

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА СТРОЕНИЕ ГОМО- И СМЕШАННО-АНИОННЫХ БЕНЗОАТНЫХ
И ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Eu(III)
С МОЛЕКУЛАМИ ХИНОЛИНА И ФЕНАНТРИДИНА**

**М.А. Шмелев¹, А.Е. Болотько^{1,2}, А.С. Чистяков¹, Л.М. Ефромеев^{1,2},
Г.А. Разгоняева¹, А.А. Левина³, А.А. Сидоров¹, И.Л. Еременко¹**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: shmelevma@yandex.ru

²Факультет химии, НИУ Высшая школа экономики, Москва, Россия

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Статья поступила
04.07.2025

С доработки
13.08.2025

Принята к публикации
14.08.2025

Исследованы гомо- и смешанно-анионные комплексы Eu(III) с анионами бензойной (bz) и пентафторбензойной (pfb) кислот и молекулами хинолина (quin) или фенантридина (phtd) состава $(\text{Hphtd})_2[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_8]$ (**1**), $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ (**2**), $[\text{Eu}(\text{MeOH})(\text{pfb})_3]_n \cdot n(\text{quin})$ (**3**), $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6] \cdot 6(\text{quin}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (**4**) и $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bz})_3]_n \cdot 1.5n(\text{quin}) \cdot n(\text{MeCN})$ (**5**). Варьирование соотношения исходных реагентов, а также условий синтеза и кристаллизации позволило выявить влияние различных факторов на состав и строение новых соединений. Синтезированные комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и CHN-анализа. Детально изучена структура и кристаллические упаковки полученных комплексов. Основной вклад в стабилизацию кристаллических упаковок вносят $\pi \cdots \pi$, $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{F}$, $\text{C} \cdots \text{F} \cdots \pi$ взаимодействия.

DOI: 10.26902/JSC_id154027
EDN: DZJODU

Ключевые слова: европий, нековалентные взаимодействия, смешанно-анионные комплексы, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные комплексы лантанидов привлекают значительное внимание исследователей из-за их потенциального применения в различных научных, медицинских и технологических сферах, включая производство лазеров, материалов для биомедицинского анализа, оптоэлектроники и дисплеев [1–4]. Поиск подходов, позволяющих улучшать люминесцентные характеристики координационных соединений, является, несомненно, актуальной практической задачей [5–8]. Один из способов управления физико-химическими свойствами соединений – рациональный выбор лигандного окружения иона лантанида, которое определяет структуру координационного соединения, эффективность сенсibilизации иона лантанида и вероятность тушения люминесценции [9–11].

В наших недавних работах, на примере гомо- и смешанно-анионных соединений лантанидов и переходных металлов, показано, что одновременное совмещение фторированных и нефто-

рированных лигандов в составе комплексов позволяет управлять молекулярной и кристаллической структурой формирующихся соединений и их физико-химическими свойствами за счет структурообразующих эффектов нековалентных взаимодействий «арен-перфторарен» ($\pi \cdots \pi$, $C-F \cdots \pi$, $C-H \cdots F$ и другие типы нековалентных взаимодействий). На примере пентафторбензоатных комплексов Cd и $\{LnCd\}$ с молекулами 1,10-фенантролина показано, что структурообразующие эффекты нековалентных взаимодействий могут приводить к формированию полимерных структур при составах, типичных для молекулярных комплексов [12, 13]. В случае аналогичных соединений с двумя изомерами тетрафторбензойной кислоты установлено, что уменьшение числа фторных заместителей неблагоприятно для образования координационных полимеров, включающих стопочные чередующиеся фторированные и нефторированные ароматические фрагменты [14, 15]. Для комплексов с анионами 4-аллил-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты и 1,10-фенантролином показана возможность использования нековалентных взаимодействий для предорганизации в кристалле реакционноспособных функциональных групп [16]. Для смешанно-анионных бензоатно-пентафторбензоатных комплексов $\{Eu_2Zn_2\}$ и $\{Eu_2Cd_2\}$, а также пентафторбензоатно-фенилацетатных Eu^{3+} с молекулами 1,10-фенантролина выявлено, что введение в состав исследуемых соединений второго типа аниона приводит к усилению фотолюминесцентных свойств комплексов за счет изменения геометрии молекул, координационных полиэдров металлов и систем основных нековалентных взаимодействий по сравнению с соответствующими гомоанионными аналогами [17–19].

В исследованных нами ранее соединениях в качестве N-донорного лиганда мы, как правило, использовали 1,10-фенантролин, тогда как химия соединений лантанидов с анионами фторбензойных кислот и монодентатными производными пиридина практически не изучена. Хотя информация о строении подобных соединений необходима для более полного понимания структурообразующих эффектов нековалентных взаимодействий и установления новых взаимосвязей структура–свойство. Поэтому цель настоящей работы – изучение строения пентафторбензоатных и бензоатно-пентафторбензоатных соединений Eu^{3+} с молекулами фенантридина и хинолина. Для исследования особенностей строения комплексов с пентафторбензоатным анионом были получены аналогичные комплексы Eu^{3+} с анионами бензойной кислоты. Выбор фенантридина обусловлен тем, что он обладает аналогичной с молекулами 1,10-фенантролина протяженной ароматической системой, но является монодентатным лигандом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с помощью этанола (96 %), ацетонитрила (99 %), метанола (ХЧ), тетрагидрофурана (ХЧ). Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: бензойная кислота ($H(bz)$, 98 %), пентафторбензойная кислота ($H(pfb)$, 99 %, P&M Invest), хинолин ($quin$, 98 %), фенантридин ($phtd$, 95 %, Sigma-Aldrich). Соединения $[Eu_2(H_2O)_8(pfb)_6]$ [20] и $[Eu(H_2O)_4(bz)_3]$ [21] синтезировали по ранее описанным методикам.

ИК спектры соединений регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 (PerkinElmer) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот $4000-400\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе «EuroEA 3000» (EuroVector).

Синтез $(Hphtd)_2[Eu_2(H_2O)_2(pfb)_8]$ (1). Навеску $[Eu_2(H_2O)_8(pfb)_6]$ (0.100 г, 0.058 ммоль) растворяли в смеси 10 мл MeCN и 15 мл MeOH, затем добавляли $phtd$ (0.062 г, 0.348 ммоль) и пентафторбензойную кислоту (0.074 г, 0.348 ммоль) и перемешивали при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Раствор оставляли упариваться на воздухе при комнатной температуре. Через 30 сут были получены бесцветные кристаллы соединения 1. Выход соединения составил 0.037 г (27 % в расчете на $[Eu_2(H_2O)_8(pfb)_6]$). Найдено (%): C 41.3, H 1.1, N 1.0; для $C_{82}H_{24}F_{40}N_2O_{18}Eu_2$. Вычислено (%): C 41.2, H 1.0, N 1.2. ИК спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3497 сл., 3416 сл., 3379 сл., 3208 сл., 2162 сл., 1979 сл., 1665 сл., 1606 сл., 1571 ср., 1547 ср., 1496 сл., 1480 ср., 1377 ср., 1291 сл., 1157 сл., 1138 сл., 1099 сл., 943 ср., 835 сл., 805 сл. 772 ср., 702 сл., 639 сл., 618 сл., 566 сл.

Синтез $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ (2). Навески $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bz})_3]$ (0.038 г, 0.064 ммоль) и $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6]$ (0.055 г, 0.032 ммоль) растворяли в смеси 10 мл MeCN и 3 мл EtOH, затем добавляли phtd (0.068 г, 0.384 ммоль) и перемешивали при 60 °С в течение 20 мин. К полученному раствору добавляли 2 мл THF и оставляли упариваться на воздухе при комнатной температуре. Через двое суток были получены бесцветные кристаллы соединения **2**. Выход составил 0.018 г (30 % в расчете на $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bz})_3]$). Найдено (%): С 47.0, Н 1.9, N 1.6; для $\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{F}_{10}\text{NO}_7\text{Eu}$. Вычислено (%): С 47.0, Н 2.2, N 1.5. ИК спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3063 ср., 2162 ср., 1979 с., 1649 сл., 1593 сл., 1523 сл., 1492 с., 1446 сл., 1397 с., 1308 ср., 1292 ср., 1242 ср., 1178 ср., 1142 ср., 1109 сл., 1071 ср., 1025 ср., 993 сл., 931 ср., 896 ср., 855 ср., 831 ср., 770 сл., 744 сл., 716 сл., 682 сл., 670 сл., 614 ср., 583 ср., 553 ср.

Синтез $[\text{Eu}(\text{MeOH})(\text{pfb})_3]_n \cdot n(\text{quin})$ (3). Навеску $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6]$ (0.100 г, 0.058 ммоль) перемешивали в 10 мл MeOH при $t = 50$ °С до полного растворения. К раствору добавляли quin (42 мкл, 0.348 ммоль) и пентафторбензойную кислоту (0.074 г, 0.348 ммоль). Полученную реакционную смесь перемешивали при $t = 50$ °С в течение 2 ч, после чего оставили медленно упариваться при комнатной температуре. Через 15 дней образовались бесцветные кристаллы соединения **3**, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход соединения составил 0.056 г (51 % в расчете на $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6]$). Найдено (%): С 39.2, Н 0.9, N 1.6; для $\text{C}_{31}\text{H}_{11}\text{F}_{15}\text{NO}_7\text{Eu}$. Вычислено (%): С 39.3, Н 1.2, N 1.5. ИК спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3344 сл., 2363 сл., 2161 сл., 1979 сл., 1671 ср., 1650 ср., 1591 ср., 1521 ср., 1489 с., 1453 сл., 1422 с., 1391 с., 1318 ср., 1296 сл., 1220 сл., 1145 сл., 1114 сл., 1105 ср., 1027 сл., 991 сл., 946 с., 931 сл., 827 ср., 806 ср., 785 ср., 770 с., 741 с., 701 с., 684 ср., 649 ср., 621 ср., 582 ср., 568 ср., 554 ср.

Синтез $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6] \cdot 6(\text{quin}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (4). Навески $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6]$ (0.100 г, 0.058 ммоль) и пентафторбензойной кислоты (0.074 г, 0.348 ммоль) растворяли при перемешивании в смеси 10 мл MeCN и 10 мл MeOH при 60 °С в течение 20 мин. Затем добавляли quin (268 мкл, 2.320 ммоль) и продолжали перемешивать в течение 10 мин. После чего раствор оставили медленно упариваться при комнатной температуре. Через 5 сут были получены бесцветные кристаллы соединения **4**. Выход составил 0.069 г (47 % в расчете на $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6]$). Найдено (%): С 45.5, Н 2.3, N 3.3; для $\text{C}_{96}\text{H}_{62}\text{F}_{30}\text{N}_6\text{O}_{22}\text{Eu}_2$. Вычислено (%): С 45.7, Н 2.5, N 3.3. ИК спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 2973 сл., 2253 сл., 1978 сл., 1649 ср., 1607 с., 1545 ср., 1520 ср., 1491 с., 1412 с., 1395 с., 1317 сл., 1293 сл., 1142 сл., 1106 ср., 1048 сл., 994 с., 945 сл., 929 сл., 880 сл., 829 с., 808 ср., 785 ср., 768 с., 744 с., 696 ср., 621 ср., 563 сл.

Синтез $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bz})_3]_n \cdot 1.5n(\text{quin}) \cdot n(\text{MeCN})$ (5). Навеску $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bz})_3]$ (0.050 г, 0.084 ммоль) растворяли при перемешивании в смеси 10 мл MeCN и 15 мл MeOH при 60 °С в течение 60 мин. Затем добавляли бензойную кислоту (0.031 г, 0.252 ммоль) и quin (30 мкл, 0.252 ммоль) и продолжали перемешивать в течение 10 мин. Раствор оставляли медленно упариваться на воздухе при комнатной температуре. Через 5 сут были получены бесцветные кристаллы соединения **5**. Выход составил 0.026 г (39 % в расчете на $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bz})_3]$). Найдено (%): С 55.8, Н 4.0, N 4.3; для $\text{C}_{36.5}\text{H}_{32.5}\text{N}_{2.5}\text{O}_8\text{Eu}$. Вычислено (%): С 55.8, Н 4.2, N 4.5. ИК спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 3370 сл., 3059 сл., 1978 сл., 1619 сл., 1592 ср., 1533 с., 1504 ср., 1445 ср., 1403 с., 1307 сл., 1177 сл., 1141 сл., 1069 сл., 1039 сл., 1024 сл., 943 сл., 852 сл., 842 сл., 807 ср., 788 сл., 766 сл., 715 с., 684 ср., 670 ср., 618 ср., 571 сл.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений **1–5** выполнен на дифрактометре «BRUKER D8 VENTURE», оборудованном детектором «PHOTON II SPAD» (MoK_α для соединений **1**, **3–5**, CuK_α для соединения **2**, графитовый монохроматор). Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS. Структуры решены с использованием программы SHELXT [22] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода ОН-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов, остальные атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели «наездника». Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [23] с помощью Olex2 [24]. В структуре **5** ароматические фрагменты двух bz анионов, а также сольватная молекула хинолина

разупорядочены по двум позициям с заселенностями 0.46(3)/0.54(3), 0.579(14)/0.421(14), 0.525(8)/0.475(8) соответственно, которые определяли через свободные переменные. Кроме того, в соединении **4** молекулы ацетонитрила и хинолина с заселенностями 0.5 находятся в одном кристаллографическом положении. Геометрию полиэдров определяли по значению коэффициента CShM с применением программы SHAPE 2.1 [25]. Коэффициент CShM показывает отклонение координат атомов в координационном окружении иона металла от вершин идеальных многогранников. Полное соответствие геометрии полиэдра с идеальными многогранниками достигается при CShM = 0. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур **1–5** приведены в табл. 1, их основные расстояния и углы – в табл. 2, значения CShM для координационных полиэдров ионов европия – в табл. 3, основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий – в табл. 4–6. Для анализа C—F...π взаимодействий использовались геометрические подходы из работы [26].

Координаты атомов и другие параметры соединений **1–5** депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2456116, 2456117, 2456118, 2456119, 2456120 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры кристаллов **1–5**

Параметр	1	2	3	4	5
CCDC	2456116	2456117	2456118	2456119	2456120
Формула	C ₈₂ H ₂₄ Eu ₂ F ₄₀ N ₂ O ₁₈	C ₃₆ H ₂₀ EuF ₁₀ NO ₇	C ₃₁ H ₁₁ EuF ₁₅ NO ₇	C ₆₉ H ₆₂ Eu ₂ F ₃₀ N ₆ O ₂₂	C ₇₃ H ₆₅ Eu ₂ N ₅ O ₁₆
M, г/моль	2388.95	920.49	946.37	2523.42	1572.22
T, К	100	100	100	100	100
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a, b, c, Å	8.8971(12), 14.431(3), 16.6319(18)	9.2807(5), 11.5676(6), 15.7144(8)	9.1263(8), 11.3389(10), 15.4552(13)	7.4138(8), 18.033(2), 18.748(2)	9.8010(8), 19.7212(18), 17.3432(16)
α, β, γ, град.	103.705(4), 100.906(4), 107.222(5)	91.538(3), 97.991(3), 96.531(3)	88.548(3), 74.742(2), 87.847(3)	104.573(3), 100.142(3), 99.112(3)	90, 91.474(3), 90
V, Å ³	1902.7(5)	1658.24(15)	1541.7(2)	2333.3(4)	3351.1(5)
Z	1	2	2	2	2
μ, мм ⁻³	1.810	14.537	2.177	1.471	1.928
T _{min} / T _{max}	0.840 / 0.884	0.324 / 0.530	0.819 / 0.899	0.904 / 0.957	0.699 / 0.962
ρ _{выч} , г/см ³	2.085	1.844	2.039	1.796	1.558
θ _{min} –θ _{max} , град.	2.328–26.000	2.84–68.22	2.240–25.027	1.883–26.000	2.065–26.144
Отражений измерено / c I > 2σ(I)	10217 / 5862	13916 / 4857	14962 / 4654	17854 / 7506	19614 / 4536
R _{int}	0.0314	0.0541	0.0605	0.0374	0.0705
GOOF	1.009	1.059	1.031	1.050	1.033
R ₁ ^{#1}	0.0444	0.0487	0.0467	0.0595	0.0550
wR ₂ ^{#2}	0.0859	0.1353	0.1188	0.1474	0.1144
Δρ _{min} / Δρ _{max} , е/Å ³	–1.029 / 0.857	–0.563 / 1.222	–1.121 / 3.526	–1.200 / 1.730	–1.395 / 0.774

^{#1} $R_1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$.^{#2} $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$.

Т а б л и ц а 2

Основные геометрические характеристики (связи, Å) комплексов **1–5** и $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]_n \cdot 4n(\text{quin})$

Связь	1	2	3	4	5	$[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]_n \cdot 4n(\text{quin})$
Eu—O (pfb)	2.317(4)– 2.567(3)	2.337(4)– 2.540(5)	2.324(4)– 2.576(4)	2.328(4)– 2.437(5)	–	2.306(5)–2.409(5)
Eu—O (bz)	–	2.260(4), 2.332(4)	–	–	2.318(4)– 2.523(5)	2.303(5), 2.308(4)
Eu—O (solvent)	2.419(2) (H ₂ O)	2.354(5) (EtOH)	2.375(4) (MeOH)	2.328(4)– 2.430(5) (H ₂ O)	2.429(4), 2.498(5) (H ₂ O)	2.366(5) (H ₂ O)
Eu···Eu	3.995(1)	3.984(1), 5.723(1)	3.973(1), 5.642(1)	5.369(1)	4.888(1), 5.018(1)	4.690(1)

Т а б л и ц а 3

Значения CShM для координационных полиэдров ионов европия в соединениях **1–5**

Соединение	Характеристика
1	«Маффин», C_s (2.211)
2	Тригональный додекаэдр, D_{2d} , 1.703
3	Квадратная антипризма, D_{4d} (1.347)
4	Тригональный додекаэдр, D_{2d} , 0.488
5	Квадратная антипризма, D_{4d} (1.931)

Т а б л и ц а 4

O—H···O, C—H···F, N—H···O и C—H···O взаимодействия
в кристаллических упаковках комплексов **1–5**

Взаимодействие	X—H, Å	X—H···A, град.	H···A, Å	X···A, Å	Код симметрии
1	2	3	4	5	6
Комплекс 1					
O1—H1A···O6	0.87	128	2.25	2.870(6)	1–x, 1–y, 1–z
O1—H1B···O5	0.87	147	1.99	2.763(5)	1–x, 1–y, 1–z
N14S—H14S···O3	0.88	168	1.77	2.635(6)	–x, 1–y, 1–z
C1S—H1S···O4	0.95	164	2.25	3.170(7)	
C6S—H6S···F19	0.95	155	2.47	3.353(6)	x, 1+y, 1+z
C10S—H10S···F10	0.95	153	2.52	3.395(7)	1–x, 2–y, 2–z
Комплекс 2					
O7—H7···N1	0.84	163	1.89	2.707(8)	
C36—H36B···F17	0.98	130	2.45	3.167(12)	1–x, 1–y, 1–z
Комплекс 3					
O7—H7···N1	0.86	166	1.84	2.680(8)	
C25—H25···F3	0.93	146	2.51	3.325(8)	1–x, 2–y, 1–z
C31—H31···F19	0.93	132	2.46	3.158(9)	1–x, 2–y, –z
Комплекс 4					
O1S—H1SA···O8	0.87	110	2.30	2.723(11)	
O1S—H1SB···N3	0.87	152	1.83	2.626(14)	1+x, y, z
O7—H7A···O2	0.87	164	1.85	2.694(8)	–1+x, y, z

О к о н ч а н и е т а б л. 4

1	2	3	4	5	6
O7—H7B···N2	0.87	178	2.07	2.942(12)	
O8—H8A···O6	0.89	123	2.56	3.139(8)	1+x, y, z
O8—H8B···O2	0.89	158	1.80	2.651(8)	
O9—H9A···O6	0.74	138	2.17	2.768(8)	
O9—H9B···O1S	0.87	158	2.03	2.853(11)	-1+x, y, z
O10—H10A···O6	0.87	179	1.93	2.799(7)	1+x, y, z
O10—H10B···N1	0.87	163	2.04	2.883(8)	
C27—H27···F7	0.95	124	2.47	3.110(10)	
C29—H29···F6	0.95	155	2.44	3.324(13)	1-x, 2-y, 2-z
C32—H32···O7	0.95	143	2.48	3.291(13)	
C37—H37···F13	0.95	132	2.54	3.254(13)	1-x, 2-y, 1-z
C45—H45···F18	0.95	148	2.46	3.302(10)	x, y, -1+z
Комплекс 5					
O7—H7A···O8	0.87	105	2.57	2.913(6)	
O7—H7B···O4	0.87	150	2.00	2.790(6)	1-x, 1-y, 1-z
O8—H8A···N3SA	0.98	179	1.84	2.820(7)	2-x, 1-y, 1-z
O8—H8B···O3	0.98	173	1.88	2.855(6)	2-x, 1-y, 1-z
C5SA—H5SA···O1	0.95	140	2.58	3.358(9)	2-x, 1-y, 1-z
C3SA—H3SB···O8	0.98	161	2.46	3.41(2)	2-x, 1-y, 1-z

Примечание: X = O, C; A = O, N, F.

Т а б л и ц а 5

π···π-Взаимодействия в кристаллических упаковках соединений 1–4 и [Eu₂(H₂O)₂(pfb)₄(bz)₂]_n·4n(quin)

Взаимодействие	Cg···Cg, Å	Код симметрии	Cg···Perp, Å	α, град.
Комплекс 1				
pfb···pfb	3.499(4)	1-x, 2-y, 1-z	3.335(2)	0.0(3)
pfb···phtd	3.551(3)	-x, 1-y, 1-z	3.380(2)	4.1(3)
phtd···phtd	3.675(3)	1-x, 2-y, 2-z	3.453(2)	1.3(3)
Комплекс 2				
pfb···phtd	3.685(4)	x, 1+y, z	3.458(3)	5.3(3)
pfb···phtd	3.497(4)	2-x, 1-y, 1-z	3.413(3)	2.2(3)
Комплекс 3				
pfb···quin	3.553(4)	x, -1+y, z	3.502(3)	5.9(4)
pfb···quin	3.526(4)		3.388(3)	4.8(4)
Комплекс 4				
pfb···quin	3.514(6)		3.445(4)	3.3(5)
pfb···quin	3.592(5)		3.420(4)	1.5(5)
pfb···quin	3.581(5)		3.410(4)	3.9(4)
Комплекс [Eu ₂ (H ₂ O) ₂ (pfb) ₄ (bz) ₂] _n ·4n(quin)				
pfb···quin	3.589(3)	1-x, 1/2+y, 3/2-z	3.386(2)	2.4(3)
pfb···uin	3.574(3)	1-x, -1/2+y, 3/2-z	3.396(2)	2.0(3)

Примечание: Cg – центроид ароматических колец; Cg···Perp – расстояние от центроида одного кольца до точки пересечения перпендикуляра к плоскости кольца с плоскостью второго кольца; α – угол между плоскостями ароматических фрагментов.

Т а б л и ц а 6

C—F... π взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов 1–4

Взаимодействие	F...Cg, Å	C—F...Cg, град.	F...Perp, Å	Код симметрии
Комплекс 1				
C3—F3...Cg(pfb)	3.043(4)	144.6(4)	2.711	1-x, 1-y, 1-z
C6—F6...Cg(pfb)	3.200(5)	123.7(3)	3.186	-x, 1-y, 1-z
C14—F14...Cg(pfb)	3.372(4)	149.9(3)	3.286	1-x, 1-y, 1-z
C20—F20...Cg(phtd)	3.299(4)	98.9(3)	3.238	-x, 1-y, 1-z
Комплекс 2				
C18—F16...Cg(phtd)	3.493(6)	88.8(4)	3.717(8)	2-x, 1-y, 1-z
C12—F29...Cg(bz)	3.468(6)	103.5(4)	3.997(7)	x, 1+y, z
Комплекс 4				
C12—F12...Cg(quin)	3.387(7)	89.9(4)	3.641(9)	1+x, y, z
C13—F13...Cg(quin)	3.453(7)	88.1(4)	3.661(9)	1+x, y, z
C18—F18...Cg(quin)	3.446(6)	92.5(4)	3.758(8)	-1+x, y, z

Пр и м е ч а н и е: F...Perp – расстояние от атома до точки пересечения перпендикуляра к плоскости кольца с плоскостью второго кольца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез полученных соединений. Поскольку ранее в литературе были описаны единичные примеры формирования необычных ионных соединений лантанидов с анионами монокарбоновых кислот и молекулами пиридиния [27, 28], то для изучения возможности получения аналогичных соединений в исследуемых нами системах молекулы quin и phtd вводились в реакцию в виде соли с анионами пентафторбензойной или бензойной кислот.

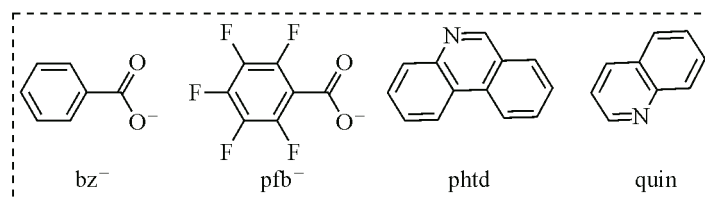
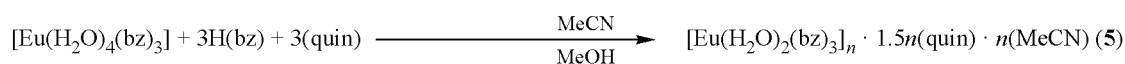
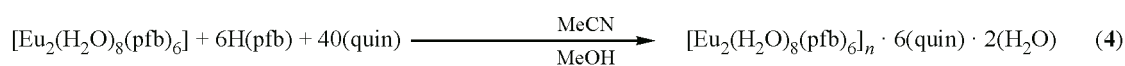
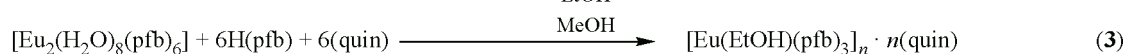
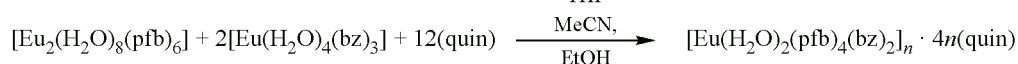
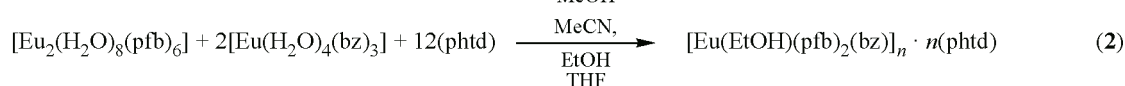
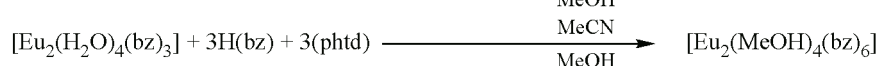
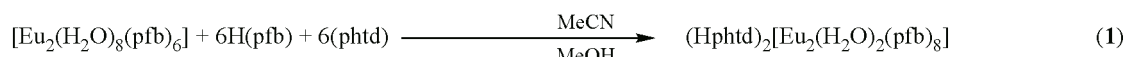


Схема 1. Синтез соединений 1–5 и ранее полученных соединений $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]_n \cdot 4n(\text{quin})$ и $[\text{Eu}_2(\text{MeOH})_4(\text{bz})_6]$

Данный подход позволил из реакции пентафторбензоата европия с избытком пентафторбензойной кислоты и фенантридином ($\{\text{Eu}(\text{pfb})_3\}:\text{phtd}:\text{H}(\text{pfb}) = 1:3:3$) выделить кристаллы необычного ионного соединения $(\text{Hphtd})_2[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_8]$ (**1**, схема 1). Вероятно, это первый пример такого биядерного комплекса лантанида.

Кроме того, нами предпринято несколько попыток получения аналога соединения **1** с анионами бензойной кислоты. Однако все осуществленные реакции между бензоатом европия и фенантридином в различных растворителях, таких как ацетонитрил, этанол, метанол, ацетон, хлористый метилен, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, бензол и диметилсульфоксид, а также в различных смесях перечисленных растворителей не привели к получению кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Варьирование соотношения бензоат европия/фенантридин (1/1, 1/2, 2/1) в реакционной смеси, уменьшение или увеличение концентраций реагентов тоже не приводили к получению кристаллов бензоатного комплекса с фенантридином. Только в одной реакции удалось выделить кристаллы ранее описанного бензоата европия с молекулами метанола $[\text{Eu}_2(\text{MeOH})_4(\text{bz})_6]$ [29] (схема 1).

Попытка совмещения в структуре соединения бензоатного и пентафторбензоатного анионов при взаимодействии бензоата, пентафторбензоата европия и фенантридина способствовала выделению кристаллов смешанно-анионного координационного полимера $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ (**2**, схема 1), тогда как формирование ионных соединений уже не наблюдалось. При использовании хинолина в аналогичных **2** условиях ранее мы получили смешанно-анионный координационный полимер $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot 2n(\text{quin})$ [30].

Замена фенантридина на хинолин в реакции **1** привела к получению кристаллов координационного полимера $[\text{Eu}(\text{MeOH})(\text{pfb})_3]_n \cdot n(\text{quin})$ (**3**, схема 1). Для исследования возможности получения соединения, где на каждый пентафторбензоатный анион приходилась бы сольватная ароматическая молекула, проведена реакция **3** с 20-кратным избытком хинолина, что способствовало выделению уже молекулярного комплекса $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6] \cdot 6(\text{quin}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (**4**, схема 1). В случае пентафторбензоата европия реакция с хинолином, в зависимости от условий проведения синтеза и кристаллизации может привести к образованию как молекулярных комплексов, так и координационных полимеров. Однако замена фенантридина на хинолин в реакции с бензоатом европия позволила выделить кристаллы координационного полимера $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bz})_3]_n \cdot 1.5n(\text{quin}) \cdot n(\text{MeCN})$ (**5**, схема 1) с сольватными молекулами quin.

По данным ИК спектроскопии в соединениях **1–4** наблюдаются характерные пики колебаний для пентафторбензоатных анионов в диапазонах 1593–1545 и 1109–1099 см^{-1} , последние соотносятся с колебаниями фторированных ароматических фрагментов. Сильные интенсивные пики валентных колебаний карбоксильных групп расположены в диапазонах 1492–1480 (асимметричные) и 1397–1377 см^{-1} (симметричные). Для соединения **5** карбоксилатные пики колебаний расположены в областях 1533 и 1403 см^{-1} . Колебания фенантридинового лиганда в диапазоне 831–831 см^{-1} соотносятся со скелетными колебаниями ароматической системы, 618–614 см^{-1} – с внеплоскостными валентными колебаниями атомов водорода. Пики колебаний хинолина находятся в области 808–806 и 788–785 см^{-1} и связаны с колебанием атомов водорода конденсированной ароматической системы лиганда.

Строение полученных соединений. В структуре соединения **1** ионы металлов в анионном комплексе $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_8]^{2-}$ связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfb анионами (рис. 1а, табл. 2), а каждый ион металла достраивает координационное окружение до девятивершинного полиэдра «маффин» за счет координации монодентатно- и хелатно-связанных pfb анионов и двух молекул воды (табл. 3). Компенсация отрицательного заряда анионного комплекса происходит за счет двух катионов фенантридиния. Каждый катион фенантридиния связан водородной связью $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ типа с атомом кислорода монодентатно-связанного pfb аниона, а также задействован в формировании $\pi \cdots \pi$ взаимодействий с pfb анионом и соседним $\text{H}(\text{phtd})$ катионом с образованием супрамолекулярных димеров (табл. 4). Кристаллическая упаковка комплекса дополнительно стабилизирована $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями между парами анионов pfb (рис. 1б, табл. 5), а также множественными водородными связями

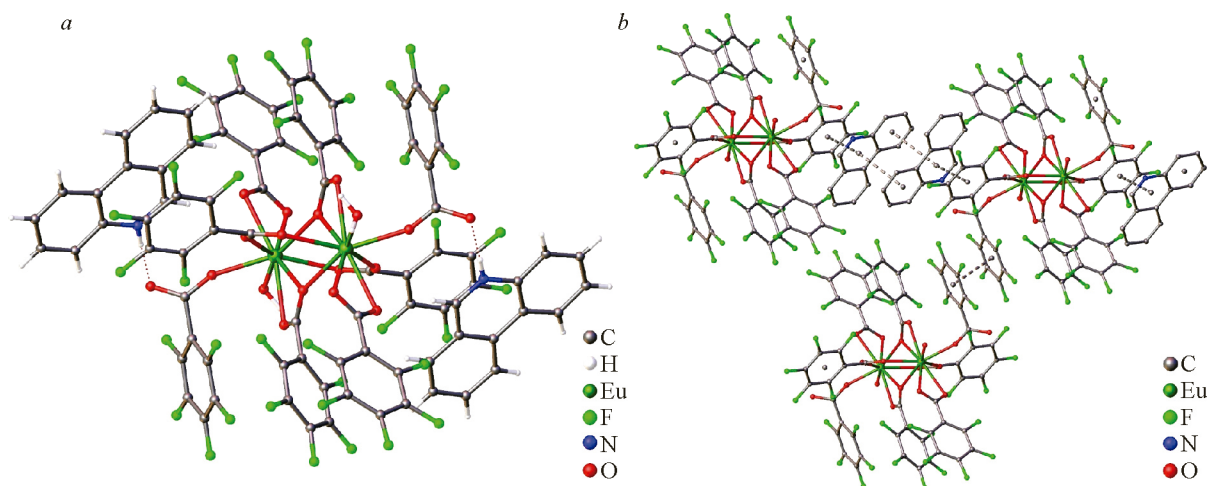


Рис. 1. Строение (a) и фрагмент кристаллической упаковки (b) соединения $(\text{Hphtd})_2[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pfb})_8]$ **1**. Пунктирными линиями показаны $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия. Атомы водорода на рис. 1b не показаны

и $\text{C}=\text{F} \cdots \pi$ взаимодействиями, что приводит к стабилизации супрамолекулярной слоистой структуры (табл. 6).

Бензоатно-пентафторбензоатное соединение $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ (**2**) с молекулами фенантридина и пентафторбензоатный комплекс $[\text{Eu}_2(\text{MeOH})_2(\text{pfb})_6]_n \cdot 2n(\text{quin})$ (**3**) с молекулами хинолина, несмотря на значительно различающиеся составы, имеют близкое строение (табл. 2). В структуре полимерных цепей **2** и **3** можно выделить биядерные фрагменты $\{\text{Eu}_2\}$, в строении которых ионы европия связаны между собой двумя мостиковыми и двумя хелатно-мостиковыми pfb анионами (рис. 2). Биядерные фрагменты соединены двумя мостиковыми bz анионами (для соединения **2**) или двумя мостиковыми анионами pfb (для соединения **3**) с соседними $\{\text{Eu}_2\}$ фрагментами и формируют зигзагообразную полимерную цепь. Каждый ион европия дополнительно координирует молекулу этанола или метанола, которая задействована в водородном связывании с атомом азота сольватной молекулы phtd или quin. Координационные полиэдры ионов европия соответствуют тригональному додекаэдру (для соединения **2**) или квадратной

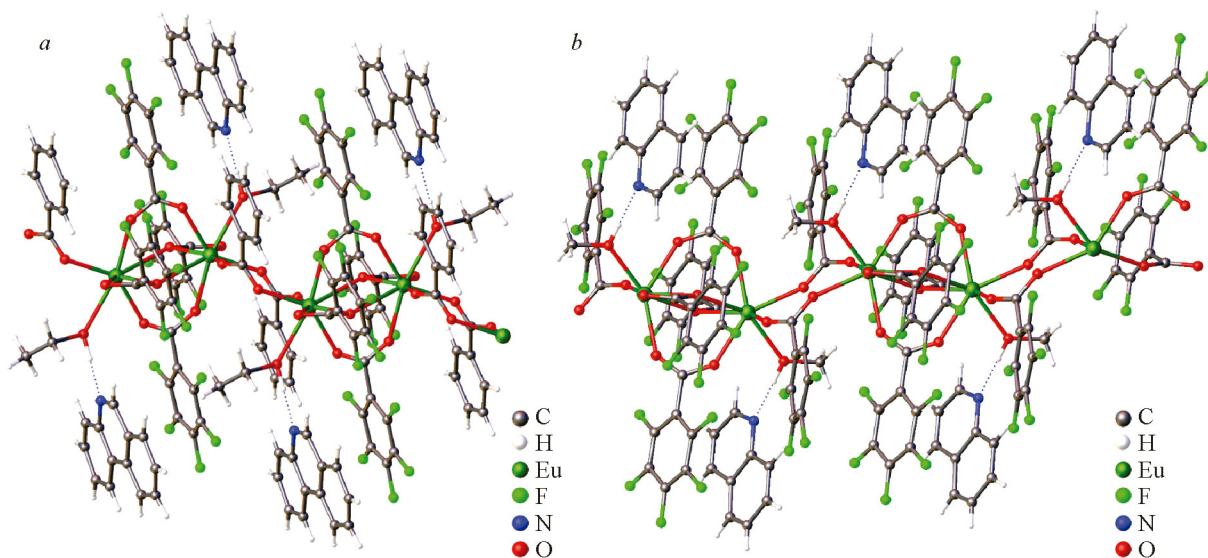


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи соединений $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ **2** (a) и $[\text{Eu}(\text{MeOH})(\text{pfb})_3]_n \cdot n(\text{quin})$ **3** (b). Пунктирными линиями показаны водородные связи

антипризме (для соединения **3**) (табл. 3). Неупорядоченные позиции анионов bz и pfb, которые были характерны для ранее полученных нами $\{\text{LnCd}\}$ и $\{\text{LnZn}\}$ бензоатно-пентафторбензоатных соединений с молекулами 1,10-фенантролина [18, 19], в структуре смешанно-анионного соединения **2** не образуются.

Каждая сольватная молекула phtd и quin в **2** и **3** задействована в $\pi\cdots\pi$ -взаимодействиях с двумя соседними pfb анионами (табл. 5). Для соединения **2** также наблюдается формирование множественных $\text{C}\cdots\text{F}\cdots\pi$ взаимодействий с участием молекул анионов phtd и bz, что приводит к образованию супрамолекулярных цепей, направленных вдоль оси *b* (табл. 6, рис. 3).

При сравнении геометрических параметров ионного соединения **1** и смешанно-анионного соединения **2** с молекулами фенантридина не выявлено значительных различий в расстояниях $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ и основных длинах связей (табл. 2), однако наблюдается перестроение систем главных структурообразующих нековалентных взаимодействий.

При сравнении строения ранее полученного координационного полимера $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot 2n(\text{quin})$ с молекулами quin и синтезированного в аналогичных условиях соединения $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ **2** с молекулами phtd установлено значительное перестроение геометрии полимерных цепей. Так, в структуре $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot 2n(\text{quin})$ каждый ион европия связан мостиковыми анионами (двумя pfb и одним bz) с каждым соседним ионом европия и формирует полимерную цепь, что приводит к изменению по сравнению с соединением **2** основных длин связей в пределах $0.1 \text{ \AA}$, а расстояний $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ в пределах $1 \text{ \AA}$ (табл. 2). При анализе параметров $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий определено, что переход от quin к phtd не приводит к существенному изменению расстояний между центроидами взаимодействующих ароматических фрагментов (табл. 5). Отличительной особенностью соединений также является то, что атомы металлов достраивают координационное окружение в соединении с хинолином молекулами воды, а в соединении с фенантридином молекулами этанола. Сольватные молекулы гетероциклических соединений образуют водородные связи с молекулами воды и этанола соответственно. Разное количество протонов (два у молекулы воды и один у этанола), способных к формированию водородной связи, возможно, влияет на разное количество сольватных молекул quin и phtd в составе полученных соединений. Это показывает, насколько чувствительны исследуемые нами системы, в которых проявляются структурообразующие эффекты нековалентных взаимодействий типа арен–перфторарен, к любым изменениям в сочетании ароматических лигандов. Тогда как в пивалатных системах строение комплексов с хинолином и фенантридином практически одинаковое [31].

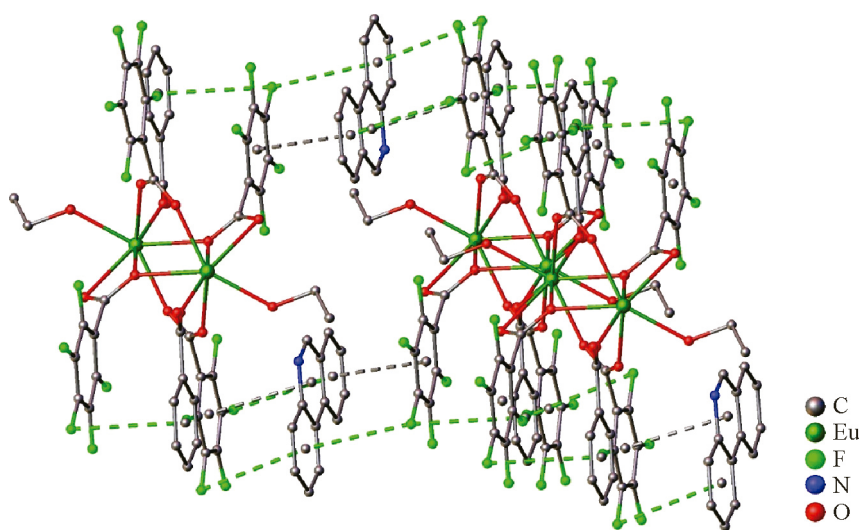


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения $[\text{Eu}(\text{EtOH})(\text{pfb})_2(\text{bz})]_n \cdot n(\text{phtd})$ **2**. Пунктирными линиями показаны $\pi\cdots\pi$ и $\text{C}\cdots\text{F}\cdots\pi$ -взаимодействия

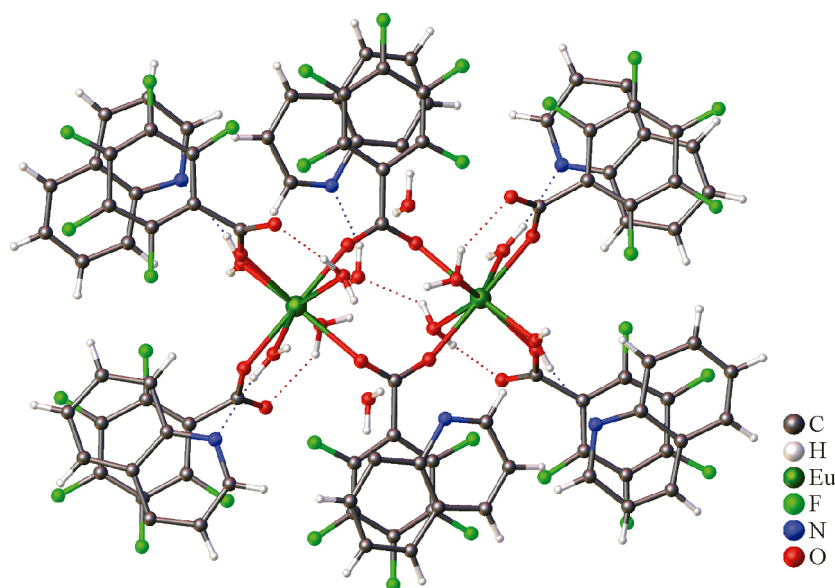


Рис. 4. Строение соединения $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6] \cdot 6(\text{quin}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ **4**.
Пунктирными линиями показаны водородные связи

Каждый ион европия в биядерном соединении **4** координирует по два монодентатно связанных pfb аниона, два мостиковых pfb аниона и четыре молекулы воды, достраивая свое окружение до тригонального додекаэдра (рис. 4, табл. 3). В структуре комплекса **4** ионы европия связаны только двумя мостиковыми pfb анионами, что приводит к значительному увеличению расстояния $\text{Eu} \cdots \text{Eu}$ (табл. 2). Для карбоксилатных координационных полимеров европия достаточно типично формирование аналогичных биядерных фрагментов $\{\text{Eu}_2\}$, в структуре которых ионы европия связаны только двумя мостиковыми карбоксилатными анионами [32–35], но для молекулярных комплексов известно только несколько примеров образования соединений аналогичного строения [36, 37]. В структуре комплекса **4** на каждый ароматический фрагмент pfb аниона приходится одна сольватная молекула хинолина. Все ароматические фрагменты в соединении **4** лежат в приблизительно параллельных плоскостях, которые параллельны линии, проходящей через ионы металлов. На приведенной проекции рис. 4 верхний пентафторфенильный заместитель и ближайшие к нему заместители, также расположенные в верхней части проекции, лежат над своими сольватными молекулами хинолина, а аналогичные нижние – под указанными молекулами.

Состав биядерной молекулы $\{\text{Eu}_2\}$ в составе **4** и соединения $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6]$ [20], которое использовалось в данной работе в качестве исходного, идентичен, однако введение молекул хинолина приводит к различному относительному положению ароматических заместителей pfb анионов, а также к переходу двух хелатно-мостиковых pfb анионов к мостиковому типу координации и удлинению расстояния $\text{Eu} \cdots \text{Eu}$ на 1 Å.

В кристаллической упаковке соединения **4** каждый pfb анион связан $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиями с одной сольватной молекулой хинолина и $\text{C} \cdots \text{F}$ -взаимодействиями со второй соседней сольватной молекулой quin, что в совокупности с множественными водородными связями с участием молекул воды способствует стабилизации супрамолекулярного слоя (рис. 5, табл. 5, 6). Кроме того, упаковка соединения **4** стабилизирована множественными $\text{C} \cdots \text{H}$ и $\text{C} \cdots \text{O}$ взаимодействиями, которые связывают супрамолекулярные слои в каркасную структуру (табл. 4).

Строение бензоатного соединения $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bz})_3]_n \cdot 1.5n(\text{quin}) \cdot n(\text{MeCN})$ **5** с молекулами хинолина значительно отличается от пентафторбензоатного аналога **3**. В цепи бензоатного координационного полимера **5** каждый атом лантанида связан с соседними атомами европия двумя мостиковыми анионами, оставшиеся анионы координированы хелатно, по одному к каждому атому металла. Помимо этого, каждый атом европия дополнительно координирует две молекулы

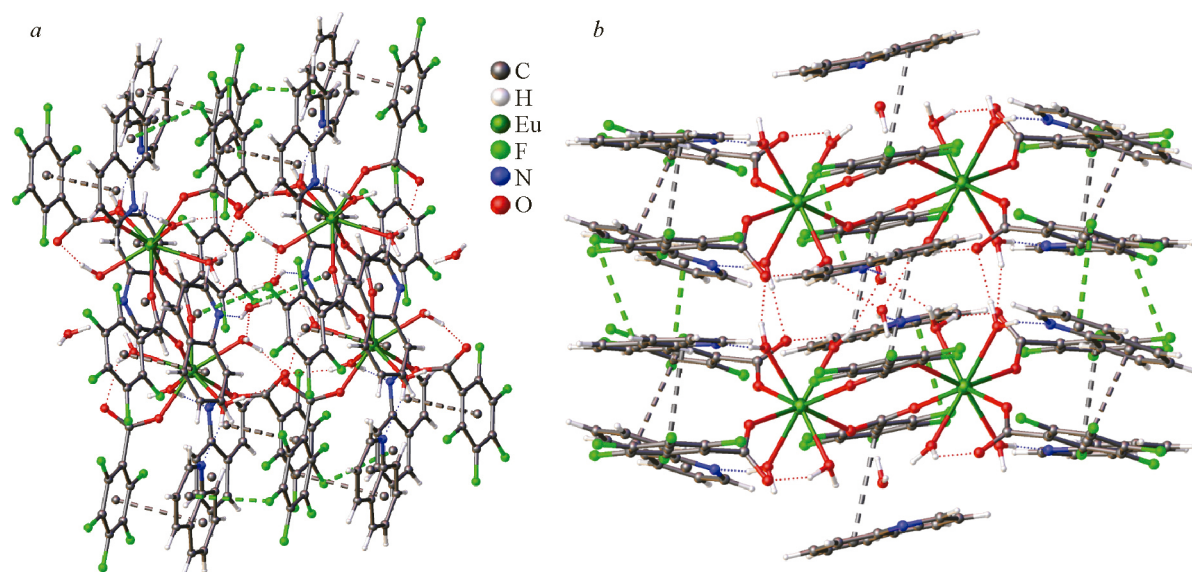


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки соединения $[\text{Eu}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{pfb})_6] \cdot 6(\text{quin}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ **4**: проекции вдоль осей *b* (а) и *c* (б). Пунктирными линиями показаны $\pi \cdots \pi$ и $\text{C}—\text{F} \cdots \pi$ взаимодействия и водородные связи

воды, достраивая окружение металла до квадратной антипризмы (табл. 3). Замена пентафторбензоатных анионов на бензоатные приводит к отсутствию $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий в структуре соединения **5**, а кратчайшее расстояние между центроидами ароматических фрагментов значительно превышает 4 Å. Полимерные цепи в упаковке комплекса **5** соединены водородными связями с участием молекул воды и сольватных молекул хинолина (табл. 4, рис. 6).

Таким образом, реакции пентафторбензоата и/или бензоата европия с фенантридином или хинолином в различных условиях неожиданно дали совершенно разные продукты. Для пентафторбензоатного комплекса европия с фенантридином наблюдалось формирование необычного

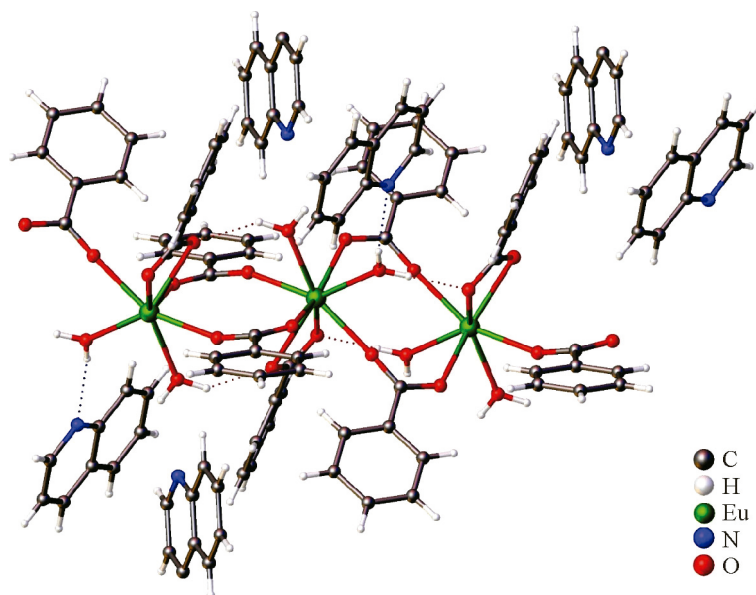


Рис. 6. Фрагмент полимерной цепи соединения $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bz})_3]_n \cdot 1.5n(\text{quin}) \cdot n(\text{MeCN})$ **5**. Пунктирными линиями показаны водородные связи

ионного соединения, тогда как введение бензоатного аниона в состав пентафторбензоатного комплекса европия с молекулами phtd препятствовало формированию ионных соединений. В остальных случаях варьирование условий синтеза приводило к получению молекулярных или полимерных комплексов различного состава и строения.

Полученные в рамках работы данные подтверждают вывод о высокой чувствительности систем со структурообразующими эффектами нековалентных взаимодействий даже к незначительным изменениям условий синтеза и кристаллизации. Представленные результаты демонстрируют возможность использовать структурообразующие эффекты не только для внутримолекулярных нековалентных взаимодействий, но и взаимодействий с определенными сольватными ароматическими молекулами. Данные об условиях формирования гомо- и смешанно-анионных комплексов с пентафторбензоатными анионами, несомненно, будут полезны в дальнейшем для направленного получения соединений заданного состава и строения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

РСА, ИК спектроскопия и элементный анализ комплексов выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Соединения получены и исследованы в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.H.S.K. Monteiro. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes. *Molecules*, **2020**, 25(9), 2089. <https://doi.org/10.3390/molecules25092089>
2. G. Tessitore, G.A. Mandl, S.L. Maurizio, M. Kaur, J.A. Capobianco. The role of lanthanide luminescence in advancing technology. *RSC Adv.*, **2023**, 13(26), 17787–17811. <https://doi.org/10.1039/d3ra00991b>
3. J.-C.G. Bünzli. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *J. Lumin.*, **2016**, 170, 866–878. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.033>
4. J. Zhou, J.L. Leño, Z. Liu, D. Jin, K. Wong, R. Liu, J.G. Bünzli. Impact of lanthanide nanomaterials on photonic devices and smart applications. *Small*, **2018**, 14(40), 1801882. <https://doi.org/10.1002/sml.201801882>
5. L. Geng, R. Sun, D.-S. Zhang, M.-H. Yu, Z. Chang, X.-H. Bu. Harnessing triplet excitons: Advances in luminescence metal coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 518, 216066. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216066>
6. X. Liu, J. Qiu. Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials: From spectroscopy to applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(23), 8714–8746. <https://doi.org/10.1039/c5cs00067j>
7. X.-Z. Li, C.-B. Tian, Q.-F. Sun. Coordination-directed self-assembly of functional polynuclear lanthanide supramolecular architectures. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(6), 6374–6458. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00602>
8. A.A. Vasileva, P.A. Demakov, T.Y. Guselnikova, A.A. Ryadun, V.P. Fedin, D.N. Dybtsev. Solvatomorphic phase transitions and tunable luminescence emission in lanthanide metal–organic frameworks. *Dalton Trans.*, **2025**, 54(2), 641–648. <https://doi.org/10.1039/d4dt02613f>
9. G.F. De Sa, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. da Silva Jr. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196(1), 165–195. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(99)00054-5)
10. P. Gawryszewska, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249(21–22), 2489–2509. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.06.021>
11. A. Kuznetsova, V. Matveevskaya, D. Pavlov, A. Yakunenko, A. Potapov. Coordination polymers based on highly emissive ligands: Synthesis and functional properties. *Materials*, **2020**, 13(12), 2699. <https://doi.org/10.3390/ma13122699>
12. M.A. Shmelev, N.V. Gogoleva, V.K. Ivanov, V.V. Kovalev, G.A. Razgonyaeva, M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Heterometallic Ln(III)–Cd(II) complexes with anions of monocarboxylic acids: Synthetic approaches and analysis of structures and photoluminescence properties. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2022**, 48(9), 539–556. <https://doi.org/10.1134/s1070328422090056>
13. J.K. Voronina, D.S. Yambulatov, A.S. Chistyakov, A.E. Bolot'ko, L.M. Efromeev, M.A. Shmelev, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Influence of the arene/perfluoroarene ratio on the structure and non-covalent interactions in crystals of Cd(II), Cd(II)–Tb(III) and Cu(II) compounds. *Crystals*, **2023**, 13(4), 678. <https://doi.org/10.3390/cryst13040678>

14. M.A. Shmelev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, V.K. Ivanov, I.L. Eremenko. Effect of crystallization conditions and position of fluorine substituents on the composition and structure of {CdTb} tetrafluorobenzoate complexes. *Russ. Chem. Bull.*, **2024**, 73(2), 348–362. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4142-9>
15. M.A. Shmelev, G.A. Razgonyaeva, D.S. Yambulatov, A.G. Starikov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Effect of substituents in the pentafluorobenzoate and 2,3,4,5- and 2,3,5,6-tetrafluorobenzoate anions on the structure of cadmium complexes. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2024**, 50(3), 179–194. <https://doi.org/10.1134/s1070328423601486>
16. M.A. Shmelev, A.S. Chistyakov, G.A. Razgonyaeva, J.K. Voronina, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Synthesis, structure, and photoluminescent properties of Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , and Tb^{3+} complexes with 4-allyl-2,3,5,6-tetrafluorobenzoic acid anions and 1,10-phenanthroline. *J. Struct. Chem.*, **2024**, 65(2), 362–380. <https://doi.org/10.1134/s0022476624020148>
17. N.V. Gogoleva, M.A. Shmelev, A.S. Chistyakov, G.A. Razgonyaeva, V.M. Korshunov, A.V. Tsorieva, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Synthesis, structure, and photoluminescent properties of a mixed carboxylate pentafluorobenzoate–phenylacetate complex of terbium. *Mendeleev Commun.*, **2024**, 34(4), 484–487. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.06.005>
18. M.A. Shmelev, T.D. Shatrov, O.V. Zvereva, A.A. Levina, Y.K. Voronina, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Mixed-carboxylate cadmium–europium compounds with monocarboxylic acid anions. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2024**, 50(8), 557–566. <https://doi.org/10.1134/s1070328424600554>
19. A.E. Bolot'ko, M.A. Shmelev, A.S. Chistyakov, J.K. Voronina, E.A. Varaksina, N.V. Gogoleva, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Luminescence enhancement by mixing carboxylate benzoate–pentafluorobenzoate ligands in polynuclear $\{\text{Eu}_2\text{Zn}_2\}$ and $\{\text{Tb}_2\text{Zn}_2\}$ complexes. *Dalton Trans.*, **2025**, 54(14), 5708–5720. <https://doi.org/10.1039/d4dt03414g>
20. S.V. Larionov, L.A. Glinskaya, T.G. Leonova, R.F. Klevtsova, E.M. Uskov, V.E. Platonov, V.M. Karpov, V.P. Fadeeva. Luminescence properties of complexes $\text{Ln}(\text{Phen})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$) and $\text{Ln}(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, n = 2$; $\text{Ln} = \text{Eu}, n = 1$). Structures of the $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6]$ complex and its isomer in the supramolecular compound $[\text{Tb}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_6] \cdot 2\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2009**, 35(11), 798–806. <https://doi.org/10.1134/s1070328409110025>
21. M.S. Khiyalov, I.R. Amirasanov, F.N. Musaev, Kh.S. Mamedov. Structural and thermographic investigation of dysprosium (3) pentafluorobenzoate. *Russ. J. Coord. Chem.*, **1982**, 8, 548.
22. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
23. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
24. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
25. D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: A continuous shape measures study. *Chem. – Eur. J.*, **2005**, 11(5), 1479–1494. <https://doi.org/10.1002/chem.200400799>
26. I. Saraogi, V.G. Vijay, S. Das, K. Sekar, T.N. Guru Row. C–halogen... π interactions in proteins: A database study. *Cryst. Eng.*, **2003**, 6(2), 69–77. [https://doi.org/10.1016/s1463-0184\(03\)00068-6](https://doi.org/10.1016/s1463-0184(03)00068-6)
27. R.J. Batrice, A.K. Adcock, P.M. Cantos, J.A. Bertke, K.E. Knope. Synthesis and characterization of an isomorphous lanthanide-thiophenemonocarboxylate series ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Lu}$, except Pm) amenable to color tuning. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17(9), 4603–4612. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00400>
28. T.J. Boyle, D.T. Yonemoto, J.M. Sears, L.J. Treadwell, N.S. Bell, R.E. Cramer, M.L. Neville, G.A.K. Stillman, S.P. Bingham. Synthesis, characterization, and utility of trifluoroacetic acid lanthanide precursors for production of varied phase fluorinated lanthanide nanomaterials. *Polyhedron*, **2017**, 131, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.04.032>
29. A.W. Lam, W. Wong, S. Gao, G. Wen, X. Zhang. Synthesis, crystal structure, and photophysical and magnetic properties of dimeric and polymeric lanthanide complexes with benzoic acid and its derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2003(1), 149–163. <https://doi.org/10.1002/ejic.200390021>
30. M.A. Shmelev, Y.K. Voronina, A.S. Chistyakov, G.A. Razgonyaeva, M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Effect of the crystallization temperature and the N-donor ligand nature on the crystal structure of $\{\text{EuCd}\}$ complexes with pentafluorobenzoic acid anions. *J. Struct. Chem.*, **2025**, 66(7), 1474–1490. <https://doi.org/10.1134/s0022476625070133>
31. N.V. Gogoleva, M.A. Shmelev, M.A. Kiskin, G.G. Aleksandrov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Influence of geometric and electronic features of pyridine derivatives and triethylamine on the formation of a metal car-

- boxylate core in reactions producing cadmium(II) pivalate complexes. *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65(5), 1198–1207. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1436-6>
32. L.A. Aslanov, I.D. Kiekbayev, I.K. Abdul'minev, M.A. Porai-Koshits. Kristallicheskaya struktura tetragidrata nitrato-bis-izonikotinata evropiya (Crystal structure of europium nitrato-bis-isonicotinate tetrahydrate). *Kristallografiya*, **1974**, 19(1), 170. [In Russian]
33. B.-X. Liu, G.-H. Chen, L.-J. Zhang. *catena*-Poly[[[diaqua(3-nitrobenzoato- $\kappa^2 O, O'$)erbium(III)]-di- μ -3-nitrobenzoato- $\kappa^4 O: O'$] 2,2'-diamino-4,4'-bi-1,3-thiazole]. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63(9), m2263–m2264. <https://doi.org/10.1107/s1600536807037087>
34. M.A. Mansoor, M. Mazhar, M. Ebadi, H.N. Ming, M.A. Mat Teridi, L. Kong Mun. Effect of synergic cooperation on optical and photoelectrochemical properties of CeO_2 – MnO composite thin films. *New J. Chem.*, **2016**, 40(6), 5177–5184. <https://doi.org/10.1039/c5nj03446a>
35. L. Jia, H.-L. Sun, Z. Wang. Crystal structures and luminescent properties of new lanthanide(III) complexes derived from 2-phenyl-4-pyrimidinecarboxylate. *RSC Adv.*, **2015**, 5(117), 96855–96861. <https://doi.org/10.1039/c5ra21607a>
36. W. Brzyska, Z. Rzaczyńska, E. Świta, R. Mrozek, T. Głowiak. Crystal structure of dimeric octaaquabis(μ -2,6-dichlorobenzoato O, O, O') tetrakis (2,6-dichlorobenzoato O) dilanthanide(III) dihydrates. *J. Coord. Chem.*, **1997**, 41(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1080/00958979708027952>
37. J.A. Herder, B.W. Walusiak, C.L. Cahill. RE-halobenzoic acid-terpyridine complexes, part V: Synthesis and supramolecular assembly of rare-earth-3,5-dihalobenzoic acid-terpyridine materials and subsequent comparison of non-covalent interactions. *J. Chem. Crystallogr.*, **2021**, 51(3), 317–336. <https://doi.org/10.1007/s10870-020-00858-x>