P. e202113786.

45. Ohde, C., Kusamoto, T., Nishihara, H. Effects of halogen atom replacement on the structure and magnetic properties of a molecular crystal with supramolecular two-dimensional network mediated via sulfur's σ -holes // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2020. – V. 497. – P. 165986.

46. Ding, X. H., Chang, Y. Z., Ou, C. J., Lin, J. Y., Xie, L. H., Huang, W. Halogen bonding in the co-crystallization of potentially ditopic diiodotetrafluorobenzene: a powerful tool for constructing multicomponent supramolecular assemblies // *Natl. Sci. Rev.* – 2020. – V. 7. – N. 12. – P. 1906–1932.

47. Xin, J., Zhou, Y., Wang, X., Xu, G., Xie, M., Liu, L., Zhao, R., Wu, Y., Wang, M. Room-temperature synthesis of magnetic covalent organic frameworks for analyzing trace benzoylurea insecticide residue in tea beverages // *Food Chem.* – 2021. – V. 347. – P. 129075.

48. Hughey, K. D., Lee, M., Nam, J., Clune, A. J., O'Neal, K. R., Tian, W., Fishman, R. S., Ozerov, M., Lee, J. H., Zapf, V. S., Musfeldt, J. L. High-Field Magnetoelectric and Spin-Phonon Coupling in Multiferroic $(\text{NH}_4)_2[\text{FeCl}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 8. – P. 3434–3442.

49. Di, X., Li, N., Li, M. J., Wang, X., Jiang, H. L., Zhao, L. X., Chen, X., Lin, J. M., Zhao, R. S. Hexagonal boron nitride nanosheets based magnetic solid phase extraction for the extraction of phenoxy carboxylic acid herbicides from water samples followed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2022. – V. 1682. – P. 463519.

50. Berger, G., Soubhye, J., Meyer, F. Halogen bonding in polymer science: from crystal engineering to functional supramolecular polymers and materials // *Polym. Chem.* – 2015. – V. 6. – N. 19. – P. 3559–3580.

51. Tepper, R., Schubert, U. S. Halogen Bonding in Solution: Anion Recognition, Templated

Self-Assembly, and Organocatalysis // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – N. 21. – P. 6004–6016.

52. Devadiga, D., Ahipa, T. N. An up-to-date review on halogen-bonded liquid crystals // *J. Mol. Liq.* – 2021. – V. 333. – P. 115961.

53. Sivchik, V. V., Solomatina, A. I., Chen, Y. T., Karttunen, A. J., Tunik, S. P., Chou, P. T., Koshevoy, I. O. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2015. – V. 54. – N. 47. – P. 14057–14060.

54. Zheng, J., Suwardi, A., Wong, C. J. E., Loh, X. J., Li, Z. Halogen bonding regulated functional nanomaterials // *Nanoscale Adv.* – 2021. – V. 3. – N. 22. – P. 6342–6357.

55. Yamamoto, H. M., Yamaura, J. I., Kato, R. Multicomponent molecular conductors with supramolecular assembly: Iodine-containing neutral molecules as building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N. 24. – P. 5905–5913.

56. Raatikainen, K., Rissanen, K. Breathing molecular crystals: halogen- and hydrogen-bonded porous molecular crystals with solvent induced adaptation of the nanosized channels // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – N. 4. – P. 1235–1239.

57. Cheng, F., Wang, H., Hua, Y., Cao, H., Zhou, B., Duan, J., Jin, W. Halogen bonded supramolecular porous structures with a kgm layer // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18. – N. 48. – P. 9227–9230.

58. Zang, S. Q., Dong, M. M., Fan, Y. J., Hou, H. W., Mak, T. C. W. Four cobaltic coordination polymers based on 5-iodo-isophthalic acid: Halogen-related interaction and solvent effect // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – N. 3. – P. 1239–1246.

59. Zang, S. Q., Fan, Y. J., Li, J. Bin, Hou, H. W., Mak, T. C. W. Halogen bonding in the assembly of coordination polymers based on 5-iodo-isophthalic acid // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 8. – P. 3395–3405.

60. Li, B., Dong, M. M., Fan, H. T., Feng, C. Q., Zang, S. Q., Wang, L. Y. Halogen···halogen interactions in the assembly of high-dimensional supramolecular coordination polymers based on 3,5-diiodobenzoic acid // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – N. 12. – P. 6325–6336.

61. Rajakannu, P., Kaleeswaran, D., Banerjee, S., Butcher, R. J., Murugavel, R. Effect of benzoic acid substituents and additional functional groups of ancillary ligands in modulating the nuclearity and aggregation behavior of transition metal carboxylates // *Inorganica Chim. Acta.* – 2019. – V. 486. – P. 283–293.

62. Halaška, J., Pevec, A., Růžičková, Z., Lawson, M. K., Koman, M., Valko, M., Kozlevčar, B., Moncol, J. Supramolecular assembly of copper(II) halogenobenzoates with nicotinamide into hydrogen-bonding networks // *Monatshefte für Chemie*. – 2018. – V. 149. – N. 6. – P. 1017–1030.
63. Aydın, Ö., Çaylak Deliba, N., Necefoğlu, H., Hökelek, T. catena-Poly[[aqua-(2-iodobenzoato-κO)cobalt(II)]-μ-aqua-μ-2-iodo-benzoato-κ(2)O:O'] // *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online*. – 2012. – V. 68. – N. Pt 5.
64. Kumar, S., Sharma, R. P., Saini, A., Venugopalan, P., Ferretti, V. Design and construction of two rare aqua bridged copper (II) coordination polymers through mixed ligand strategy: Synthesis, characterization and single crystal X-ray structure determination of [Cu(2-iodobenzoate)₂(β/γ-picoline)₂(μ-H₂O)]_n // *J. Mol. Struct.* – 2015. – V. 1083. – P. 398–404.
65. Weder, J. E., Dillon, C. T., Hambley, T. W., Kennedy, B. J., Lay, P. A., Biffin, J. R., Regtop, H. L., Davies, N. M. Copper complexes of non-steroidal anti-inflammatory drugs: an opportunity yet to be realized // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – V. 232. – N. 1–2. – P. 95–126.
66. Drewry, J. A., Gunning, P. T. Recent advances in biosensory and medicinal therapeutic applications of zinc(II) and copper(II) coordination complexes // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N. 3–4. – P. 459–472.
67. Katsarou, M. E., Efthimiadou, E. K., Psomas, G., Karaliota, A., Vourloumis, D. Novel copper(II) complex of N-propyl-norfloxacin and 1,10-phenanthroline with enhanced antileukemic and DNA nuclease activities // *J. Med. Chem.* – 2008. – V. 51. – N. 3. – P. 470–478.
68. Tolia, C., Papadopoulos, A. N., Raptopoulou, C. P., Psycharis, V., Garino, C., Salassa, L., Psomas, G. Copper(II) interacting with the non-steroidal antiinflammatory drug flufenamic acid: Structure, antioxidant activity and binding to DNA and albumins // *J. Inorg. Biochem.* – 2013. – V. 123. – P. 53–65.
69. Ruíz, M., Perelló, L., Server-Carrió, J., Ortiz, R., García-Granda, S., Díaz, M. R., Cantón, E. Cinoxacin complexes with divalent metal ions. Spectroscopic characterization. Crystal structure of a new dinuclear Cd(II) complex having two chelate-bridging carboxylate groups. Antibacterial studies // *J. Inorg. Biochem.* – 1998. – V. 69. – N. 4. – P. 231–239.
70. Ramadan, A. M. Structural and biological aspects of copper (II) complexes with 2-methyl-3-amino-(3 H)-quinazolin-4-one // *J. Inorg. Biochem.* – 1997. – V. 65. – N. 3. – P. 183–189.
71. Wang, J., Ma, D., Liao, W., Li, S., Huang, M., Liu, H., Wang, Y., Xie, R., Xu, J. A hydrostable anionic zinc-organic framework carrier with a bcu topology for drug delivery //

CrystEngComm. – 2017. – V. 19. – N. 35. – P. 5244–5250.

72. Manessi-Zoupa, E., Konidaris, K. F., Papi, R., Katsoulakou, E., Raptopoulou, C. P., Kyriakidis, D. A. Synthesis, Crystal Structures, and DNA Binding Properties of Zinc(II) Complexes with 3-Pyridine Aldoxime // *Bioinorg. Chem. Appl.* – 2010. – V. 2010.

73. Sharma, R. P., Kumar, S., Kumar, J., Venugopalan, P., Gondil, V. S., Chibber, S., Aree, T. Syntheses, characterization, single crystal X-ray structures and antimicrobial activities of four Cu(II) 3-halobenzoate complexes; Cu(3-chloro/bromobenzoate)₂ in the presence of heterocyclic N-donor ligands β/γ -picolines // *Polyhedron.* – 2016. – V. 119. – P. 494–504.

74. Sharma, R. P., Saini, A., Kumar, S., Venugopalan, P., Yanan, G., Yu, J., Ferretti, V. 2-Chloro-4-fluorobenzoate vs. 2,4-dichlorobenzoate: A comparative study of non-covalent interactions in copper(II) 2-chloro-4-fluorobenzoate and copper(II) 2,4-dichlorobenzoate complexes with nitrogen-donor ligands // *Inorganica Chim. Acta.* – 2016. – V. 442. – P. 37–45.

75. Nikolaevskii, S. A., Evstifeev, I. S., Kiskin, M. A., Starikova, A. A., Goloveshkin, A. S., Novikov, V. V., Gogoleva, N. V., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L. Coordination capabilities of metal ions and steric features of organic ligands affecting formation of mono- or binuclear zinc(II) and cadmium(II) pivalates // *Polyhedron.* – 2018. – V. 152. – P. 61–72.

76. Ma, Z., Lu, W., Liang, B., Pombeiro, A. J. L. Synthesis, characterization, photoluminescent and thermal properties of zinc(II) 4'-phenyl-terpyridine compounds // *New J. Chem.* – 2013. – V. 37. – N. 5. – P. 1529–1537.

77. Dutta, B., Bera, S., Sinha, C., Mir, M. H. Sunlight-Induced In Situ Isomerization of Both Ligands in a Mixed-Ligand Coordination Polymer: From Photosalient to Photoinert Crystals // *Chem. – A Eur. J.* – 2022. – V. 28. – N. 34. – P. e202200489.

78. Liu, Y. Y., Jiang, Y. Y., Yang, J., Liu, Y. Y., Ma, J. F. Syntheses, structures and photoluminescence of zinc(II) and silver(I) coordination polymers based on 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(2-methylbenzimidazole) and different carboxylate ligands // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – N. 20. – P. 6118–6129.

79. Kirillova, M. V., Kirillov, A. M., Martins, A. N. C., Graiff, C., Tiripicchio, A., Pombeiro, A. J. L. Topologically unique heterometallic Cu II/Li coordination polymers self-assembled from N, N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid biobuffer: Versatile catalyst precursors for mild hydrocarboxylation of alkanes to carboxylic acids // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 9. – P. 5224–5234.

80. Kirillov, A. M., Kirillova, M. V., Pombeiro, A. J. L. Homogeneous Multicopper Catalysts for Oxidation and Hydrocarboxylation of Alkanes // *Adv. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 65. – P. 1–31.
81. Jaddou, E. C., LaDuca, R. L. Copper 3,4-pyridinedicarboxylate mixed ligand coordination polymers with diverse topologies and aqueous Congo Red degradation catalytic properties // *Polyhedron.* – 2020. – V. 180. – P. 114427.
82. Wang, Y., Wu, W., Mao, D., Teh, C., Wang, B., Liu, B., Wang, Y., Wu, W., Mao, D., Liu, B., Teh, C., Wang, B. Metal–Organic Framework Assisted and Tumor Microenvironment Modulated Synergistic Image-Guided Photo-Chemo Therapy // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30. – N. 28. – P. 2002431.
83. Attandoh, N. W., Ojwach, S. O., Munro, O. Q. (Benzimidazolylmethyl)amine ZnII and CuII Carboxylate Complexes: Structural, Mechanistic and Kinetic Studies of Polymerisation Reactions of ϵ -Caprolactone // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – V. 2014. – N. 19. – P. 3053–3064.
84. Moulton, B., Lu, J., Hajndl, R., Hariharan, S., Zaworotko, M. J. Crystal Engineering of a Nanoscale Kagome Lattice // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – V. 41. – N. 15. – P. 2821–2824.
85. Noro, S. I., Miyasaka, H., Kitagawa, S., Wada, T., Okubo, T., Yamashita, M., Mitani, T. Framework control by a metalloligand having multicoordination ability: New synthetic approach for crystal structures and magnetic properties // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 1. – P. 133–146.
86. Clemente-León, M., Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R., Gómez-García, C. J. Intercalation of dexamethylferrocenium cations in bimetallicoxalate-bridged two-dimensional magnets // *Chem. Commun.* – 1997. – N. 18. – P. 1727–1728.
87. Coronado, E., Clemente-León, M., José, R., Galan-Mascarós, F., Giménez-Saiz, C., Gomez-Garcia, C. J., Martinez-Ferrero, E. Design of molecular materials combining magnetic, electrical and optical properties // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – N. 21. – P. 3955–3961.
88. Kitagawa, S., Uemura, K. Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – V. 34. – N. 2. – P. 109–119.
89. Papaefstathiou, G. S., MacGillivray, L. R. An Inverted Metal-Organic Framework with Compartmentalized Cavities Constructed by Using an Organic Bridging Unit Derived from the Solid State // *Angew. Chemie.* – 2002. – V. 114. – N. 12. – P. 2174–2177.
90. Shen, H. Y., Bu, W. M., Liao, D. Z., Jiang, Z. H., Yan, S. P., Wang, G. L. Three-dimensional oxalate-bridged heterometal supramolecular complex with a large helical tunnel of 21.191 x 9.294 Å // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – N. 10. – P. 2239–2242.

91. Neeraj, S., Noy, M. L., Rao, C. N. R., Cheetham, A. K. Sodalite networks formed by metal squarates // *Solid State Sci.* – 2002. – V. 4. – N. 10. – P. 1231–1236.
92. Jiang, X., Duan, H. B., Khan, S. I., Garcia-Garibay, M. A. Diffusion-controlled rotation of triptycene in a metal-organic framework (MOF) sheds light on the viscosity of MOF-confined solvent // *ACS Cent. Sci.* – 2016. – V. 2. – N. 9. – P. 608–613.
93. J.J., C., Gaultier de Claubry, H. Sur les combinassions de l'iode avec les substances végétales et animaux // *Ann. Chim. Phys.* – 1814. – V. 90. – P. 87–100.
94. Collin J.J. Note Sur Quelques Combinaisons de L'iode // *Ann. Chim. Phys.* – 1814. – V. 91. – P. 252–272.
95. Guthrie, F. On the Iodide of iodammonium // *J. Chem. Soc.* – 1863. – V. 16. – P. 239–244.
96. Pelletier P.J.; Caventou J.B. Mémoire sur un nouvel alcali végétal (la strychnine) trouvé dans la fève de Saint-Ignace la noix vomique etc // *Ann. Chim. Phys.* – 1819. – V. 10. – P. 142–177.
97. Svensson, P. H., Kloo Lars. Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide–Iodine Systems // *Syst. Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – N. 5. – P. 1649–1684.
98. S. M. Jörgensen. Ueber Einige anorganische Superjodide // *J. Prakt. Chem.* – 1870. – V. 2. – P. 347–360.
99. Rhoueeopoulos O. Einwirkung von Chinolin auf Chloroform und Jodoform. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1883. – V. 16. – P. 202–203.
100. I., R., Norris J. F. Action of the halogens on the methylamines // *Am Chem J.* – 1896. – V. 18. – P. 90–95.
101. Ault, B. S., Andrews, L. Infrared and Raman Spectra of the $M^+F_3^-$ Ion Paris and Their Mixed Chlorine-Fluorine Counterparts in Solid Argon // *Inorg. Chem.* – 1977. – V. 16. – N. 8. – P. 2024–2028.
102. Ault, B. S., Andrews, L. Matrix Reactions of Alkali Metal Fluoride Molecules with Fluorine. Infrared and Raman Spectra of the Trifluoride Ion in the $M^+F_3^-$ Species // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – N. 6. – P. 1591–1593.
103. Metrangolo, P., Meyer, F., Pilati, T., Resnati, G., Terraneo, G. Halogen bonding in supramolecular chemistry // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2008. – V. 47. – N. 33. – P. 6114–6127.
104. Politzer, P., Murray, J. S., Clark, T. Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – N. 28. – P. 7748–

7757.

105. Parisini, E., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., Terraneo, G. Halogen bonding in halocarbon–protein complexes: a structural survey // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – N. 5. – P. 2267–2278.

106. Cardillo, P., Corradi, E., Lunghi, A., Meille, S. V., Messina, M. T., Metrangolo, P., Resnati, G. The N···I Intermolecular Interaction as a General Protocol for the Formation of Perfluorocarbon–Hydrocarbon Supramolecular Architectures 1 // *Tetrahedron.* – 2000. – V. 56. – N. 30. – P. 5535–5550.

107. Metrangolo, P., Murray, J. S., Pilati, T., Politzer, P., Resnati, G., Terraneo, G. Fluorine-centered halogen bonding: A factor in recognition phenomena and reactivity // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 9. – P. 4238–4246.

108. Pavan, M. S., Prasad, K. D., Row, T. N. G. Halogen bonding in fluorine: experimental charge density study on intermolecular F···F and F···S donor–acceptor contacts // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 68. – P. 7558–7560.

109. Schwerdtfeger, P. ATOMIC STATIC DIPOLE POLARIZABILITIES // *Atoms, Mol. Clust. Electr. Fields.* – 2006. – P. 1–32.

110. Dojahn, J. G., Chen, E. C. M., Wentworth, W. E. Characterization of homonuclear diatomic ions by semiempirical morse potential energy curves. 1. The halogen anions // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – N. 23. – P. 9649–9657.

111. Alkorta, I., Blanco, F., Solimannejad, M., Elguero, J. Competition of hydrogen bonds and halogen bonds in complexes of hypohalous acids with nitrogenated bases // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – N. 43. – P. 10856–10863.

112. Hermann, A., Hoffmann, R., Ashcroft, N. W. Condensed astatine: Monatomic and metallic // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 111. – N. 11. – P. 116404.

113. Mulliken, R. S., Person, W. B. *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume* // *J. Mol. Struct.* – 1969. – V. 10. – N. 1. – P. 155–155.

114. Mulliken, R. S. *Spectroscopy, Molecular Orbitals, and Chemical Bonding* // *Science* (80-). – 1967. – V. 157. – N. 3784. – P. 13–24.

115. The Nobel Prize in Chemistry 1966 [Electronic resource] / <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1966/summary/>.

116. Hassel, O. Structural aspects of interatomic charge-transfer bonding // *Science* (80-). –

1970. – V. 170. – N. 3957. – P. 497–502.

117. The Nobel Prize in Chemistry 1969 - NobelPrize.org [Electronic resource] / <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1969/summary/>.

118. Kleinberg, J. The positive character of the halogens // J. Chem. Educ. – 1946. – V. 23. – N. 11. – P. 559–562.

119. Maki, A. G., Forneris, R. Infrared and spectra of some trihalide ions: ICl₂⁻, IBr₂⁻, I₃⁻, I₂Br⁻, and BrICl⁻ // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. – 1967. – V. 23. – N. 4. – P. 867–880.

120. Yarwood, J., Brownson, G. W. Infrared intensity and band shape measurements on molecular complexes of the halogens // Adv. Mol. Relax. Process. . – 1973. – V. 5. – P. 1–9.

121. Yada, H., Tanaka, J., Nagakura, S. Infrared absorption spectrum of charge-transfer complex between trimethylamine and iodine // J. Mol. Spectrosc. – 1962. – V. 9. – N. C. – P. 461–468.

122. Hayward, G. C., Hendra, P. J. The far infra-red and Raman spectra of the trihalide ions IBr₂⁻ and I₃⁻ // Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc. – 1967. – V. 23. – N. 8. – P. 2309–2314.

123. Gayles, J. N. Amine–Halogen Charge-Transfer Interactions: Vibrational Spectra and Intramolecular Potentials // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 49. – N. 4. – P. 1840.

124. Kleinberg, J., Davidson, A. W. The nature of iodine solutions // Chem. Rev. – 1948. – V. 42. – N. 3. – P. 601–609.

125. Benesi, H. A., Hildebrand, J. H. ULTRAVIOLET ABSORPTION BANDS OF IODINE IN AROMATIC HYDROCARBONS // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – V. 70. – N. 8. – P. 2832–2833.

126. Benesi, H. A., Hildebrand, J. H. A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. – 1949. – V. 71. – N. 8. – P. 2703–2707.

127. Mulliken, R. S. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – N. 1. – P. 600–608.

128. Mulliken, R. S. Molecular Compounds and their Spectra. II // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. – N. 3. – P. 811–824.

129. Mulliken, R. S. Molecular compounds and their spectra. III. The interaction of electron donors and acceptors // J. Phys. Chem. – 1952. – V. 56. – N. 7. – P. 801–822.

130. Rosokha, S. V., Kochi, J. K. X-ray structures and electronic spectra of the π -halogen complexes between halogen donors and acceptors with π -receptors // Struct. Bond. – 2008. – V. 126. –

P. 137–160.

131. Burdeniuc, J., Sanford, M., Crabtree, R. H. Amine charge transfer complexes of perfluoroalkanes and an application to poly(tetrafluoroethylene) surface functionalization // *J. Fluor. Chem.* – 1998. – V. 91. – N. 1. – P. 49–54.

132. Hassel, O., Hvoslef, J., Vihovde, E. H., Sørensen, N. A. The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate. // *Acta Chem. Scand.* – 1954. – V. 8. – P. 873–873.

133. Hassel, O., Rømme, C. Direct structural evidence for weak charge-transfer bonds in solids containing chemically saturated molecules // *Q. Rev. Chem. Soc.* – 1962. – V. 16. – N. 1. – P. 1–18.

134. Vasilyev, A. V., Lindeman, S. V., Kochi, J. K. Noncovalent binding of the halogens to aromatic donors. Discrete structures of labile Br₂ complexes with benzene and toluene // *Chem. Commun.* – 2001. – N. 10. – P. 909–910.

135. Brown, R. S. Investigation of the Early Steps in Electrophilic Bromination through the Study of the Reaction with Sterically Encumbered Olefins // *Acc. Chem. Res.* – 1997. – V. 30. – N. 3. – P. 131–137.

136. Lenoir, D., Chiappe, C. What is the Nature of the First-Formed Intermediates in the Electrophilic Halogenation of Alkenes, Alkynes, and Allenes? // *Chem. – A Eur. J.* – 2003. – V. 9. – N. 5. – P. 1036–1044.

137. Bent, H. A. Structural chemistry of donor-acceptor interactions // *Chem. Rev.* – 1968. – V. 68. – N. 5. – P. 587–648.

138. Ramasubbu, N., Parthasarathy, R., Murray-Rust, P. Angular Preferences of Intermolecular Forces around Halogens Centers: Preferred Directions of Approach of Electrophiles and Nucleophiles around the Carbon-Halogen Bond // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – N. 15. – P. 4308–4314.

139. Dumas, J. M., Gomel, M., Guerin, M. Molecular interactions involving organic halides // *Patai Suppl. D, Chem. Halides Pseudo-Halides Azides.* – 1983. – P. 985–1020.

140. Brinck, T., Murray, J. S., Politzer, P. Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions // *Int. J. Quantum Chem.* – 1992. – V. 44. – N. S19. – P. 57–64.

141. Brinck, T., Murray, J. S., Politzer, P. Molecular surface electrostatic potentials and local ionization energies of Group V–VII hydrides and their anions: Relationships for aqueous and gas-phase acidities // *Int. J. Quantum Chem.* – 1993. – V. 48. – N. 2. – P. 73–88.

142. Murray, J. S., Paulsen, K., Politzer, P. Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions // *Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci.* – 1994. – V. 106. – N. 2. – P. 267–275.
143. Metrangolo, P., Resnati, G., Metrangolo, P., Resnati, G., Allen, H., Goud, B. S., Hoy, V. J., Howard, J. A. K., Desiraju, G. R. Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry // *Chem. – Eur. J.* . – 2001. – V. 7. – N. 12. – P. 2511–2519.
144. Metrangolo, P., Neukirch, H., Pilati, T., Resnati, G. Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding† // *Acc. Chem. Res.* – 2005. – V. 38. – N. 5. – P. 386–395.
145. Desiraju, G. R., Shing Ho, P., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., Politzer, P., Resnati, G., Rissanen, K. Definition of the halogen bond (IUPAC recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85. – N. 8. – P. 1711–1713.
146. Zingaro, R. A., Hedges, R. M. Phosphine oxide-halogen complexes: Effect on P-O and P-S stretching frequencies // *J. Phys. Chem.* – 1961. – V. 65. – N. 7. – P. 1132–1138.
147. Martire, D. E., Sheridan, J. P., King, J. W., O'Donnell, S. E. Thermodynamics of Molecular Association. 9. An NMR Study of Hydrogen Bonding of CHCl_3 and CHBr_3 to Di-n-octyl Ether, Di-n-octyl Thioether, and Di-n-octylmethylamine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – N. 11. – P. 3101–3106.
148. Glaser, R., Murphy, R. F. What's in a name? Noncovalent $\text{Ar}-\text{Cl}\cdots(\text{H}-\text{Ar}')_n$ interactions and terminology based on structure and nature of the bonding // *CrystEngComm.* – 2006. – V. 8. – N. 12. – P. 948–951.
149. Metrangolo, P., Resnati, G. Metal-bound halogen atoms in crystal engineering // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 18. – P. 1783–1785.
150. FROHN, H. J., GIESEN, M., WELTING, D., HENKEL, G. Contributions to the chemistry of brominotrifluoride. Part 2. Bis(pentafluorophenyl)bromonium cations with weak nucleophilic fluoroelementate anions // *Eur. J. solid state Inorg. Chem.* – 1996. – V. 33. – N. 9. – P. 841–853.
151. Lu, Y.-X., Zou, J.-W., Yu, Q.-S., Jiang, Y.-J., Zhao, W.-N. Ab initio investigation of halogen bonding interactions involving fluorine as an electron acceptor // *Chem. Phys. Lett.* . – 2007. – V. 449. – P. 6–10.
152. Karan, N. K., Arunan, E. Chlorine bond distances in ClF and Cl_2 complexes // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 688. – N. 1–3. – P. 203–205.

153. Imakubo, T., Tajima, N., Shirahata, T., Miyake, A., Sawa, H., Nakamura, T., Ohnuki, H., Tamura, M., Kato, R., Izumi, M., Nishio, Y., Kajita, K. Crystal design of organic conductors using the iodine bond // *Synth. Met.* – 2003. – V. 135–136. – P. 601–602.
154. Lehn, J. M. Supramolecular chemistry // *Science* (80-.). – 1993. – V. 260. – N. 5115. – P. 1762–1763.
155. Bosman, A. W., Sijbesma, R. P., Meijer, E. W. Supramolecular polymers at work // *Mater. Today.* – 2004. – V. 7. – N. 4. – P. 34–39.
156. Bohne, C. Supramolecular dynamics // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 12. – P. 4037–4050.
157. Stupp, S. I., Palmer, L. C. Supramolecular chemistry and self-assembly in organic materials design // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – N. 1. – P. 507–518.
158. Oshovsky, G. V., Reinhoudt, D. N., Verboom, W. Supramolecular Chemistry in Water // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N. 14. – P. 2366–2393.
159. Zhang, W., Zhang, J., Dong, X., Li, M., He, Q., Zhao, S., Xie, L. Fluorinated metal–organic frameworks for enhanced stability and iodine adsorption selectivity under humid conditions // *Chem. Eng. J.* – 2023. – V. 461. – P. 142058.
160. Li, H. P., Dou, Z. Di, Xiao, Y., Fan, G. J., Pan, D. C., Hu, M. C., Zhai, Q. G. Rational regulation of acetylene adsorption and separation for ultra-microporous copper-1,2,4-triazolate frameworks by halogen hydrogen bonds // *Nanoscale.* – 2022. – V. 14. – N. 48. – P. 18200–18208.
161. Fu, Q., Sun, B., Fan, J., Wang, M., Sun, X., Waterhouse, G. I. N., Wu, P., Ai, S. Mixed matrix of MOF@COF hybrids for enrichment and determination of phenoxy carboxylic acids in water and vegetables // *Food Chem.* – 2022. – V. 371. – P. 131090.
162. Wang, X., Yang, B., Li, L., Liu, T., Zuo, S., Chi, D., He, Z., Sun, B., Sun, J. Probing the fluorination effect on the self-assembly characteristics, *in vivo* fate and antitumor efficacy of paclitaxel prodrug nanoassemblies // *Theranostics.* – 2021. – V. 11. – N. 16. – P. 7896–7910.
163. Farina, A., Meille, S. V., Messina, M. T., Metrangolo, P., Resnati, G., Vecchio, G. Resolution of Racemic 1,2-Dibromohexafluoropropane through Halogen-Bonded Supramolecular Helices** // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – N. 16. – P. 2433–2436.
164. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nat.* 1999 4026759. – 1999. – V. 402. – N. 6759. – P. 276–279.

165. Yoshizawa, M., Tamura, M., Fujita, M. Diels-alder in aqueous molecular hosts: unusual regioselectivity and efficient catalysis // *Science*. – 2006. – V. 312. – N. 5771. – P. 251–254.
166. Brunet, P., Simard, M., Wuest, J. D. Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks with unprecedented structural integrity // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – N. 11. – P. 2737–2738.
167. Raatikainen, K., Huuskonen, J., Lahtinen, M., Metrangolo, P., Rissanen, K. Halogen bonding drives the self-assembly of piperazinecyclophanes into tubular structures // *Chem. Commun.* – 2009. – N. 16. – P. 2160–2162.
168. Dannenberg, J. J. *An Introduction to Hydrogen Bonding* By George A. Jeffrey; Oxford University Press: New York and Oxford // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – N. 22. – P. 5604–5604.
169. Steed, J. W., Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry* / Steed, J. W., Atwood, J. L. – Wiley: Germany, 2009.
170. Gholami, M. R., Talebi, B. A. Gas-phase Diels–Alder cycloaddition reaction in the presence of methanol and water vapor // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – V. 16. – N. 1. – P. 79–83.
171. Curran, D. P., Kuo, L. H. Acceleration of a dipolar Claisen rearrangement by Hydrogen bonding to a soluble diaryl urea // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – V. 36. – N. 37. – P. 6647–6650.
172. Hine, J., Linden, S. M., Kanagasabapathy, V. M. 1,8-Biphenylenediol Is a Double-Hydrogen-Bonding Catalyst for Reaction of an Epoxide with a Nucleophile // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – N. 4. – P. 1082–1083.
173. Zhang, Z., Schreiner, P. R. (Thio)urea organocatalysis—What can be learnt from anion recognition? // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 4. – P. 1187–1198.
174. Cavallo, G., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., Sansotera, M., Terraneo, G. Halogen bonding: a general route in anion recognition and coordination // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – N. 10. – P. 3772–3783.
175. Biella, S., Gattuso, G., Notti, A., Metrangolo, P., Pappalardo, S., Parisi, M. F., Pilati, T., Resnati, G., Terraneo, G. Halogen bonding-based anion coordination in calixarene/inorganic halide/diiodoperfluorocarbon assemblies // *Supramol. Chem.* – 2009. – V. 21. – P. 149–156.
176. Schindler, S., Huber, S. M. Halogen bonds in organic synthesis and organocatalysis // *Top. Curr. Chem.* – 2015. – V. 359. – P. 167–204.
177. Kniep, F., Jungbauer, S. H., Zhang, Q., Walter, S. M., Schindler, S., Schnapperelle, I.,

Herdtschke, E., Huber, S. M. Organocatalysis by neutral multidentate halogen-bond donors // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2013. – V. 52. – N. 27. – P. 7028–7032.

178. Lu, Y., Li, H., Zhu, X., Zhu, W., Liu, H. How does halogen bonding behave in solution? A theoretical study using implicit solvation model // *J. Phys. Chem. A.* – 2011. – V. 115. – N. 17. – P. 4467–4475.

179. Riley, K. E., Murray, J. S., Fanfrlík, J., Řezáč, J., Solá, R. J., Concha, M. C., Ramos, F. M., Politzer, P. Halogen bond tunability I: the effects of aromatic fluorine substitution on the strengths of halogen-bonding interactions involving chlorine, bromine, and iodine // *J. Mol. Model.* – 2011. – V. 17. – N. 12. – P. 3309–3318.

180. Bruckmann, A., Pena, M. A., Bolm, C. Organocatalysis through halogen-bond activation // *Synlett.* – 2008. – N. 6. – P. 900–902.

181. D'Andrade, B. W., Forrest, S. R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – N. 18. – P. 1585–1595.

182. Xiao, L., Chen, Z., Qu, B., Luo, J., Kong, S., Gong, Q., Kido, J., Xiao, L., Gong, Q., Kido, J., Chen, Z., Qu, B., Luo, J., Kong, S. Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – N. 8. – P. 926–952.

183. Varghese, S., Das, S. Role of molecular packing in determining solid-state optical properties of π -conjugated materials // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2. – N. 8. – P. 863–873.

184. Sagara, Y., Kato, T. Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies // *Nat. Chem.* 2009 18. – 2009. – V. 1. – N. 8. – P. 605–610.

185. Chung, J. W., Yoon, S. J., An, B. K., Park, S. Y. High-contrast on/off fluorescence switching via reversible *e* - *Z* isomerization of diphenylstilbene containing the α -cyanostilbenic moiety // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – N. 21. – P. 11285–11291.

186. Gierschner, J., Park, S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: tailoring molecular structure and crystalline morphology // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – N. 37. – P. 5818–5832.

187. Shi, L., Liu, H. Y., Shen, H., Hu, J., Zhang, G. L., Wang, H., Ji, L. N., Chang, C. K., Jiang, H. F. Fluorescence properties of halogenated mono-hydroxyl corroles: the heavy-atom effects // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* – 2009. – V. 13. – N. 12. – P. 1221–1226.

188. Koziar, J. C., Cowan, D. O. Photochemical Heavy-Atom Effects // *Acc. Chem. Res.* – 1978. – V. 11. – N. 9. – P. 334–341.

189. Solov'ev, K. N., Borisevich, E. A. Intramolecular heavy-atom effect in the photophysics of organic molecules // *Physics-Uspekhi*. – 2005. – V. 48. – N. 3. – P. 231–253.
190. Gorman, A., Killoran, J., O'Shea, C., Kenna, T., Gallagher, W. M., O'Shea, D. F. In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 34. – P. 10619–10631.
191. Botta, C., Cariati, E., Cavallo, G., Dichiarante, V., Forni, A., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., Righetto, S., Terraneo, G., Tordin, E. Fluorine-induced J-aggregation enhances emissive properties of a new NLO push–pull chromophore // *J. Mater. Chem. C*. – 2014. – V. 2. – N. 27. – P. 5275–5279.
192. Yan, D., Delori, A., Lloyd, G. O., Friščić, T., Day, G. M., Jones, W., Lu, J., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X. A Cocrystal Strategy to Tune the Luminescent Properties of Stilbene-Type Organic Solid-State Materials // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – N. 52. – P. 12483–12486.
193. Rardin, R. L., Bino, A., Poganiuch, P., Tolman, W. B., Liu, S., Lippard, S. J. Synthese und Charakterisierung der linearen Dreikernkomplexe $[M(O_2CCH_3)_6(\text{biphme})_2]$, $M \square \text{Mn, Fe}$ // *Angew. Chemie*. – 1990. – V. 102. – N. 7. – P. 842–844.
194. Agterberg, F. P. W., Provó Kluit, H. A. J., Driessen, W. L., Oevering, H., Buijs, W., Lakin, M. T., Spek, A. L., Reedijk, J. Dinuclear Paddle-Wheel Copper(II) Carboxylates in the Catalytic Oxidation of Carboxylic Acids. Unusual Polymeric Chains Found in the Single-Crystal X-ray Structures of [Tetrakis(μ -1-phenylcyclopropane-1-carboxylato-0,0')bis(ethanol-0) dicopper(II)] and // *Inorg. Chem.* – 1997. – V. 36. – N. 20. – P. 4321–4328.
195. Rueff, J.-M., Masciocchi, N., Rabu, P., Sironi, A. Structure and Magnetism of a Polycrystalline Transition Metal Soap $\text{CoII}[\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}](\text{H}_2\text{O})_2$ // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – N. 11. – P. 2843–2848.
196. Valach, F. A bond-valence approach to the semicoordination of copper-oxygen and copper–nitrogen complexes // *Polyhedron*. – 1999. – V. 18. – N. 5. – P. 699–706.
197. Abdullah, N., Al-Hakem, Y., Abdullah, N., Samsudin, H., Tajidi, N. S. A. Room-temperature magnetic liquid complexes of 2-hexyldecanoato ligand with Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions // *Asian J. Chem.* – 2014. – V. 26. – N. 4. – P. 987–990.
198. Sarma, R., Baruah, J. B. A mixed carboxylate polymer as an intermediate during synthesis of mononuclear bis-3, 5-dimethylpyrazole copper(II) benzoates // *J. Coord. Chem.* – 2008. – V. 61. – N. 20. – P. 3329–3335.

199. Ozarowski, A., Calzado, C. J., Sharma, R. P., Kumar, S., Jezierska, J., Angeli, C., Spizzo, F., Ferretti, V. Metal-Metal Interactions in Trinuclear Copper(II) Complexes [Cu₃(RCOO)₄(H₂TEA)₂] and Binuclear [Cu₂(RCOO)₂(H₂TEA)₂]. Syntheses and Combined Structural, Magnetic, High-Field Electron Paramagnetic Resonance, and Theoretical Studies // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 24. – P. 11916–11934.
200. Sharma, R. P., Saini, A., Venugopalan, P., Jezierska, J., Ferretti, V. Rare monomeric–dimeric copper(II) cinnamate complexes in one single crystal: Syntheses, characterization, structure determination and DFT studies of two copper(II) complexes // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 20. – P. 209–213.
201. Politeo, N., Pisacic, M., Dakovic, M., Sokol, V., Kukovec, B. M. The first coordination compound of deprotonated 2-bromonicotinic acid: Crystal structure of a dinuclear paddle-wheel copper(II) complex Politeo Nives // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* – 2020. – V. 76. – N. 2. – P. 225–230.
202. Wang, H., Tian, J., Xu, Z. Y., Zhang, D. W., Wang, H., Xie, S. H., Xu, D. W., Ren, Y. H., Liu, Y., Li, Z. T. Supramolecular metal-organic frameworks that display high homogeneous and heterogeneous photocatalytic activity for H₂ production // *Nat. Commun.* – 2016. – V. 7. – N. 1. – P. 1–9.
203. Bruno, R., Mastropietro, T. F., De Munno, G., Armentano, D., Pardo, E., Ferrando Soria, J., Janczak, J. A Nanoporous Supramolecular Metal–Organic Framework Based on a Nucleotide: Interplay of the $\pi \cdots \pi$ Interactions Directing Assembly and Geometric Matching of Aromatic Tails // *Mol.* 2021, Vol. 26, Page 4594. – 2021. – V. 26. – N. 15. – P. 4594.
204. Wu, D., Zhang, P. F., Yang, G. P., Hou, L., Zhang, W. Y., Han, Y. F., Liu, P., Wang, Y. Y. Supramolecular control of MOF pore properties for the tailored guest adsorption/separation applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 434. – P. 213709.
205. Bao, Z., Xie, D., Chang, G., Wu, H., Li, L., Zhou, W., Wang, H., Zhang, Z., Xing, H., Yang, Q., Zaworotko, M. J., Ren, Q., Chen, B. Fine Tuning and Specific Binding Sites with a Porous Hydrogen-Bonded Metal-Complex Framework for Gas Selective Separations // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – N. 13. – P. 4596–4603.
206. Desiraju, G. R. Hydrogen Bridges in Crystal Engineering: Interactions without Borders // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – V. 35. – N. 7. – P. 565–573.
207. Han, Y. F., Yuan, Y. X., Wang, H. B. Porous Hydrogen-Bonded Organic Frameworks // *Mol.* 2017, Vol. 22, Page 266. – 2017. – V. 22. – N. 2. – P. 266.

208. Soldevila-Sanmartín, J., Sanchez-Sala, M., Calvet, T., Font-Bardia, M., Ayllón, J. A., Pons, J. [Cu(μ -MeCO₂)₂(4-Bzpy)]₂ (4-Bzpy = 4-benzylpyridine): Study of the intermolecular CH \cdots O hydrogen bonds at two temperatures // *J. Mol. Struct.* – 2018. – V. 1171. – P. 808–814.
209. Soldevila-Sanmartín, J., Ayllón, J. A., Calvet, T., Font-Bardia, M., Pons, J. Mononuclear and binuclear copper(II) bis(1,3-benzodioxole-5-carboxylate) adducts with bulky pyridines // *Polyhedron.* – 2017. – V. 126. – P. 184–194.
210. Soldevila-Sanmartín, J., Ayllón, J. A., Calvet, T., Font-Bardia, M., Domingo, C., Pons, J. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a Cu(II) paddle-wheel complex with mixed bridges // *Inorg. Chem. Commun.* – 2016. – V. 71. – P. 90–93.
211. Santra, R. C., Sengupta, K., Dey, R., Shireen, T., Das, P., Guin, P. S., Mukhopadhyay, K., Das, S. X-ray crystal structure of a Cu(II) complex with the antiparasitic drug tinidazole, interaction with calf thymus DNA and evidence for antibacterial activity // *J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 67. – N. 2. – P. 265–285.
212. Yakovenko, A. V., Kolotilov, S. V., Cador, O., Golhen, S., Ouahab, L., Pavlishchuk, V. V. Structure, Spectral and Magnetic Properties of 3-(p-Pyridyl)-1,5-diphenylverdazyl (p-PyV) and the Binuclear Copper(II) Radical Complex [Cu₂(OCOCH₃)₄(p-PyV)₂] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – V. 2009. – N. 16. – P. 2354–2361.
213. Allman, T., Goel, R. C., Jha, N. K., Beauchamp, A. L. Crystal Structure of Tetrakis (μ -trifluoroacetato) bis[(triphenyl phosphine) cadmium (II)]: A Dimer Containing the Tetrakis (carboxylato) dimetal Framework // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – N. 7. – P. 914–918.
214. Steiner, T., Saenger, W. Geometry of C-H \cdots O Hydrogen Bonds in Carbohydrate Crystal Structures. Analysis of Neutron Diffraction Data // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – N. 26. – P. 10146–10154.
215. Ishii, D., Yamada, T., Iyoda, T., Yoshida, H., Nakagawa, M. Thermally Reversible Structural Transformation Involving a C-H \cdots O Hydrogen Bond in a Supramolecular Crystal // *Chem. Lett.* – 2006. – V. 35. – N. 12. – P. 1394–1395.
216. Obaleye, J. A., Ajibola, A. A., Bernardus, V. B., Hosten, E. C., Ozarowski, A. Synthesis, spectroscopic, structural and antimicrobial studies of a dimeric complex of copper(II) with trichloroacetic acid and metronidazole // *Inorganica Chim. Acta.* – 2020. – V. 503. – P. 119404.
217. Avdeeva, V. V., Kravchenko, E. A., Gippius, A. A., Vologzhanina, A. V., Ugolkova, E. A., Minin, V. V., Malinina, E. A., Kuznetsov, N. T. Synthesis, structure, and physicochemical properties of

triply-bridged binuclear copper(II) complex $[\text{Cu}_2\text{Phen}_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-OH})_2][\text{B10C110}]$ // *Inorganica Chim. Acta.* – 2019. – V. 487. – P. 208–213.

218. Jena, H. S. Effect of non-covalent interaction on the diastereoselective self-assembly of Cu(II) complexes containing a racemic Schiff base in a chiral self-discriminating process // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – N. 6. – P. 2486–2499.

219. Hutchins, K. M. Functional materials based on molecules with hydrogen-bonding ability: applications to drug co-crystals and polymer complexes // *R. Soc. Open Sci.* – 2018. – V. 5. – N. 6.

220. Bravo, C., Galego, F., André, V. Hydrogen bonding networks of nalidixic acid–copper(II) complexes // *CrystEngComm.* – 2019. – V. 21. – N. 47. – P. 7199–7203.

221. Ansari, I. A., Sama, F., Raizada, M., Shahid, M., Ahmad, M., Siddiqi, Z. A. Structurally well-characterized new multinuclear Cu(II) and Zn(II) clusters: X-ray crystallography, theoretical studies, and applications in catalysis // *New J. Chem.* – 2016. – V. 40. – N. 11. – P. 9840–9852.

222. Balboa, S., Borrás, J., Brandi, P., Carballo, R., Castiñeiras, A., Lago, A. B., Niclós-Gutiérrez, J., Real, J. A. Three-dimensional mixed-ligand coordination polymers with ferromagnetically coupled cyclic tetranuclear copper(II) units bonded by weak interactions // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 10. – P. 4344–4352.

223. Liu, K. G., Yao, Z. X., Li, J. Z., Yan, X. W. Target design and synthesis of three naphthyl-functionalized Copper(II) coordination compounds for their photothermal properties // *Inorganica Chim. Acta.* – 2020. – V. 508. – P. 119608.

224. Deacon, G. B., Phillips, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // *Coord. Chem. Rev.* – 1980. – V. 33. – N. 3. – P. 227–250.

225. Lippert, B. Multiplicity of metal ion binding patterns to nucleobases // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 200–202. – P. 487–516.

226. Hegg, E. L., Burstyn, J. N. Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 1998. – V. 173. – N. 1. – P. 133–165.

227. Das, S., Bharadwaj, P. K. Water clusters gather luminescent zinc(II) complexes around hydrogen-bonded framework structures and associated fluorescence modulation // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. – N. 1. – P. 187–192.

228. Jiang, T., Zhang, X. M. Temperature tuned synthesis of zinc N,N-(1(2)H-tetrazol-5-yl)-

amine complexes: From Zn₃O Cluster-Based 3-Connected 63-hcb and (3,6)-Connected (43)2(46)-kgd layers to Zn 5(OH)₄ chain-based 3D Open framework // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – V. 8. – N. 8. – P. 3077–3083.

229. Chen, H. Y., Tang, H. Y., Lin, C. C. Ring-opening polymerization of lactides initiated by zinc alkoxides derived from NNO-tridentate ligands // *Macromolecules.* – 2006. – V. 39. – N. 11. – P. 3745–3752.

230. Qin, L., Li, Y., Guo, Z., Zheng, H. Structural diversity and properties of six 2D or 3D metal-organic frameworks based on thiophene-containing ligand // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – N. 11. – P. 5783–5791.

231. Sreehari, N., Varghese, B., Manoharan, P. T. Crystal and Molecular Structure of Dimeric Bis[iv,Ar-di-7i-propyldithiocarbainato]zinc(II) and the Study of Exchange-Coupled Copper(II)-Copper(II) Pairs in Its Lattice // *Inorg. Chem.* – 1990. – V. 29. – N. 20. – P. 4011–4015.

232. Bondi, A. Van der waals volumes and radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441–451.

233. Yin, M. C., Ai, C. C., Yuan, L. J., Wang, C. W., Sun, J. T. Synthesis, structure and luminescent property of a binuclear terbium complex [Tb₂(Hsal)₈(H₂O)₂][(Hphen)₂]-2H₂O // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 691. – N. 1–3. – P. 33–37.

234. Murugavel, R., Korah, R. Structural diversity and supramolecular aggregation in calcium, strontium, and barium salicylates incorporating 1,10-phenanthroline and 4,4'-bipyridine: Probing the softer side of group 2 metal ions with pyridinic ligands // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 26. – P. 11048–11062.

235. Thurston, J. H., Kumar, A., Hofmann, C., Whitmire, K. H. Heterobimetallic Bi(III)-Ti(IV) coordination complexes: Synthesis and solid-state structures of BiTi(4)(sal)(6)(μ-O(i)Pr)(3)(O(i)Pr)(4), and the cyclic isomers Bi(4)Ti(4)(sal)(10)(μ-O(i)Pr)(4)(O(i)Pr)(4) and Bi(8)Ti(8)(sal)(20)(μ-O(i)Pr)(8)(O(i)Pr)(8) // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 26. – P. 8427–8436.

236. Wu, H., Dong, X. W., Liu, H. Y., Ma, J. F., Li, S. L., Yang, J., Liu, Y. Y., Su, Z. M. Influence of anionic sulfonate-containing co-ligands on the solid structures of silver complexes supported by 4,4'-bipyridine bridges // *Dalt. Trans.* – 2008. – N. 39. – P. 5331–5341.

237. Yang, Y., Du, P., Ma, J. F., Kan, W. Q., Liu, B., Yang, J. A series of metal-organic frameworks based on different salicylic derivatives and 1,1'-(1,4-butanediyl)bis(imidazole) ligand: Syntheses, structures, and luminescent properties // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 12. – P.

5540–5553.

238. Kwak, H., Lee, S. H., Kim, S. H., Lee, Y. M., Park, B. K., Lee, E. Y., Lee, Y. J., Kim, C., Kim, S. J., Kim, Y. Substituent effects of pyrazine on construction of crystal structures of Zn(II)-benzoate complexes and their catalytic activities (dinuclear, trinuclear, and pentanuclear to 1-D and 2-D) // *Polyhedron*. – 2008. – V. 27. – N. 17. – P. 3484–3492.

239. Casarin, M., Corvaja, C., Di Nicola, C., Falcomer, D., Franco, L., Monari, M., Pandolfo, L., Pettinari, C., Piccinelli, F. One-dimensional and two-dimensional coordination polymers from self-assembling of trinuclear triangular cu(II) secondary building units // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 18. – P. 6265–6276.

240. Ye, B. H., Tong, M. L., Chen, X. M. Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – N. 5–6. – P. 545–565.

241. Li, F., Li, T., Li, X., Li, X., Wang, Y., Cao, R. Synthesis of chiral coordination polymers by spontaneous resolution // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – V. 6. – N. 6. – P. 1458–1462.

242. Waheed, A., Jones, R. A., McCarty, J., Yang, X. Synthesis and structure of $Zn_7(\mu_4-O)_2(OAc)_{10}(Pz)_2$ (OAc = acetate; Pz = pyrazine) // *Dalt. Trans.* – 2004. – N. 22. – P. 3840–3841.

243. Hiltunen, L., Leskelä, M., Mäkelä, M., Niinistö, L., Niinistö, L. Crystal Structure of μ_4 -Oxo-hexakis(μ -acetato)tetrazinc and Thermal Studies of its Precursor, Zinc Acetate Dihydrate. // *Acta Chem. Scand.* – 1987. – V. 41a. – P. 548–555.

244. Bao-Hui, Y., Xiao-Yuan, L., Ian D, W., Xiao-Ming, C. Synthesis and structural characterization of di- and tetranuclear zinc complexes with phenolate and carboxylate bridges. Correlations between ^{13}C NMR chemical shifts and carboxylate binding modes // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41. – N. 24. – P. 6426–6431.

245. Mattern, D. L. Direct Aromatic Periodination // *J. Org. Chem.* – 1984. – V. 49. – N. 17. – P. 3051–3053.

246. Lübben, J., Volkmann, C., Grabowsky, S., Edwards, A., Morgenroth, W., Fabbiani, F. P. A., Sheldrick, G. M., Dittrich, B. On the temperature dependence of H- μ iso in the riding hydrogen model // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* – 2014. – V. 70. – N. 4. – P. 309–316.

247. Bader, R. F. W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications // *Chem. Rev.* – 1991. – V. 91. – N. 5. – P. 893–928.

248. Zhao, Y., Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group

thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – V. 120. – N. 1–3. – P. 215–241.

249. Jorge, F. E., Canal Neto, A., Camiletti, G. G., MacHado, S. F. Contracted Gaussian basis sets for Douglas–Kroll–Hess calculations: Estimating scalar relativistic effects of some atomic and molecular properties // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – N. 6. – P. 064108.

250. Barros, C. L., De Oliveira, P. J. P., Jorge, F. E., Canal Neto, A., Campos, M. Gaussian basis set of double zeta quality for atoms Rb through Xe: application in non-relativistic and relativistic calculations of atomic and molecular properties // *Mol. Phys.* – 2010. – V. 108. – N. 15. – P. 1965–1972.

251. Espinosa, E., Molins, E., Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 285. – N. 3–4. – P. 170–173.

252. Vener, M. V., Egorova, A. N., Churakov, A. V., Tsirelson, V. G. Intermolecular hydrogen bond energies in crystals evaluated using electron density properties: DFT computations with periodic boundary conditions // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 33. – N. 29. – P. 2303–2309.

253. Bartashevich, E. V., Tsirelson, V. G. Interplay between non-covalent interactions in complexes and crystals with halogen bonds // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – V. 83. – N. 12. – P. 1181–1203.

254. Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-sa, P., Contreras-garcı, J., Cohen, A. J., Yang, W. Revealing Noncovalent Interactions // *J Am Chem Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 18. – P. 6498–6506.

255. Chilton, N. F., Anderson, R. P., Turner, L. D., Soncini, A., Murray, K. 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.

256. Bondarenko, M. A., Novikov, A. S., Korolkov, I. V., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Cu(II) 2-iodobenzoates: precursor-dependent formation of paddlewheel-like $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2]$ or $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OOCR})_2\text{Cl}_2]$ binuclear complexes // *Inorganica Chim. Acta.* – 2021. – V. 524. – P. 120436.

257. Puchoňová, M., Maroszová, J., Mazúr, M., Valigura, D., Moncol, J. Structures with different supramolecular interactions and spectral properties of monomeric, dimeric and polymeric benzoatocopper(II) complexes // *Polyhedron.* – 2021. – V. 197. – P. 115050.

258. Kitchen, J. A., Zhang, N., Carter, A. B., Fitzpatrick, A. J., Morgan, G. G. Structural and magnetic properties of dinuclear Cu(II) complexes featuring triazolyl-naphthalimide ligands // *J. Coord.*

Chem. – 2016. – V. 69. – N. 11–13. – P. 2024–2037.

259. Dilek, E., Caglar, S., Çardak, S., Karakoç, B., Caglar, B., Sahin, O. Synthesis, characterization, and in vitro effect of the Cu(II) complex with niflumic acid and 3-picoline on paraoxanase-I // Arch. Pharm. (Weinheim). – 2019. – V. 352. – N. 6. – P. 1900007.

260. Nielsen, A., McKenzie, C. J., Bond, A. D. Di- μ -chloro-bis- $\{[N,N$ -bis-(2-pyridylmeth-yl)glycine- κ^4N,N',N'',O]copper(II)] diperchlorate acetonitrile tetra-solvate // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2006. – V. 62. – N. 10. – P. m2453–m2454.

261. Hardouin Duparc, V., Dimeck, C., Schaper, F. Replacing sulfonate by carboxylate: Application of pyridyliminocarboxylato copper(II) complexes in rac-lactide polymerization and Chan-Evans-Lam coupling // Can. J. Chem. – 2019. – V. 97. – N. 3. – P. 178–190.

262. Iihoshi, T., Sato, T., Towatari, M., Matsumoto, N., Kojima, M. Enantioselective Assembly Structures of Copper(II) and Zinc(II) Complexes with the 1:1 Condensation Products of Imidazole-4-carbaldehyde Derivatives and DL-Phenylalanine // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2009. – V. 82. – N. 4. – P. 458–466.

263. Hirva, P., Nielsen, A., Bond, A. D., Mckenzie, C. J. Potential cross-linking transition metal complexes (M = Ni, Cu, Zn) in the ligand-modified LNA duplexes // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V. 114. – N. 36. – P. 11942–11948.

264. Qi, Z. P., Cheng, X., Li, P. Y., Zhang, H., Zhou, H. F., Zhou, L. pH-Dependent Self-Assembly of Complexes with Tripodal Amino Acid Ligand // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. – 2013. – V. 639. – N. 5. – P. 733–738.

265. Bondi, A. Van der Waals volumes and radii of metals in covalent compounds // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70. – N. 9. – P. 3006–3007.

266. Mantina, M., Chamberlin, A. C., Valero, R., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. Consistent van der Waals radii for the whole main group // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V. 113. – N. 19. – P. 5806–5812.

267. Eliseeva, A. A., Ivanov, D. M., Novikov, A. S., Kukushkin, V. Y. Recognition of the π -hole donor ability of iodopentafluorobenzene – a conventional σ -hole donor for crystal engineering involving halogen bonding // CrystEngComm. – 2019. – V. 21. – N. 4. – P. 616–628.

268. Kryukova, M. A., Ivanov, D. M., Kinzhalov, M. A., Novikov, A. S., Smirnov, A. S., Bokach, N. A., Yu. Kukushkin, V. Four-Center Nodes: Supramolecular Synthons Based on Cyclic Halogen Bonding // Chem. – A Eur. J. – 2019. – V. 25. – N. 60. – P. 13671–13675.

269. Espinosa, E., Alkorta, I., Elguero, J., Molins, E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H···F–Y systems // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – N. 12. – P. 5529.

270. S.S. Kobalkina. . // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* – 1956. – V. 110. – P. 1013.

271. Marsh, W. E., Valente, E. J., Hodgson, D. J. Structure of bis-(4-methylpyridine)dichlorocopper(II): a dislocated linear chain // *Inorganica Chim. Acta.* – 1981. – V. 51. – N. C. – P. 49–53.

272. Laing, M., Carr, G., Hanson, H. P., Herman, F., Lea, J. D., Skillman, S. Crystal and molecular structure of dichlorobis-(4-ethylpyridine)-copper(II) // *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* . – 1971. – V. 25. – N. 0. – P. 1141–1144.

273. Campbell, J. A., Raston, C. L., Varghese, J. N., White, A. H. Crystal structures of trans-Dichloro- and Dibromo-bis(2,6-dimethylpyridine)copper(II) // *Aust. J. Chem.* – 1977. – V. 30. – N. 9. – P. 1947–1953.

274. Subramanian, S., Zaworotko, M. J. X-ray crystal structure of trans-dichlorobis(2,4,6-collidine)-copper(II) // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1993. – V. 23. – N. 12. – P. 1019–1022.

275. Espallargas, G. M., Brammer, L., Van De Streek, J., Shankland, K., Florence, A. J., Adams, H. Reversible extrusion and uptake of HCl molecules by crystalline solids involving coordination bond cleavage and formation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 30. – P. 9584–9585.

276. Yambulatov, D. S., Nikolaevskii, S. A., Lutsenko, I. A., Kiskin, M. A., Shmelev, M. A., Bekker, O. B., Efimov, N. N., Ugolkova, E. A., Minin, V. V., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L. Copper(II) Trimethylacetate Complex with Caffeine: Synthesis, Structure, and Biological Activity // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2020. – V. 46. – N. 11. – P. 772–778.

277. Nikolaevskii, S. A., Kiskin, M. A., Starikov, A. G., Efimov, N. N., Bogomyakov, A. S., Minin, V. V., Ugolkova, E. A., Nikitin, O. M., Magdesieva, T. V., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L. Atmospheric Oxygen Influence on the Chemical Transformations of 4,5-Dimethyl-1,2-Phenylenediamine in the Reactions with Copper(II) Pivalate // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2019. – V. 45. – N. 4. – P. 273–287.

278. Chernysheva, M. V., Bulatova, M., Ding, X., Haukka, M. Influence of Substituents in the Aromatic Ring on the Strength of Halogen Bonding in Iodobenzene Derivatives // *Cryst. Growth Des.* – 2020. – V. 20. – N. 11. – P. 7197–7210.

279. Bondarenko, M. A., Novikov, A. S., Sukhikh, T. S., Korolkov, I. V., Sokolov, M. N.,

Adonin, S. A. Mono- and binuclear Cu (II) 3,5-diiodosalicylates: Structures and features of non-covalent interactions in crystalline state // *J. Mol. Struct.* – 2021. – V. 1244. – P. 130942.

280. Bondarenko, M. A., Abramov, P. A., Korolkov, I. V., Bogomyakov, A. S., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Cu(II) 3,5-diiodosalicylate complexes: precursor-dependent formation of mono-, di-, tri- and tetranuclear compounds and 1D coordination polymers // *CrystEngComm.* – 2022. – V. 25. – N. 1. – P. 130–136.

281. Chen, X., Han, S., Wang, R. Crystal engineering through charge-assisted hydrogen bonds, multiple C–H···O bonds and π – π stacking: from (H₂bipy)[Cu(ox)₂] to (H₂bipy)[NaH(ox)₂] and (H₂bipy)[H₂(ox)₂] (H₂bipy = 4,4'-bipyridin-1,1'-dium; ox = oxalate) // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14. – N. 20. – P. 6400–6403.

282. Klonddee, F., Boonmak, J., Youngme, S. Effect of pH on the charge-assisted hydrogen-bonded assembly of the anionic [Cu(oxalate)₂]²⁻ building unit and N,N'-ditopic cations // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2018. – V. 74. – N. 3. – P. 300–306.

283. Gajapathy, D., Govindarajan, S., Patil, K. C., Manohar, H. Synthesis, characterisation and thermal properties of hydrazinium metal oxalate hydrates. crystal and molecular structure of hydrazinium copper oxalate monohydrate // *Polyhedron.* – 1983. – V. 2. – N. 9. – P. 865–873.

284. Bloomquist, D. R., Hansen, J. J., Tandee, C. P., Willett, R. D., Buder, R. Structure and Magnetic Properties of Two Two-Dimensional Copper Oxalates: (C₆H₅CH₂NH₃)₂Cu(C₂O₄)₂ and (NH₃C₃H₆NH₃)Cu(C₂O₄)₂ // *Inorg. Chem.* – 1981. – V. 20. – N. 10. – P. 3308–3314.

285. Matelková, K., Kucková, L., Mašlejová, A., Moncol, J., Jorík, V., Kozíšek, J. Copper oxalate complexes: Synthesis and structural characterisation // *Chem. Pap.* – 2016. – V. 70. – N. 1. – P. 82–92.

286. Gaye, P. A., Sarr, A. D., Gaye, M., Sanselme, M., Agasse, P. V. N,N'-Dimethylethylenediammonium dioxalatocuprate(II) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* – 2011. – V. 67. – N. 8. – P. m1046–m1046.

287. Chananont, P., Nixon, P. E., Waters, J. M., Waters, T. N., IUCr. The structure of disodium catena-bis(μ -oxalato)-cuprate(II) dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1980. – V. 36. – N. 9. – P. 2145–2147.

288. Muhonen, H., IUCr. catena-Poly{[bis(2-amino-2-methyl-1-propanol)copper(II)- μ -salicylato(2-)-O'O',O'']-copper(II)- μ -[salicylato(2-)-O',O'':O]} tetrakis(2-propanol) // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1982. – V. 38. – N. 7. – P. 2041–2043.

289. Geraghty, M., Sheridan, V., McCann, M., Devereux, M., McKee, V. Synthesis and anti-Candida activity of copper(II) and manganese(II) carboxylate complexes: X-ray crystal structures of [Cu(sal)(bipy)]·C₂H₅OH·H₂O and [Cu(norb)(phen)₂]·6.5H₂O (salH₂=salicylic acid; norbH₂=cis-5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic acid; bipy=2,2'-bipyridine; phen=1,10-phenanthroline) // *Polyhedron*. – 1999. – V. 18. – N. 22. – P. 2931–2939.

290. Hu, D., Luo, F., Zheng, J. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a metal–organic compound with unique pseudo-hexagonal water channels: [CuII(phen)(sal)]·0.5H₂O (phen=1,10-phenanthroline, sal=salicylic acid) // *J. Coord. Chem.* – 2007. – V. 60. – N. 11. – P. 1157–1163.

291. Lemoine, P., Viossat, B., Morgant, G., Greenaway, F. T., Tomas, A., Dung, N. H., Sorenson, J. R. J. Synthesis, crystal structure, EPR properties, and anti-convulsant activities of binuclear and mononuclear 1,10-phenanthroline and salicylate ternary copper(II) complexes // *J. Inorg. Biochem.* – 2002. – V. 89. – N. 1–2. – P. 18–28.

292. Chen, Z., Gao, D. L., Diao, C. H., Liu, Y., Ren, J., Chen, J., Zhao, B., Shi, W., Cheng, P. Syntheses, structures tuned by 4,4'-bipyridine and magnetic properties of a series of transition metal compounds containing o-carboxylphenoxyacetate acid // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – N. 3. – P. 1201–1211.

293. Van Der Horn, J. A., Lutz, M. Crystal structure of catena-poly[[copper(II)-μ₂-salicylato-[diaquacopper(II)]-μ₂-salicylato] dihydrate] // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* – 2017. – V. 73. – N. 2. – P. 235–238.

294. Usoltsev, A. N., Novikov, A. S., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Neutral heteroleptic complexes of bis(2-halopyridine)dihalocopper(II) family: How the nature of halogen atom affects supramolecular motifs and energies of halogen bonding in solid state? // *Solid State Sci.* – 2020. – V. 109. – P. 106441.

295. Nakagawa, H., Kani, Y., Tsuchimoto, M., Ohba, S., Hideaki, M., Tokii, T. A monomeric and a dimeric copper(II) trigonelline adduct with chloride, and a dimeric copper(II) 1-methyl-2-pyrrolicarboxylate adduct with 3-methylpyridine // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1999. – V. 55. – N. 6. – P. 882–886.

296. Jeziarska, J., Głowiak, T., Ozarowski, A., Yablokov, Y. V., Rzączyńska, Z. Crystal structure, EPR and magnetic susceptibility studies of tetrakis [μ-(β-alanine)-O,O']dichlorodicopper(II) dichloro monohydrate // *Inorganica Chim. Acta.* – 1998. – V. 275–276. – P. 28–36.

297. Serov, N. Y., Shtyrlin, V. G., Islamov, D. R., Kataeva, O. N., Krivolapov, D. B. Structure of copper(II) complexes grown from ionic liquids - 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate or chloride //

Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. – 2018. – V. 74. – P. 981–986.

298. Gao, F., Li, Y., Ye, Y., Zhao, L., Chen, L., Lv, H. A heterometallic approach for enhancing the net robustness of metal-organic framework // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – V. 80. – P. 72–74.

299. Trzebiatowska-Gusowska, M., Gaĝor, A. The order-disorder state of diaminoalkanes in Cu-based metal-organic materials // *J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 70. – N. 9. – P. 1536–1547.

300. Wiehl, L., Schreuer, J., Stojic, A. Crystal structure of tetrakis(μ -betaine-O,O')dibromodicopper(II) dibromide dihydrate, $[\text{Cu}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}\}_4\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, with a propeller-shaped dinuclear copper complex // *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* – 2006. – V. 221. – N. 1–4. – P. 527–528.

301. Schreuer, J., Wiehl, L., Biehler, J., Hofmann, P. Crystal structure of tetrakis(μ -betaine-O,O')dibromo-dicopper(II) tetra-bromocuprate(II) monohydrate, $[\text{Cu}_2\{(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}\}_4\text{Br}_2][\text{CuBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, with a propeller-shaped dinuclear copper complex // *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* – 2006. – V. 221. – N. 1–4. – P. 529–531.

302. Abuhijleh, A. L., Woods, C. Mononuclear copper (II) salicylate imidazole complexes derived from copper (II) aspirinate. Crystallographic determination of three copper geometries in a unit cell // *Inorg. Chem. Commun.* – 2001. – V. 4. – N. 3. – P. 119–123.

303. Zhu, L. G., Kitagawa, S. Crystal structure of di(3-aminopyridine)disalicylatocopper(II), $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{C}_{11}\text{N}_4\text{O}_6$ // *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.* – 2002. – V. 217. – N. 1. – P. 579–580.

304. Leban, I., Kozlevĉar, B., Sieler, J., Šegedin, P. Bis(nicotinamide-N)bis(salicylato-O,O')copper(II), the Monoclinic Form // *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 1997. – V. 53. – N. 10. – P. 1420–1422.

305. Devereux, M., O'Shea, D., O'Connor, M., Grehan, H., Connor, G., McCann, M., Rosair, G., Lyng, F., Kellett, A., Walsh, M., Egan, D., Thati, B. Synthesis, catalase, superoxide dismutase and antitumour activities of copper(II) carboxylate complexes incorporating benzimidazole, 1,10-phenanthroline and bipyridine ligands: X-ray crystal structures of $[\text{Cu}(\text{BZA})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{SalH})_2(\text{BZDH})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(5,6\text{-DMBZDH})_2]$ (SalH₂ = salicylic acid; BZAH = benzoic acid; BZDH = benzimidazole and 5,6-DMBZDH = 5,6-dimethylbenzimidazole) // *Polyhedron.* – 2007. – V. 26. – N. 15. – P. 4073–4084.

306. Greenaway, F. T., Pezeshk, A., Cordes, A. W., Noble, M. C., Sorenson, J. R. J. Characterization of a mononuclear copper carboxylate complex: Bis(acetylsalicylato)bis(pyridine)copper(II) // *Inorganica Chim. Acta.* – 1984. – V. 93. – N. 2. – P. 67–

71.

307. Ma, Z., Moulton, B. Supramolecular medicinal chemistry: Mixed-ligand coordination complexes // *Mol. Pharm.* – 2007. – V. 4. – N. 3. – P. 373–385.

308. Wang, Y., Lin, X. M., Bai, F. Y., Zhang, R., Zhang, X. X. Syntheses, structures and biomimetic catalytic bromination of copper-triflusal complexes // *Chinese J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 33. – N. 9. – P. 1667–1677.

309. Puchoňová, M., Švorec, J., Švorc, L., Pavlik, J., Mazúr, M., Dlháň, L., Růžicková, Z., Moncol, J., Valigura, D. Synthesis, spectral, magnetic properties, electrochemical evaluation and SOD mimetic activity of four mixed-ligand Cu(II) complexes // *Inorganica Chim. Acta.* – 2017. – V. 455. – P. 298–306.

310. Jiang, H., Ma, J. F., Zhang, W. L. Di- μ -chlorido-bis[(2-anilinobenzoato- κ^2 O,O')(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')copper(II)] // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* – 2007. – V. 63. – N. 6. – P. m1681–m1681.

311. Lin, C. J., Zheng, Y. Q., Zhang, D. Y., Xu, W. Syntheses, crystal structures, and characterization of copper(II) carboxylate complexes incorporating o-hydroxybenzoic acid and p-hydroxybenzoic acid // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2014. – V. 40. – N. 12. – P. 932–942.

312. Shahverdizadeh, G. H., Ng, S. W., Tiekink, E. R. T., Mirtamizdoust, B. Di- μ -chlorido-bis-[(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N') (trichloroacetato- κ O)copper(II)] // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* – 2012. – V. 68. – N. 3. – P. m242–m243.

313. Cariati, E., Roberto, D., Ugo, R., Ford, P. C., Galli, S., Sironi, A. New structural motifs, unusual quenching of the emission, and second harmonic generation of copper(I) iodide polymeric or oligomeric adducts with para-substituted pyridines or trans-stilbazoles // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 11. – P. 4077–4085.

314. Fan, L. Q., Chen, Y., Wu, J. H., Huang, Y. F. Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a Novel 3D Pillared-Layer 3d-4f Lanthanum-Copper Heterometallic Coordination Polymer // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* – 2011. – V. 21. – N. 2. – P. 346–351.

315. Dong, R. T., Chen, X. L., Cui, X., Chen, S. S., Shen, M. Y., Li, C. W., Li, Q. H., Hu, M. Y., Huang, L. F., Deng, H. Copper(I)–lanthanide(III) heterometallic metal–organic frameworks constructed from 3-(3-pyridyl)acrylic acid: syntheses, structures, and properties // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18. – N. 29. – P. 5547–5561.

316. Amoedo-Portela, A., Carballo, R., Casas, J. S., García-Martínez, E., Gómez-Alonso, C.,

Sánchez-González, A., Sordo, J., Vázquez-López, E. M. The Coordination Chemistry of the Versatile Ligand Bis(2-pyridylthio)methane // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2002. – V. 628. – N. 5. – P. 939–950.

317. Setifi, F., Ouahab, L., Golhen, S., Yoshida, Y., Saito, G. First radical cation salt of paramagnetic transition metal complex containing TTF as ligand, [CuII(hfac)2(TTF-py)2](PF6)·2CH2Cl2 (hfac = hexafluoroacetylacetonate and TTF-PY = 4-(2-tetrathiafulvalenyl-ethenyl)pyridine) // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – N. 6. – P. 1791–1793.

318. Dong, Y. Bin, Smith, M. D., Layland, R. C., Zur Loye, H. C. Reactions of Cu(hfacac)2·H2O (hfacac = hexafluoroacetylacetonate) with bidentate ligands. (see abstract) // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38. – N. 22. – P. 5027–5033.

319. Fratini, A., Richards, G., Larder, E., Swavey, S. Neodymium, gadolinium, and terbium complexes containing hexafluoroacetylacetonate and 2,2'-bipyrimidine: Structural and spectroscopic characterization // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 3. – P. 1030–1036.

320. Fornika, R., Görls, H., Seemann, B., Leitner, W. Complexes [(P 2)Rh(hfacac)](P 2 = bidentate chelating phosphane, hfacac = hexafluoroacetylacetonate) as catalysts for CO 2 hydrogenation: correlations between solid state structures, 103 Rh NMR shifts and catalytic activities // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – V. 0. – N. 14. – P. 1479–1481.

321. Felthouse, T. R., Hendrickson, D. N. Magnetic Exchange Interactions in Binuclear Transition-Metal Complexes. 17. Benzidine and p-Phenylenediamine, Extended Aromatic Diamine Bridging Ligands in Binuclear Copper(II) 2, 2', 2'' Triaminotriethylamine and Vanadyl Bis(hexafluoroacetylacetonate) Complexes1 // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17. – N. 9. – P. 2636–2648.

322. Matsuda, K., Takayama, K., Irie, M. Photochromism of Metal Complexes Composed of Diarylethene Ligands and Zn(II), Mn(II), and Cu(II) Hexafluoroacetylacetonates // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 2. – P. 482–489.

323. Kuznetsova, O. V., Romanenko, G. V., Bogomyakov, A. S., Ovcharenko, V. I. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Heterospin Polymers MI[MII(Hfac)L2] // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2020. – V. 46. – N. 8. – P. 521–527.

324. Fokin, S. V., Fursova, E. Y., Letyagin, G. A., Bogomyakov, A. S., Morozov, V. A., Romanenko, G. V., Ovcharenko, V. I. Structure and Magnetic Properties of Mixed-Ligand Complexes of 3d Metal Hexafluoroacetylacetonates with 3,5- and 3,6-Di-Tert-Butyl-O-Benzoquinones // *J. Struct. Chem.* – 2020. – V. 61. – N. 4. – P. 541–549.

325. Artiukhova, N., Romanenko, G., Letyagin, G., Bogomyakov, A., Veber, S., Minakova, O., Petrova, M., Morozov, V., Ovcharenko, V. Spin Transition in the Cu(hfac)₂ Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the “Asymmetric” Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule // *Cryst.* 2019, Vol. 9, Page 285. – 2019. – V. 9. – N. 6. – P. 285.

326. Tretyakov, E. V., Romanenko, G. V., Veber, S. L., Fedin, M. V., Polushkin, A. V., Tkacheva, A. O., Ovcharenko, V. I. Cu(hfac)₂ Complexes with Nitronyl Ketones Structurally Mimicking Nitronyl Nitroxides in Breathing Crystals // *Aust. J. Chem.* – 2015. – V. 68. – N. 6. – P. 970–980.

327. Utochnikova, V. V., Grishko, A., Vashchenko, A., Goloveshkin, A., Averin, A., Kuzmina, N. Lanthanide Tetrafluoroterephthalates for Luminescent Ink-Jet Printing // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. – N. 48. – P. 5635–5639.

328. Kalyakina, A. S., Utochnikova, V. V., Bushmarinov, I. S., Le-Deygen, I. M., Volz, D., Weis, P., Schepers, U., Kuzmina, N. P., Bräse, S. Lanthanide Fluorobenzoates as Bio-Probes: a Quest for the Optimal Ligand Fluorination Degree // *Chem. – A Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 59. – P. 14944–14953.

329. Pugachov, D. E., Kostryukova, T. S., Zatonsky, G. V., Vatsadze, S. Z., Vasil'ev, N. V. Fluorinated tetraketone derivatives of N-substituted carbazoles and their Eu(III) complexes for fluorescence immunoassay // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2018. – V. 54. – N. 5. – P. 528–534.

330. Shmelev, M. A., Gogoleva, N. V., Makarov, D. A., Kiskin, M. A., Yakushev, I. A., Dolgushin, F. M., Aleksandrov, G. G., Varaksina, E. A., Taidakov, I. V., Aleksandrov, E. V., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L. Synthesis of Coordination Polymers from the Heterometallic Carboxylate Complexes with Chelating N-Donor Ligands // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.* – 2020. – V. 46. – N. 1. – P. 1–14.

331. Pauly, H., Gundermann, K. Über jodbindende Systeme in den Eiweiß-Spaltkörpern // *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* – 1908. – V. 41. – N. 3. – P. 3999–4012.

332. Chen, L., Chen, S. C., Zhang, Z. H., Sun, F. A., Cui, A. J., Gao, H. B., He, M. Y., Chen, Q. A Zinc(II) coordination polymer with tetraiodoterephthalate: Synthesis, crystal structure, and luminescence // *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* – 2012. – V. 67. – N. 8. – P. 843–848.

333. Chen, S. C., Qin, J., Zhang, Z. H., Hu, M., Sun, F. A., Liu, L., He, M. Y., Chen, Q. Influence of solvent on the structures of two copper(II) coordination polymers with tetraiodoterephthalate: syntheses, crystal structures, and properties // <http://dx.doi.org/10.1080/00958972.2013.794382>. – 2013.

– V. 66. – N. 11. – P. 1924–1932.

334. Chen, S. C., Hu, M., Zhang, Z. H., Sun, F. A., Wang, L., Zhou, W. Y., He, M. Y., Chen, Q. Syntheses, structures, and properties of zinc(II), cadmium(II), cobalt(II), and manganese(II) coordination polymers with tetraiodoterephthalate // *Transit. Met. Chem.* – 2012. – V. 37. – N. 7. – P. 619–627.

335. Hu, M., Chen, S. C., Zhang, Z. H., Wang, L., Sun, F. A., Cui, A. J., He, M. Y., Chen, Q. Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Lead(II), -Zinc(II), and Manganese(II) Complexes Constructed from 2, 3, 5, 6-Tetraiodo-1, 4-benzenedicarboxylic Acid // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2012. – V. 638. – N. 14. – P. 2329–2334.

336. deKrafft, K. E., Xie, Z., Cao, G., Tran, S., Ma, L., Zhou, O. Z., Lin, W., deKrafft, K. E., Xie, Z., Tran, S., Ma, L., Lin, W., Cao, G., Zhou, O. Z. Iodinated Nanoscale Coordination Polymers as Potential Contrast Agents for Computed Tomography // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 52. – P. 9901–9904.

337. Adonin, S. A., Bondarenko, M. A., Novikov, A. S., Abramov, P. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P. Halogen bonding in the structures of pentaiodobenzoic acid and its salts // *CrystEngComm.* – 2019. – V. 21. – N. 43. – P. 6666–6670.

338. Bondarenko, M. A., Abramov, P. A., Novikov, A. S., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Cu(II) pentaiodobenzoate complexes: “super heavy carboxylates” featuring strong halogen bonding // *Polyhedron.* – 2022. – V. 214. – P. 115644.

339. Suslonov, V. V., Eliseeva, A. A., Novikov, A. S., Ivanov, D. M., Dubovtsev, A. Y., Bokach, N. A., Kukushkin, V. Y. Tetrachloroplatinate(II) anion as a square-planar tecton for crystal engineering involving halogen bonding // *CrystEngComm.* – 2020. – V. 22. – N. 24. – P. 4180–4189.

340. Bondarenko, M. A., Rakhmanova, M. I., Novikov, A. S., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Bi- or trinuclear 2-iodobenzoate complexes of Zn(II): crystal structures and luminescence // *Mendeleev Commun.* – 2022. – V. 32. – N. 5. – P. 585–587.

341. Bondarenko, M. A., A Adonin, S. CRYSTAL STRUCTURES OF MIXED-LIGAND BINUCLEAR Zn(II) 2-IODOBENZOATE COMPLEXES WITH 4-ETHYL- AND 3-CHLOROPYRIDINE // *J. Struct. Chem.* – 2021. – V. 62. – N. 8. – P. 1251–1256.

342. Smart, P., Bejarano-Villafuerte, Á., Brammer, L. Coordination chemistry meets halogen bonding and hydrogen bonding: building networks from 3-iodobenzoate paddlewheel units [Cu₂(3-Ibz)₄(L)₂] // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – N. 16. – P. 3151–3159.

343. Iqbal, M., Ali, S., Tahir, M. N. Polymeric Copper(II) Paddlewheel Carboxylate: Structural Description, Electrochemistry, and DNA-binding Studies // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2018. – V. 644. – N. 3. – P. 172–179.
344. Bondarenko, M. A., Rakhmanova, M. I., Plyusnin, P. E., Abramov, P. A., Novikov, A. S., Rajakumar, K., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Heteroleptic Zn(II) 3,5-diiodosalicylates: Structures, luminescence and features of non-covalent interactions in solid state // *Polyhedron.* – 2021. – V. 194. – P. 114895.
345. Li, X., Cao, R., Sun, D., Yuan, D., Bi, W., Li, X., Wang, Y. A three-dimensional zinc(II) complex consisting of single metal centers and pentanuclear clusters bridged by 1,3,5-benzenetricarboxylate // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 694. – N. 1–3. – P. 205–210.
346. Karmakar, A., Sarma, R. J., Baruah, J. B. Self-assembly of neutral dinuclear and trinuclear zinc-benzoate complexes // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – V. 9. – N. 12. – P. 1169–1172.
347. Konidaris, K. F., Kaplanis, M., Raptopoulou, C. P., Perlepes, S. P., Manessi-Zoupa, E., Katsoulakou, E. Dinuclear versus trinuclear complex formation in zinc(II) benzoate/pyridyl oxime chemistry depending on the position of the oxime group // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28. – N. 15. – P. 3243–3250.
348. Li, C., Zhang, T. Preface to Special Issue for Excellent Research Work in Recognition of Scientists Who Are in Catalysis Field in China // *Chinese J. Catal.* – 2015. – V. 36. – N. 9. – P. 1405.
349. Valyaev, D. A., Uvarova, M. A., Grineva, A. A., César, V., Nefedov, S. N., Lugan, N. Post-coordination backbone functionalization of an imidazol-2-ylidene and its application to synthesize heteropolymetallic complexes incorporating the ambidentate IMesCO₂⁻ ligand // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 30. – P. 11953–11957.
350. Cai, J. H., Xu, Y. H., Ng, S. W. Di- μ -2-acetato-1:2 κ ³ O,O':O;2: 3 κ ³ O:O,O'-tetrakis(μ -2-hydroxybenzoato)- 1:2 κ ⁴ O:O';2:3 κ ⁴ O:O'-bis-(1,10-phenanthroline)-1 κ ² N,N';3 κ ² N,N'-trizinc(II) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* – 2007. – V. 63. – N. 12. – P. m2940–m2940.
351. Hökelek, T., Özbek, E., Sertçelik, M., Şahin Yenice, Ç., Necefoğlu, H. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of hexakis(μ -benzoato- κ 2 O: O')bis(pyridine-3-carbonitrile- κ N 1)trizinc(II) // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* – 2017. – V. 73. – N. 12. – P. 1966–1970.
352. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 24. – P. 8617–8636.
353. Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J., Yang, W.

Revealing noncovalent interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 18. – P. 6498–6506.

354. Contreras-García, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J. P., Beratan, D. N., Yang, W. NCIPLOT: A program for plotting noncovalent interaction regions // *J. Chem. Theory Comput.* – 2011. – V. 7. – N. 3. – P. 625–632.

355. Xu, C., Li, L., Wang, Y., Guo, Q., Wang, X., Hou, H., Fan, Y. Three-dimensional Cd(II) coordination polymers based on semirigid bis(methylbenzimidazole) and aromatic polycarboxylates: Syntheses, topological structures and photoluminescent properties // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 10. – P. 4667–4675.

356. Wang, Y., Odoko, M., Okabe, N. Tetrakis(2,2'-bipyridine- κ 2N,N') -tetrakis(μ -salicylato- κ 3O,O':O'') -quadro-tetrazinc(II) decahydrate // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 2004. – V. 60. – N. 10. – P. m479–m481.

357. Klug, H. P., Alexander, L. E., Sumner, G. G., IUCr. The crystal structure of zinc salicylate dihydrate // *urn:issn:0365-110X.* – 1958. – V. 11. – N. 1. – P. 41–46.

358. Lin, K. H., Zhang, F. F., Yu, Z. Y., Min, S. Bis[4-(dimethyl-amino)pyridine-N]bis-(salicylato-O)zinc(II) // *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* – 2007. – V. 63. – N. 7. – P. m1930–m1930.

359. Olczak-Kobza, M., Czyrkowski, R., Karolak-Wojciechowska, J. Zinc(II)di(o-hydroxybenzoate) complexes with imidazole and its derivatives. Synthesis, thermal characterization and molecular structures // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2003. – V. 74. – N. 3. – P. 895–904.

360. Valach, F., Grobelny, R., Glowiak, T., Mrozinski, J., LUKEŠ, V., Blahova, Z. Structural study of semi-coordination in a seven-coordinate copper(II) complex: distortion isomerism of [Cu(CH₃COO)₂(4-aminopyridine)₂(H₂O)] // *J. Coord. Chem.* – 2010. – V. 63. – N. 10. – P. 1645–1651.

361. Zeleňák, V., Císařová, I., Llewellyn, P. Diversity of carboxylate coordination in two novel zinc(II) cinnamate complexes // *Inorg. Chem. Commun.* – 2007. – V. 10. – N. 1. – P. 27–32.

362. Martínez-Vargas, S., Dorazco-González, A., Hernández-Ortega, S., Toscano, R. A., Barquera-Lozada, J. E., Valdés-Martínez, J. Interaction between aromatic rings as organizing tools and semi-coordination in Cu(II) compounds // *CrystEngComm.* – 2017. – V. 19. – N. 31. – P. 4595–4604.

363. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 9–18.

364. Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta Crystallogr. Sect. D*

Biol. Crystallogr. – 2009. – V. 65. – N. 2. – P. 148–155.

365. Bondarenko, M. A., Novikov, A. S., Adonin, S. A. Mononuclear Zn(II) 3,5-Diiodosalicylate Complex with 3-Chloropyridine: Synthesis and Features of Non-Covalent Interactions in the Solid State // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. – V. 66. – N. 6. – P. 814–819.

366. Bondarenko, M. A., Novikov, A. S., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Heteroleptic Zn(II)–Pentaiodobenzoate Complexes: Structures and Features of Halogen–Halogen Non-Covalent Interactions in Solid State // Inorganics. – 2022. – V. 10. – N. 10. – P. 151.

367. Takezawa, H., Murase, T., Resnati, G., Metrangolo, P., Fujita, M. Halogen-Bond-Assisted Guest Inclusion in a Synthetic Cavity // Angew. Chemie Int. Ed. – 2015. – V. 54. – N. 29. – P. 8411–8414.

368. Decato, D. A., Riel, A. M. S., Berryman, O. B. Anion Influence on the Packing of 1,3-Bis(4-Ethynyl-3-Iodopyridinium)-Benzene Halogen Bond Receptors // Cryst. 2019, Vol. 9, Page 522. – 2019. – V. 9. – N. 10. – P. 522.

369. Amendola, V., Bergamaschi, G., Boiocchi, M., Fusco, N., La Rocca, M. V., Linati, L., Lo Presti, E., Mella, M., Metrangolo, P., Miljkovic, A. Novel hydrogen- and halogen-bonding anion receptors based on 3-iodopyridinium units // RSC Adv. – 2016. – V. 6. – N. 72. – P. 67540–67549.

370. Chandran, S. K., Thakuria, R., Nangia, A. Silver(I) complexes of N-4-halophenyl-N'-4-pyridyl ureas. Isostructurality, urea···nitrate hydrogen bonding, and Ag···halogen interaction // CrystEngComm. – 2008. – V. 10. – N. 12. – P. 1891–1898.

371. Zisti, F., Tehrani, A. A., Alizadeh, R., Abbasi, H., Morsali, A., Eichhorn, S. H. Synthesis and structural characterization of three nano-structured Ag(I) coordination polymers; Syntheses, characterization and X-ray crystal structural analysis // J. Solid State Chem. – 2019. – V. 271. – P. 29–39.

372. Powell, J., Horvath, M. J., Lough, A. Silver–iodocarbon complexes: crystal structures of eight compounds obtained from the reactions of AgPF₆ or AgNO₃ with CH₂I₂, I(CH₂)₃I and simple aryl iodides // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. – 1996. – N. 8. – P. 1669–1677.

Приложение

Таблица П1. Длины связей - l (Å), значение плотности всех электронов – $\rho(\mathbf{r})$, Лапласиан электронной плотности – $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и соответствующие собственные значения λ_2 , плотность энергии – H_b , потенциальная плотность энергии – $V(\mathbf{r})$, и кинетическая энергия Лагранжа – $G(\mathbf{r})$ и предполагаемая сила этих взаимодействий E_{int} (ккал/моль)

	l и тип контактов*	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	λ_2	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	E_{int}^a	E_{int}^b
A2	3.723 (тип I)	0.010	0.037	-0.010	0.001	-0.007	0.008	3.0	3.4
	4.032 (тип II)	0.006	0.023	-0.006	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7
A4	3.544 (тип I)	0.013	0.044	-0.013	0.001	-0.009	0.010	3.8	4.2
	3.933 (тип I)	0.007	0.027	-0.07	0.001	-0.004	0.005	1.7	2.1
A9	3.701 (тип I)	0.011	0.038	-0.011	0.001	-0.007	0.008	3.0	3.4
E1	3.159 (тип II)	0.012	0.045	-0.012	0.002	-0.008	0.010	3.4	4.2
E3	3.362 (тип II)	0.008	0.032	-0.008	0.001	-0.005	0.007	2.1	2.9
E5	3.849 (тип II)	0.008	0.031	-0.008	0.001	-0.005	0.006	2.1	2.5
	3.807 (тип I)	0.009	0.033	-0.009	0.001	-0.006	0.007	2.6	2.9
O1	2-I...4-I 3.812 (тип II)	0.009	0.032	-0.009	0.001	-0.006	0.007	2.6	2.9
	2-I...4-I 3.912 (тип II)	0.007	0.028	-0.007	0.001	-0.004	0.006	1.7	2.5
	4-I...O ₁ 3.044 (тип II)	0.014	0.056	-0.014	0.002	-0.011	0.012	4.7	5.0
	3-I...O ₂ 2.972 (тип II)	0.018	0.066	-0.018	0.001	-0.014	0.015	6.0	6.3
O2	I...I 3.681 (тип I)	0.012	0.041	-0.012	0.001	-0.008	0.009	3.4	3.8
	3-I...O 2.963 (тип II)	0.018	0.065	-0.018	0.001	-0.014	0.015	6.0	6.3
	3-I...O 2.996 (тип II)	0.016	0.061	-0.016	0.002	-0.012	0.014	5.1	5.9
O3	I...O 3.503 (тип I)	0.007	0.027	-0.007	0.001	-0.004	0.005	1.7	2.1
B1	I...I 4.020	0.006	0.025	-0.006	0.001	-0.004	0.005	1.7	/
B2	I...I 3.787	0.008	0.032	-0.008	0.002	-0.005	0.007	2.1	/
B3	I...I 4.189	0.004	0.018	-0.004	0.001	-0.002	0.003	0.9	/

Таблица III (продолжение)

	<i>l</i> и тип контактов*	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	λ_2	H_b	$V(\mathbf{r})$	$G(\mathbf{r})$	E_{int}^a	E_{int}^b
B6	I...O 3.648	0.004	0.019	-0.004	0.001	-0.002	0.003	0.9	
C1	I...O 3.306 (тип II)	0.010	0.038	-0.010	0.002	-0.006	0.008	2.6	3.4
C3	I...O 3.317	0.009	0.035	-0.010	0.002	-0.006	0.007	2.6	2.9
	I...O 3.451	0.006	0.029	-0.007	0.002	-0.004	0.006	1.7	2.5
	Zn...O 2.850	Соответствующая критическая точка связи (3, -1) отсутствует							
	Zn...O 2.860	Соответствующая критическая точка связи (3, -1) отсутствует							
C5	I...O 3.163 (тип II)	0.011	0.048	-0.013	0.002	-0.008	0.010	3.4	4.2
	I...O 3.525	0.005	0.023	-0.006	0.001	-0.003	0.004	1.3	1.7
	Br...O 3.252	0.007	0.026	-0.008	0.001	-0.004	0.005	1.5	1.8
	Br...O 3.520	0.005	0.017	-0.005	0.001	-0.003	0.004	1.1	1.4
	Zn...O 2.597	Соответствующая критическая точка связи (3, -1) отсутствует							
	Zn...O 2.882	Соответствующая критическая точка связи (3, -1) отсутствует							
C6	I...Cl 3.636 (тип II)	0.008	0.028		0.001	-0.004	0.006	1.7	2.5
	I...O 3.155	0.011	0.048		0.002	-0.008	0.010	3.4	4.2
	I...O 3.474	0.006	0.025		0.001	-0.003	0.005	1.3	2.1
D1	I...I 3.908	0.007	0.029	-0.007	0.002	-0.004	0.006	1.7	
	I...I 3.829	0.009	0.033	-0.009	0.001	-0.006	0.007	2.6	
	I...O 3.321	0.008	0.035	-0.008	0.002	-0.005	0.007	2.1	
	I...O 3.045	0.015	0.054	-0.015	0.001	-0.011	0.012	4.7	
D2	I...O 3.181	0.011	0.047	-0.011	0.002	-0.008	0.010	3.4	
	I...O 3.129	0.012	0.047	-0.012	0.001	-0.009	0.010	3.8	
	I...O 3.079	0.014	0.053	-0.014	0.002	-0.010	0.012	4.3	
	I...O 2.997	0.017	0.060	-0.017	0.002	-0.012	0.014	5.1	

* В литературе обычно обсуждаются два типа коротких контактов с участием атомов галогенов. Считается, что тип I зависит от эффектов кристаллической упаковки, тогда как тип II обусловлен классической галогенной связью (атом галогена с углом 90° обеспечивает свою

неподелённую пару для взаимодействия, а другой — свою σ -дырку) [29]. Радиусы Ван-дер-Ваальса для атомов иода и кислорода по Бонди составляют 1.98 и 1.52 Å соответственно [265].

^a $E_{\text{int}} = 0.68(-V(\mathbf{r}))$ (эта эмпирическая корреляция между энергией взаимодействия и плотностью потенциальной энергии электронов в критических точках связи (3, -1) была специально разработана для нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [253].

^b $E_{\text{int}} = 0.67G(\mathbf{r})$ (эта эмпирическая корреляция между энергией взаимодействия и плотностью кинетической энергии электронов в критических точках связи (3, -1) была разработана специально для нековалентных взаимодействий с участием атомов иода) [253].

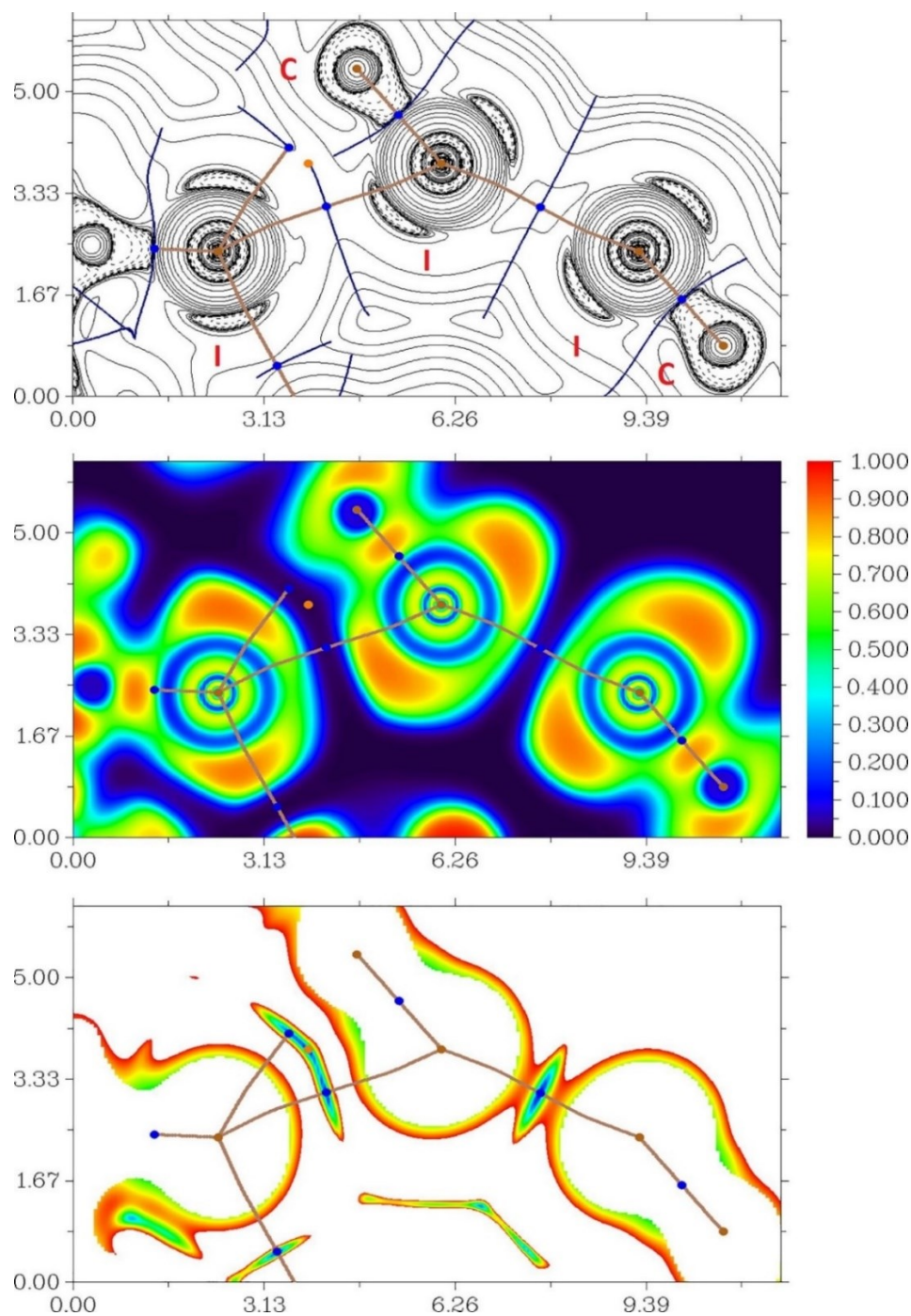


Рис. П2. Контурная линейная диаграмма лапласиана распределения электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, пути связи и выбранные поверхности с нулевым потоком (вверху), визуализация функции локализации электронов (ELF, в центре) и анализ приведенного градиента плотности (RDG, внизу) для межмолекулярные взаимодействия I...I в рентгеновской структуре A4 (контакты типа I и типа II). Критические точки связи (3, -1) показаны синим цветом, ядерные критические точки (3, -3) – бледно-коричневым, кольцевые критические точки (3, +1) – оранжевым, пути связи показаны бледно-коричневыми линиями, единицы длины – Å, а цветовая шкала для карт ELF и RDG представлена в а.е.

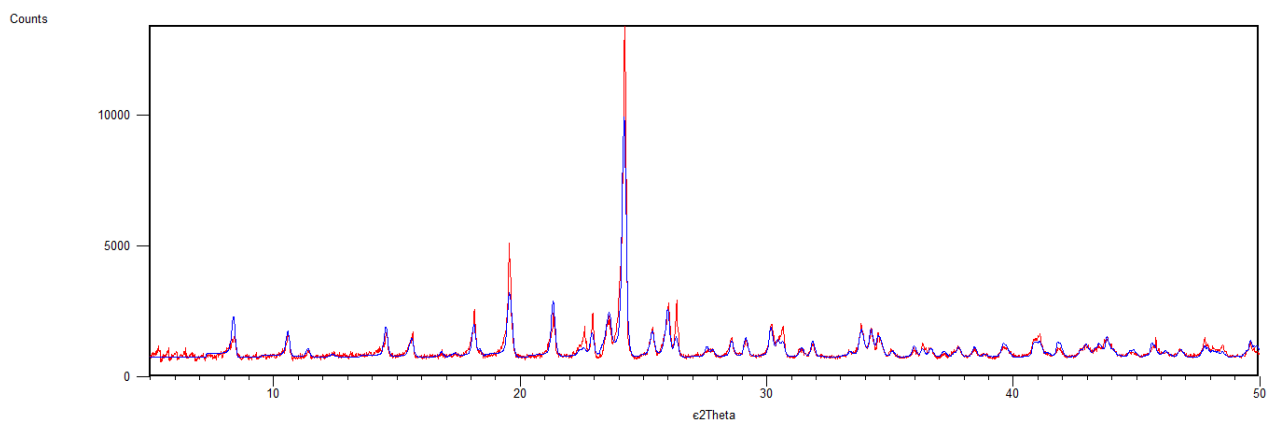


Рис. П3. Порошковая дифрактограмма комплекса **Е6**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

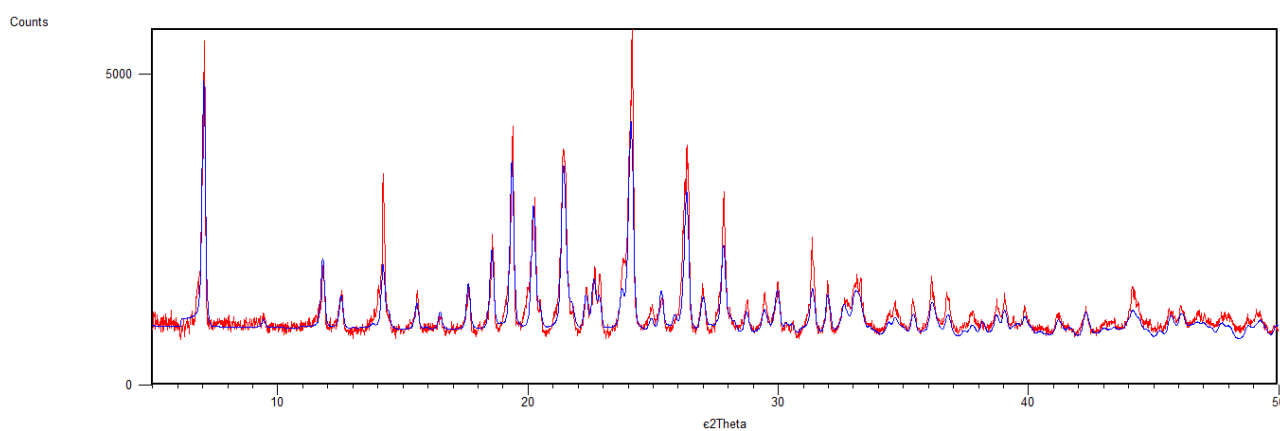


Рис. П4. Порошковая дифрактограмма комплекса **Е8**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

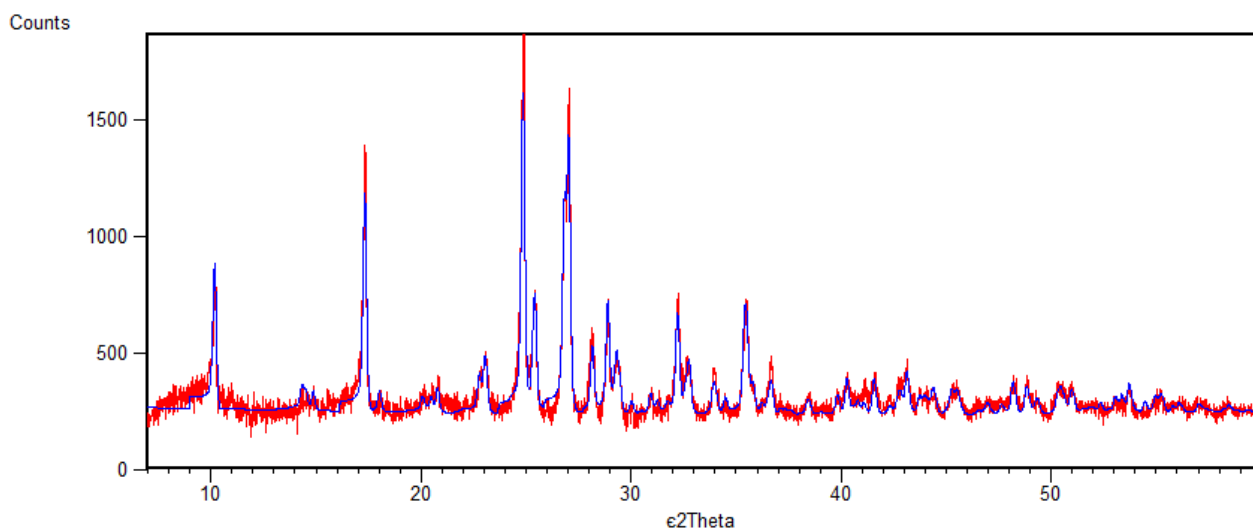


Рис. П5. Порошковая дифрактограмма комплекса **Е10**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

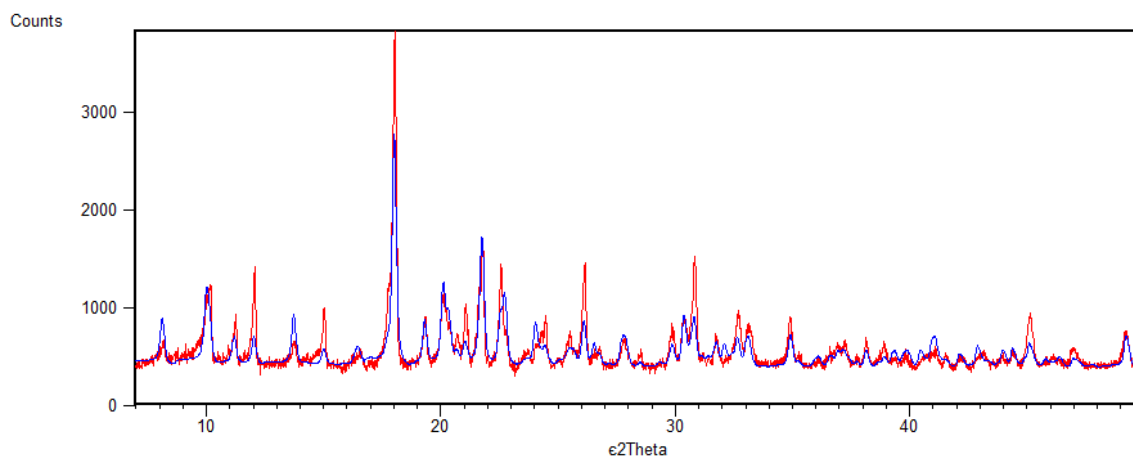


Рис. П6. Порошковая дифрактограмма комплекса **E12**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

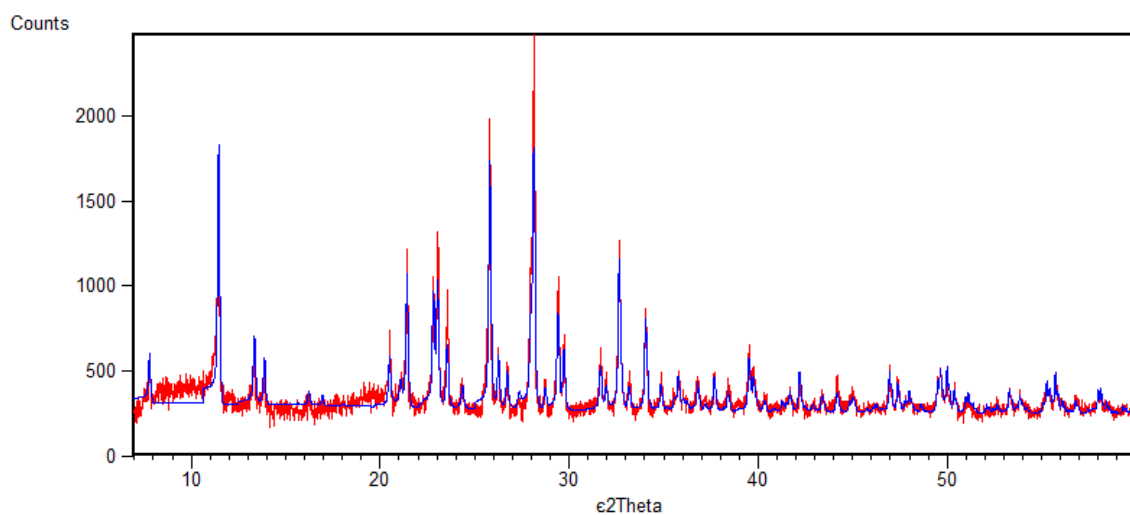


Рис. П7. Порошковая дифрактограмма комплекса **E17**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

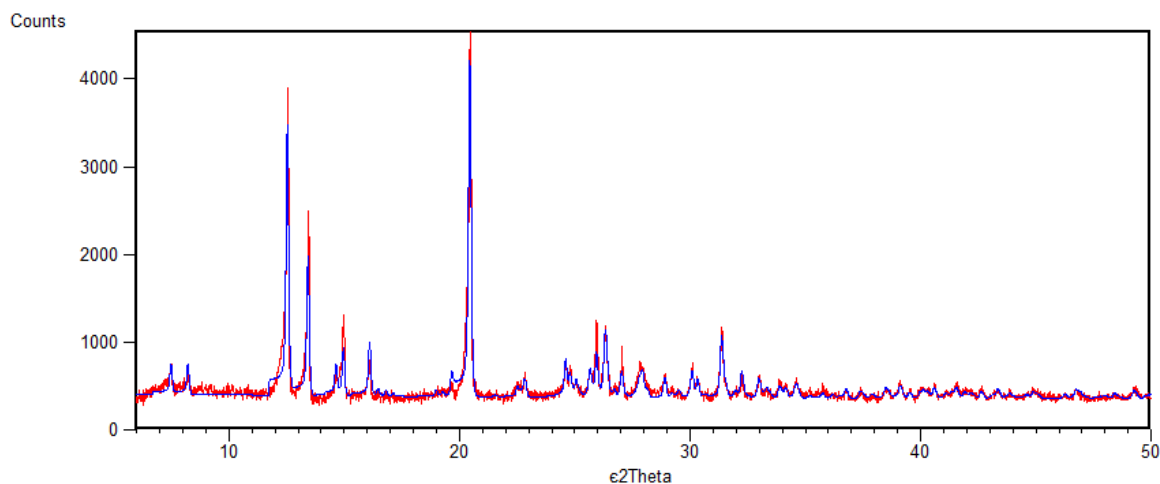


Рис. П8. Порошковая дифрактограмма комплекса **E18**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

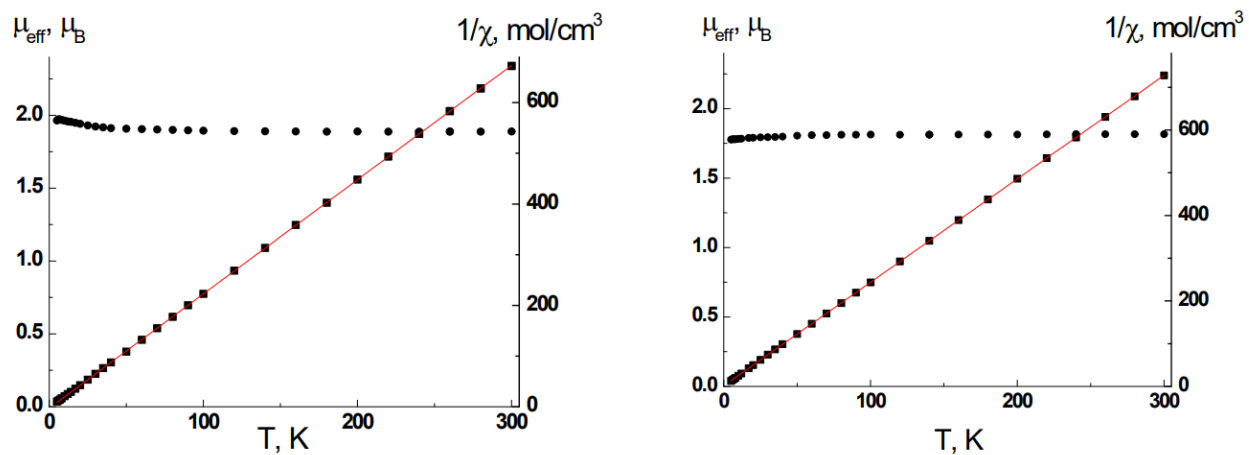


Рис. П9. Температурные зависимости μ_{eff} (●) и $1/\chi$ (■) для комплексов **E6** (слева) и **E8** (справа).
Сплошные линии - теоретические кривые.

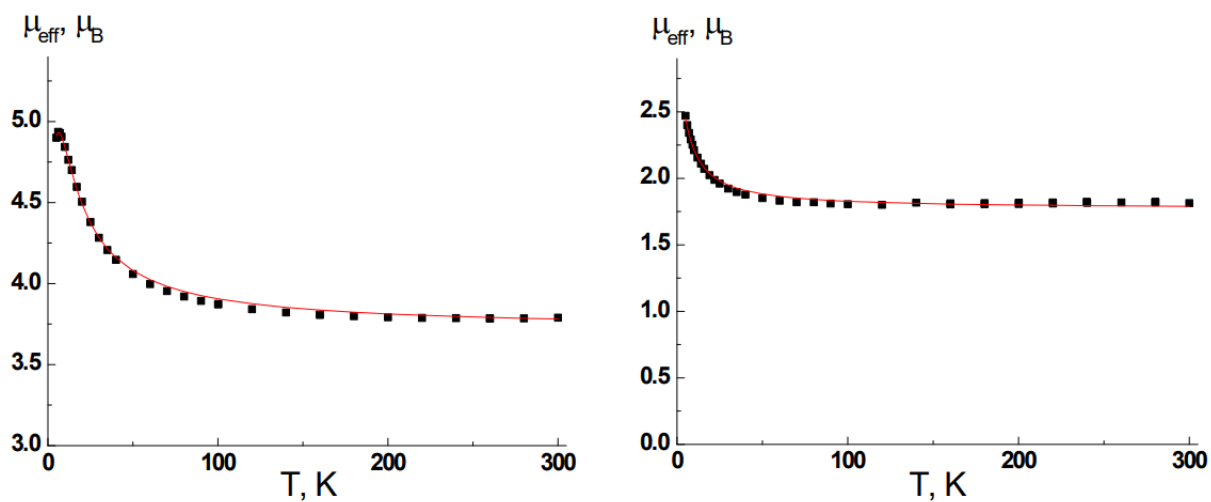


Рис. П10. Температурные зависимости μ_{eff} для комплексов **E17** (слева) и **E10** (справа).
Сплошные линии - теоретические кривые.

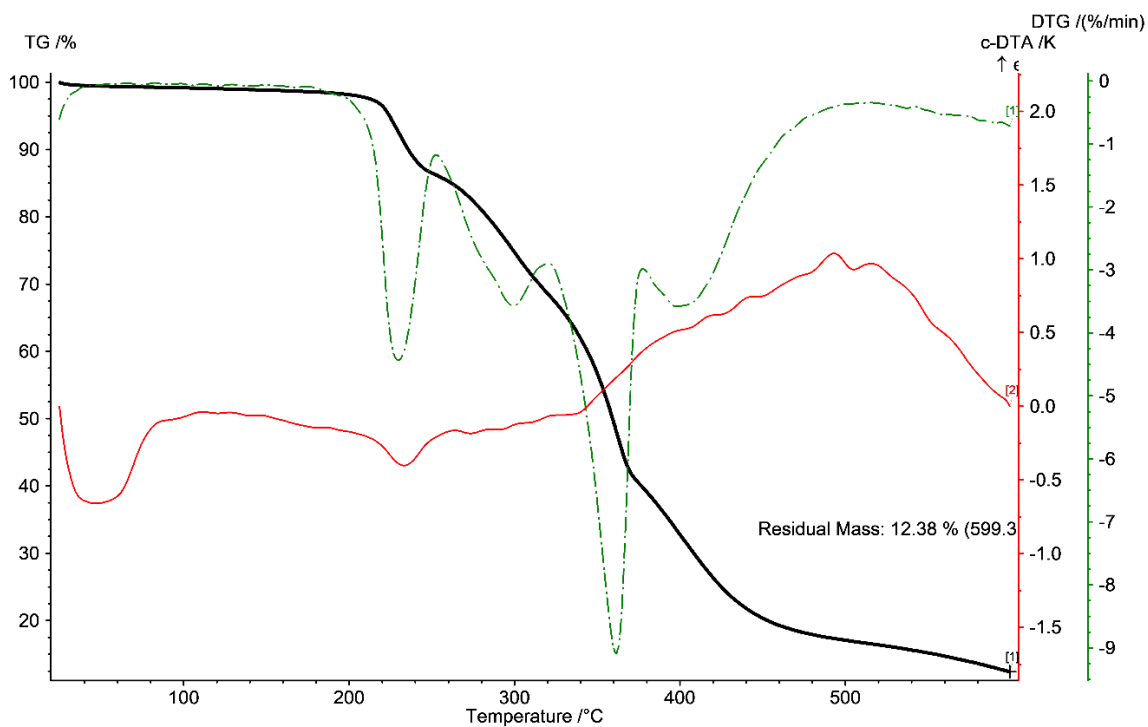


Рис. П11. TG, DTA и DSC кривые для комплекса **O1**.

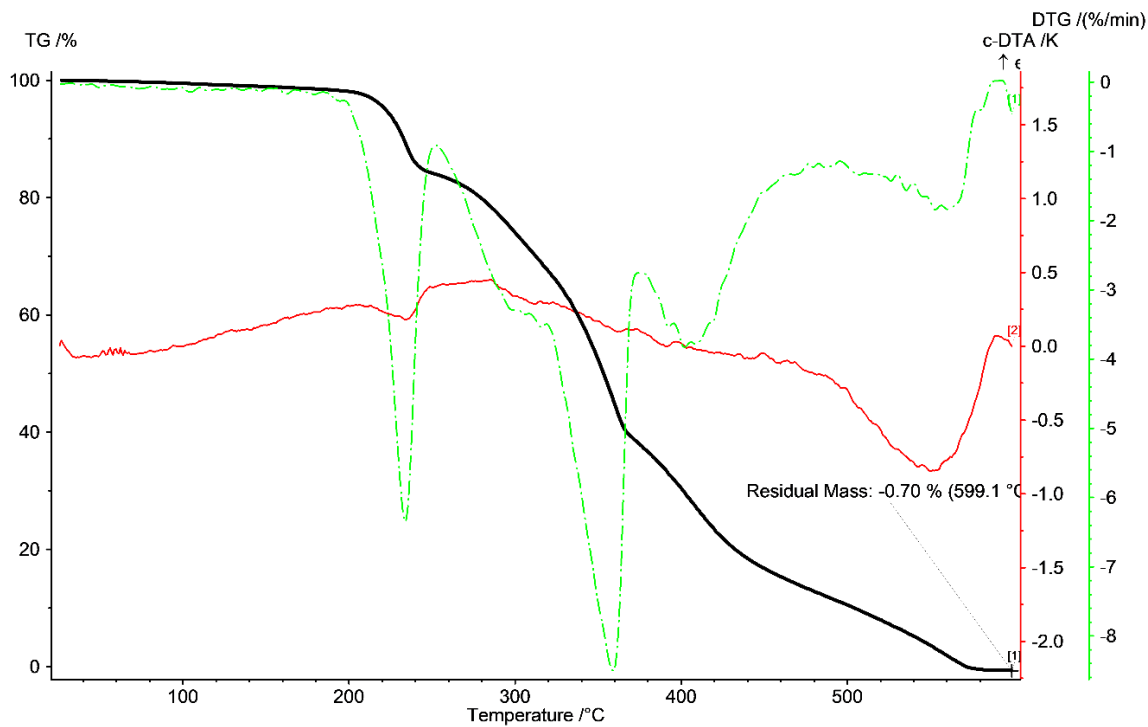


Рис. П12. TG, DTA и DSC кривые для комплекса **O2**.

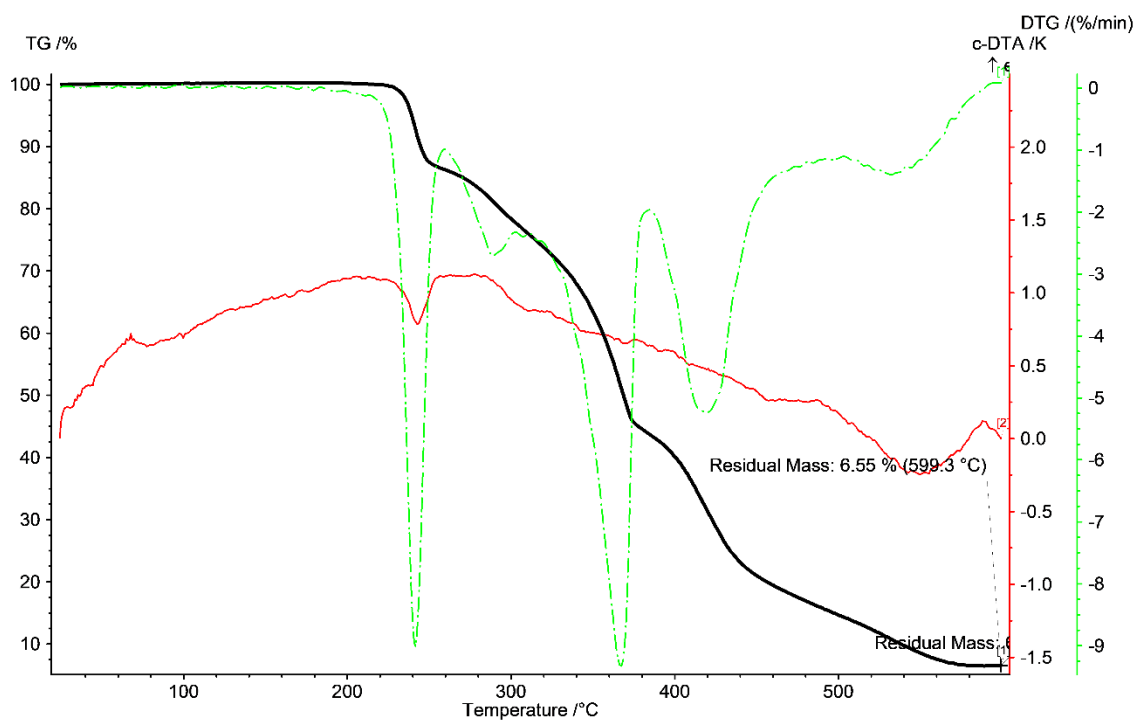


Рис. П13. TG, DTA и DSC кривые для комплекса **O3**.

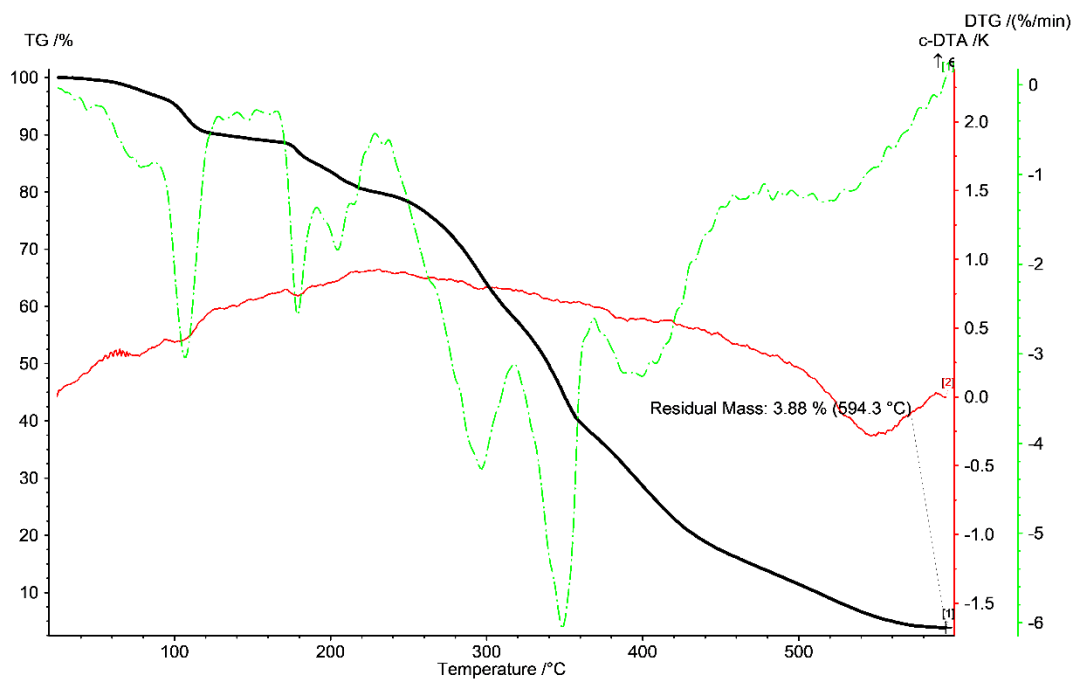


Рис. П14. TG, DTA и DSC кривые для комплекса **O4**.

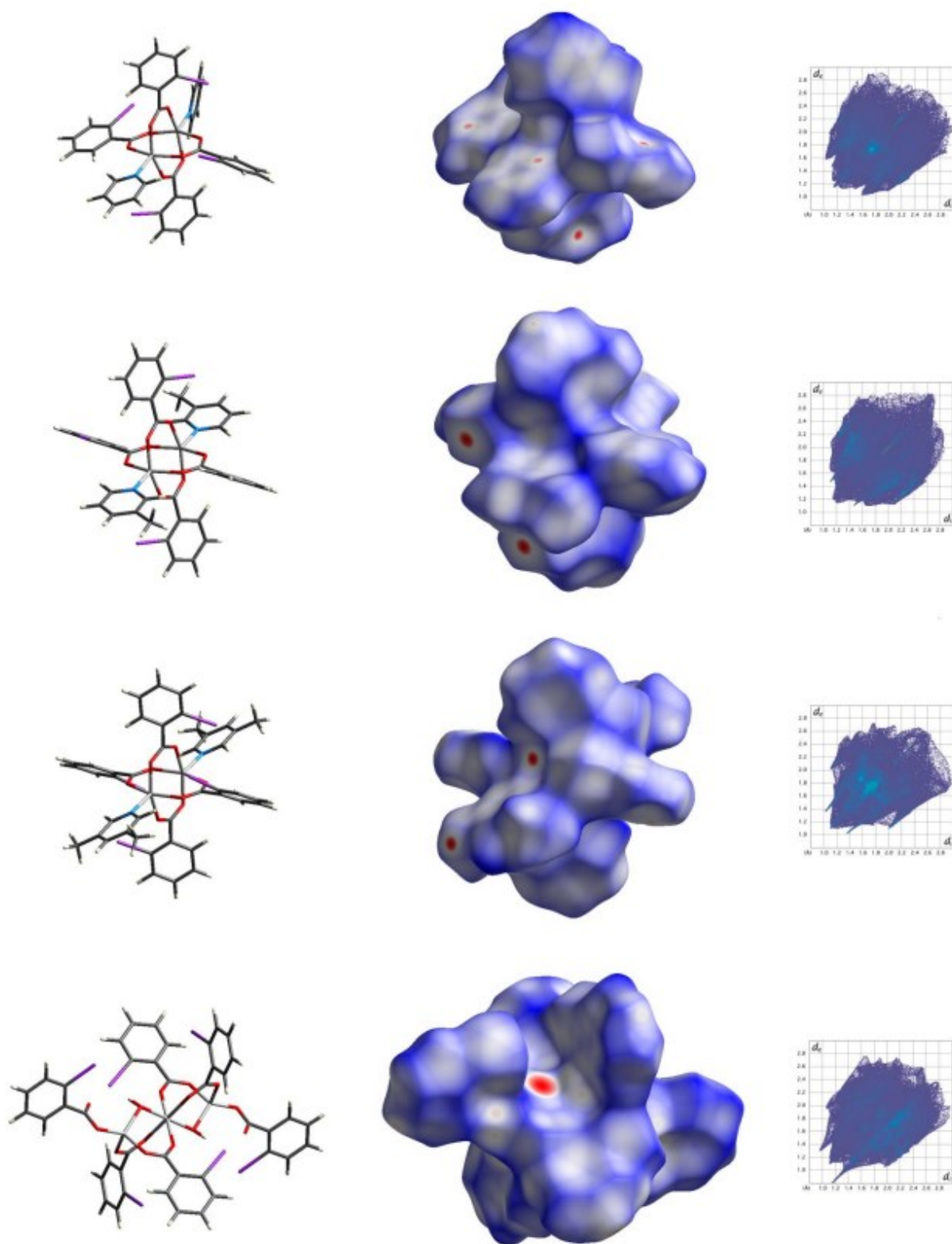


Рис. П15. Визуализация поверхностей Хиршфельда для **B1**, **B2**, **B3**, **B6** (сверху вниз) и соответствующие графики их отпечатков пальцев.

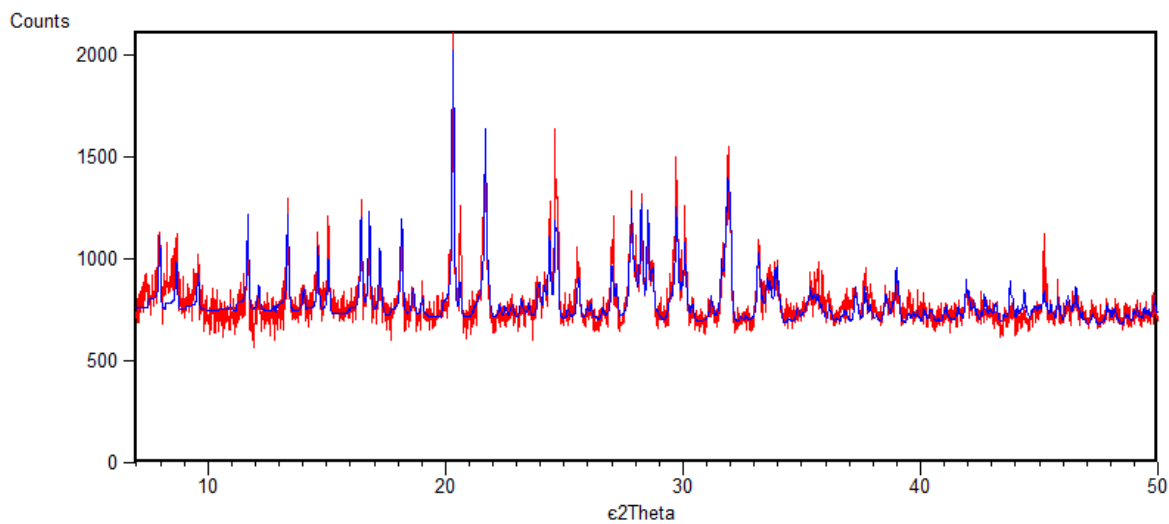


Рис. П16. Порошковая дифрактограмма комплекса **V1**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

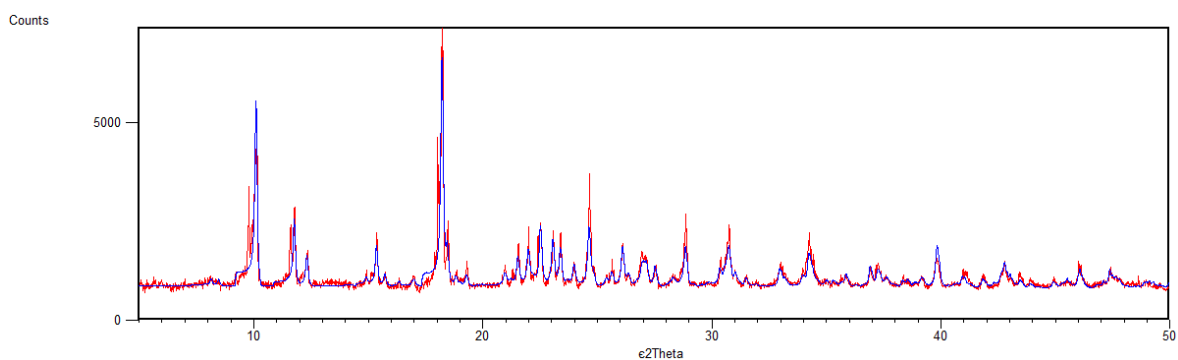


Рис. П17. Порошковая дифрактограмма комплекса **V2**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

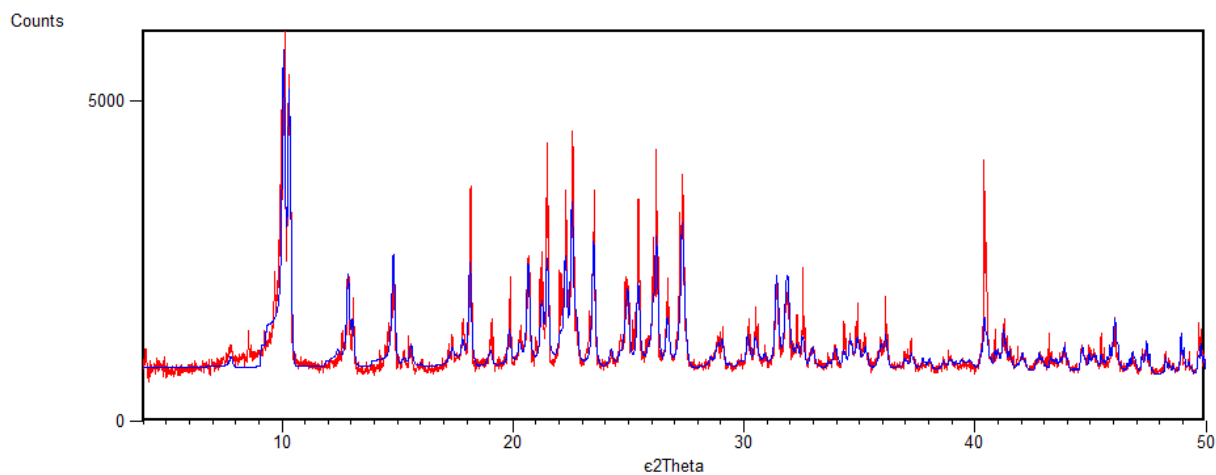


Рис. П18. Порошковая дифрактограмма комплекса **V3**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.

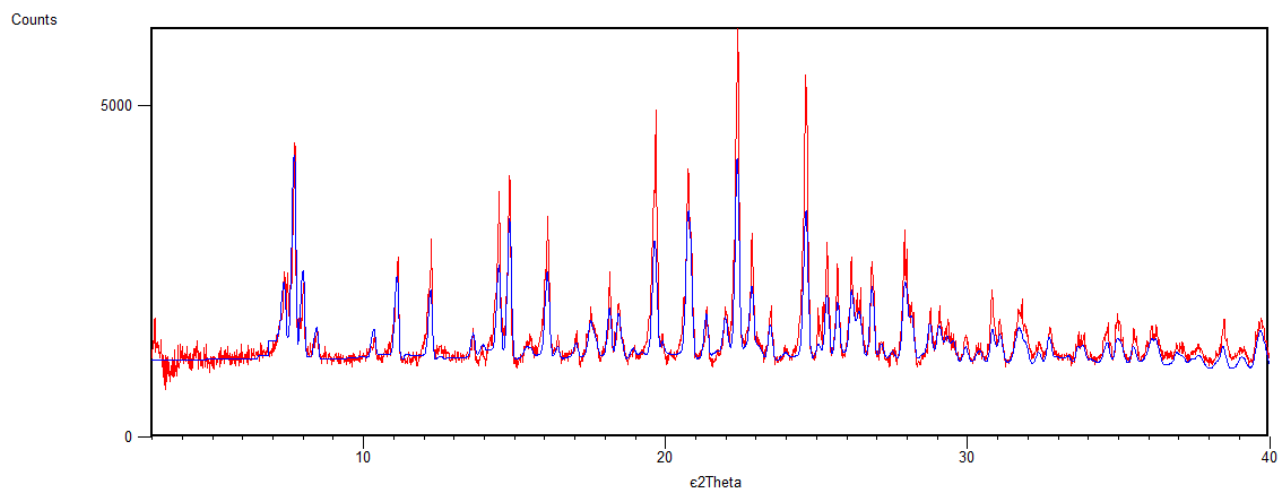


Рис. П19. Порошковая дифрактограмма комплекса **В6**: синий- рассчитанные из монокристалльных данных, красный- полученные экспериментально.