

УДК 548.73:546.650:547.442

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(Ln = Yb, n = 2, Ln = Er, n = 6)****Т.С. Сухих¹, Д.А. Баширов^{1,2}, Н.В. Куратьева^{1,2}, А.И. Смоленцев^{1,2}, С.Н. Конченко^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия²Новосибирский государственный университет, Россия

E-mail: snkonch.niic.nsc.ru

Статья поступила 29 марта 2014 г.

Установлена структура пятиядерных комплексов $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (dbm = дибензоилметанат). Соединения кристаллизуются в разных пространственных группах $P4/n$ и $P2_1/n$ соответственно. Комплекс иттербия изотипен описанным ранее $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ (Ln = Er, Yb). Структурный тип полученного в данной работе комплекса эрбия не имеет аналогов среди подобных пятиядерных дибензоилметанатных комплексов. В структурах полученных комплексов наблюдаются разные типы полостей, заполненных молекулами CH_2Cl_2 .

Ключевые слова: полиядерные комплексы лантаноидов, дибензоилметанат, кристаллическая структура.

В последние годы активно изучается химия комплексов лантаноидов, интерес к которым обусловлен в первую очередь их магнитными и люминесцентными свойствами [1—3]. Большое внимание уделяется полиядерным соединениям с производными β -дикетонатов. Ранее были описаны методики получения моно-, четырех-, пяти-, девяти- и двенадцатиядерных гомо- и гетеролигандных β -дикетонатных комплексов лантаноидов [4—12].

В частности, ранее из гидратов хлоридов лантаноидов в две стадии были получены комплексы состава $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln = Yb, Er; dbm = дибензоилметанат), которые были структурно охарактеризованы как сольваты с толуолом $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ [7]. Данная работа посвящена изучению строения новых кристаллических фаз этих комплексов: $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1**) и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2**). Для синтеза **1** и **2** модифицировали методику, описанную ранее для $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, а кристаллические образцы были получены из смеси CH_2Cl_2 -гексан [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментов использовались коммерчески доступные реагенты и растворители марки ХЧ или выше.

Синтез $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln = Yb, Er). К смеси твердых $\text{H}(\text{dbm})$ (0,945 ммоль) и BuOK (1,399 ммоль) приливали 6 мл MeOH. К полученному раствору $\text{K}(\text{dbm})$ добавляли раствор $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,477 ммоль) в 6 мл MeOH. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем растворитель удаляли в вакууме, а твердый остаток проэкстрагировали 10 мл CH_2Cl_2 . На полученный раствор было наслоено 20 мл *n*-гексана. Образовавшиеся после полного смешения слоев кристаллы комплекса были отделены от маточного раствора, упарива-

Кристаллографические данные, параметры сбора данных и результаты уточнения структур комплексов **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	C ₁₅₂ H ₁₁₉ Cl ₄ O ₂₅ Yb ₅	C ₁₅₆ H ₁₂₇ Cl ₁₂ Er ₅ O ₂₅
Молекулярный вес	3352,47	3663,28
Температура, К	150(2)	150(2)
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	19,2954(4), 19,2954(4), 18,3725(4)	25,3339(11), 21,2078(10), 29,0721(14)
β, град.		107,533(2)
<i>V</i> , Å ³	6840,3(2)	14894,1(12)
<i>Z</i>	2	4
<i>d</i> _{выч.} , г см ⁻³	1,628	1,634
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	3,533	3,089
<i>F</i> (000)	3298	7228
Размер кристалла, мм	0,21×0,16×0,08	0,60×0,50×0,30
Диапазон сбора данных по θ, град.	1,49—25,67	1,28—25,68
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -35 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Число измер. / независ. рефлексов	41541 / 6498 (<i>R</i> _{int} = 0,0421)	75658 / 28100 (<i>R</i> _{int} = 0,0438)
Число наблюдаемых рефлексов с [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4796	19923
Полнота сбора данных до 2θ = 50°, %	99,8	99,4
Макс. и мин. пропускания	0,7653 и 0,5241	0,4594 и 0,2602
Число уточняемых параметров	255	1798
<i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0488, <i>wR</i> ₂ = 0,1295	<i>R</i> ₁ = 0,0828, <i>wR</i> ₂ = 0,2076
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> ₁ = 0,0671, <i>wR</i> ₂ = 0,1405	<i>R</i> ₁ = 0,1297, <i>wR</i> ₂ = 0,2358
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> ²	1,136	1,113
Макс. и мин. остаточной эл. плотности, е/Å ⁻³	3,846 и -1,207	5,310 и -3,678

ние которого до объема 15 мл позволяет получить дополнительную порцию кристаллов. Суммарный выход — 80 %. Ln = Yb — найдено (%): C 55,9, H 3,7; вычислено для C₁₅₁H₁₁₇Cl₂O₂₅Yb₅ (%): C 55,5, H 3,6. Ln = Er — найдено (%): C 57,3, H 3,9; вычислено для C₁₅₀H₁₁₅Er₅O₂₅ (%): C 57,1, H 3,7.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) комплексов **1** и **2** проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex DUO, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с использованием молибденового излучения (λ = 0,71073 Å) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ- и ω-сканирования узких (0,5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [13]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [14]. Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения приведены в таблице. Атомы водорода лигандов dbm⁻ локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Атомы водорода групп OH⁻ не локализованы. Данные РСА депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами CCDC 996867 и 996868 и могут быть получены у авторов или по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс **1** кристаллизуется в тетрагональной сингонии ($P4/n$, $Z = 2$) и является изотипным комплексам $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}$, Yb), описанным ранее [7]. Его отличие состоит в том, что сольватными являются молекулы хлористого метилена, а не толуола, что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки на 5,5 %. Параметры $a(b)$ уменьшаются незначительно (1 %), а основное изменение объема происходит за счет уменьшения параметра c . Данный структурный тип также характерен для аналогичных пятиядерных комплексов с другими лантаноидами как с сольватными молекулами, так и без них [3, 7, 15].

Комплекс **2** имеет более низкую симметрию и кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, $Z = 4$. На данный момент в литературе не описано каких-либо изоструктурных ему соединений состава $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot n(\text{solv})$. В независимой части элементарной ячейки комплекса **2** содержится 7 молекул хлористого метилена, из которых 2 молекулы занимают наполовину заселенные позиции. Учитывая низкую температуру кипения хлористого метилена, можно предположить, что в процессе отбора монокристалла произошла частичная потеря сольватных молекул. На это указывает разрушение кристаллов вне маточного раствора в течение 1—2 мин. Таким образом, теоретически возможна полная заселенность всех позиций молекулами растворителя, что дает 7 сольватных молекул на формульную единицу.

Несмотря на различия в симметрии и метрике элементарных ячеек соединений **1** и **2**, строение молекул металлокомплексов отличается незначительно. Они образованы пятью катионами Ln^{III} , расположенными в вершинах квадратной пирамиды. Над треугольными гранями пирамиды располагаются четыре $\mu_3\text{-OH}^-$ лиганда, а один $\mu_4\text{-OH}^-$ лиганд расположен над основанием пирамиды (рис. 1). Катионы лантаноидов координируют 10 лигандов dbm^- двумя способами. Шесть лигандов являются хелатными, а четыре — хелатно-мостиковыми. Таким образом, атомы лантаноидов находятся в квадратно-антипризматическом окружении восьми атомов кислорода (рис. 2). Стоит отметить, что в комплексе **1** лиганды dbm^- , координированные к апиальному атому Yb , равновероятно разупорядочены по двум позициям, что наблюдается также в изотипных комплексах $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}$, Yb , Nd) [7]. Кроме того, одно из фенильных колец хелатно-мостиковых лигандов dbm^- разупорядочено по двум позициям, что связано с поворотным искажением лиганда. В структуре **2** разупорядочения лигандов dbm^- не наблюдается.

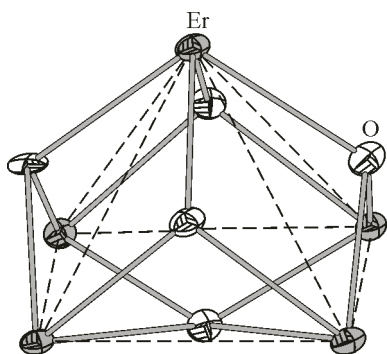


Рис. 1 (слева). Строение фрагмента $\{\text{Er}_5(\text{OH})_5\}$ в комплексе **2**. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды приведены с вероятностью 30 %

Рис. 2 (справа). Строение молекулы $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ в структуре **2**. Эллипсоиды приведены с вероятностью 30 %. Атомы водорода и молекулы CH_2Cl_2 не показаны

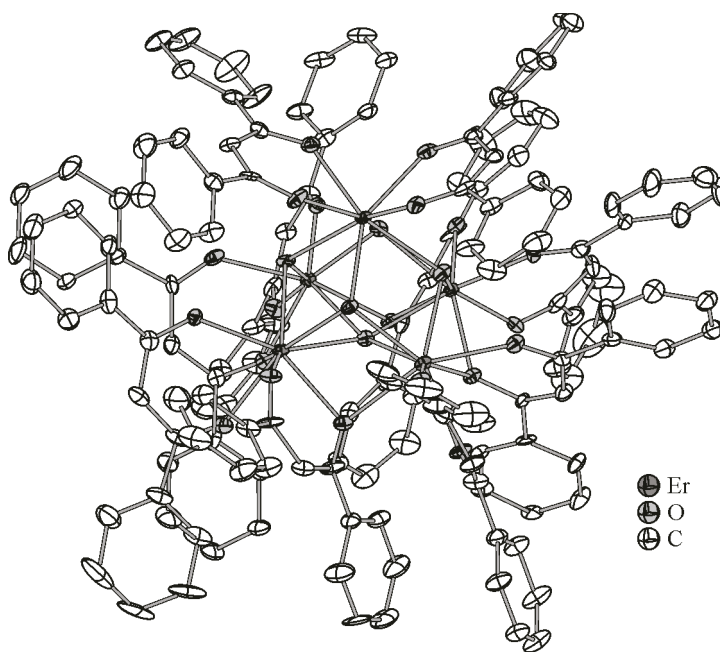
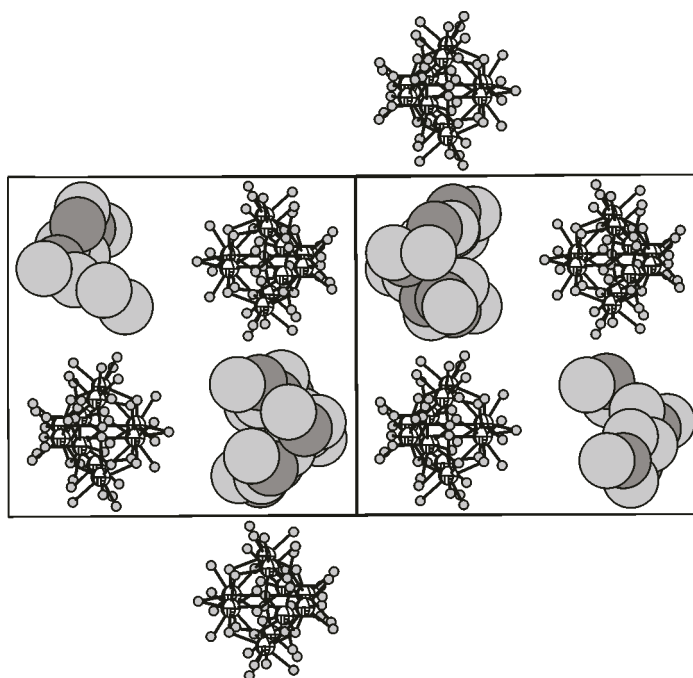


Рис. 3. Фрагмент упаковки комплекса **2**, в котором показаны только полости канального типа



Расстояния $\text{Yb}\cdots\text{Yb}$ в **1** равны 3,7692(6) Å для атомов, находящихся на боковом ребре пирамиды, и 3,4833(4) Å для атомов, лежащих в ее основании. Соответствующие расстояния $\text{Er}\cdots\text{Er}$ в **2** равны в среднем 3,80 и 3,51 Å. Большее значение этих величин по сравнению с таковыми в комплексе **1** объясняется большим размером ионов эрбия. Данные расстояния, а также длины связей $\text{Ln}-\text{O}$ хорошо согласуются со значениями в соответствующих комплексах $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ [7].

Структуры **1** и **2** характеризуются стопочной упаковкой молекулярных комплексов, в которой вершины пирамидальных фрагментов $\{\text{M}_5(\text{OH})_5\}$ направлены в одну сторону. Такое расположение молекулярных комплексов приводит к образованию полостей двух типов (замкнутого и канального), заполненных молекулами растворителя. В структуре **1** имеются только полости замкнутого типа, а в структуре **2** — оба типа полостей (рис. 3). Этим объясняется большее количество молекул растворителя в соединении **2**. В структурах не наблюдается межмолекулярных взаимодействий за исключением ван-дер-ваальсовых.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-01088, 14-03-31268, 14-03-31466).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Artizzu F., Mercuri M.L., Serpe A. et al. // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – **255**, N 21-22. – P. 2514.
2. Lin P.-H., Burchell T.J., Ungur L. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – **48**, N 50. – P. 9489.
3. Gamer M.T., Lan Y., Roesky P.W. et al. // *Inorg. Chem.* – 2008. – **47**, N 15. – P. 6581.
4. Roesky P.W., Canseco-Melchor G., Zulus A. // *Chem. Commun.* – 2004. – N 6. – P. 738.
5. Lennartson A., Vestergren M., Håkansson M. // *Chem. Eur. J.* – 2005. – **11**, N 6. – P. 1757.
6. Mancilha F.S., Barloy L., Rodembusch F.S. et al. // *Dalton Trans.* – 2011. – **40**, N 40. – P. 10535.
7. Chen X.-Y., Yang X., Holliday B.J. // *Inorg. Chem.* – 2010. – **49**, N 6. – P. 2583.
8. Hauser C.P., Thielemann D.T., Adlung M. et al. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – **212**, N 3. – P. 286.
9. Baskar V., Roesky P.W. // *Dalton Trans.* – 2006. – N 5. – P. 676.
10. Andrews P.C., Beck T., Forsyth C.M. et al. // *Dalton Trans.* – 2007. – N 48. – P. 5651.
11. Petit S., Baril-Robert F., Pilet G. et al. // *Dalton Trans.* – 2009. – N 34. – P. 6809.
12. Andrews P.C., Brown D.H., Fraser B.H. et al. // *Dalton Trans.* – 2010. – **39**, N 46. – P. 11227.
13. Bruker AXS Inc. (2000–2012). APEX2 (Version 2.0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions. Madison, Wisconsin, USA
14. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
15. Andrews P.C., Beck T., Fraser B.H. et al. // *Polyhedron.* – 2009. – **28**, N 11. – P. 2123.