

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННО-АНИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cd И Zn
С РАЗЛИЧНЫМ СОЧЕТАНИЕМ АНИОНОВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТМ.А. Шмелев¹, А.С. Чистяков¹, Г.А. Разгоняева¹, А.А. Левина², Л.М. Ефромеев¹,
А.А. Сидоров¹, И.Л. Еременко¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

E-mail: shmelevma@yandex.ru

Статья поступила
30.05.2026С доработки
02.07.2026Принята к публикации
02.07.2026

Синтезирована серия моно- и смешанно-анионных соединений цинка и кадмия с сочетанием анионов бензойной H(bz), 3,5-дифторбензойной H(F₂b), 4-гидроксibenзойной (ОНb), 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензойной H(BrF₄b), 3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензойной H(Cl₂F₃b) и пентафторбензойной H(F₅b) кислот и 1,10-фенантролином (phen) составы: [Zn(phen)(F₂b)_{0.15}(bz)_{1.85}] (**1**), [Zn₃(phen)₂(F₂b)₄(bz)₂]·2MeCN (**2**), [Cd₃(phen)₂(F₂b)_x(bz)_{6-x}] (**3_x**, x = 4.1; 4.9), [Cd₂(phen)₂(F₂b)₄] (**4**), [Cd₂(phen)₂(ОНb)_x(bz)_{4-x}] (**5_x**, x = 0.8; 1.1; 1.4), [Cd(phen)(BrF₄b)(F₅b)]_n (**6**) и [Cd(phen)(Cl₂F₃b)_{0.5}(BrF₄b)_{1.5}]_n (**7**). Показано, что варьирование лигандов или исходного соотношения реагентов позволяет получать и гомо-, би-, трехъядерные соединения, а также координационные полимеры. Синтезированные комплексы охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК спектроскопии и СНН-анализа. Детально проанализирована структура и кристаллические упаковки полученных соединений, выявлены основные структурообразующие нековалентные взаимодействия в кристаллах.

DOI: 10.26902/JSC_id173588
EDN: LRYPVH

Ключевые слова: смешанно-анионные соединения, кадмий, цинк, нековалентные взаимодействия, рентгеноструктурный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения цинка и кадмия широко применяются в самых разных областях благодаря оптическим, каталитическим, сорбционным свойствам, а также биологической активности [1–4]. Один из способов получения соединений с наилучшими характеристиками и материалов на их основе – тонкая настройка строения соединений, поэтому разработка направленных методов синтеза представляется актуальной и важной задачей [5–7]. Как инструмент тонкой настройки молекулярного и кристаллического строения соединений, и, соответственно, физико-химических свойств целенаправленно используются нековалентные взаимодействия, например водородные связи или взаимодействия с участием π-систем ароматических лигандов и/или атомов галогенов [8–11].

Ранее было показано, что эффективным подходом для формирования заданных систем взаимодействий является одновременное сочетание различных анионов в составе смешанно-анионных соединений [12–15]. Использование анионов монокarбоновых кислот с заместителями

различной природы позволяет создавать благоприятные условия для построения нековалентных взаимодействий определенного типа.

На примере смешанно-анионных соединений лантанидов продемонстрировано, что одновременное сочетание фторированных и нефторированных лигандов приводит к возникновению множественных нековалентных взаимодействий ($\pi \cdots \pi$, $C-H \cdots F$, $C-F \cdots \pi$ и др.), что влияет на геометрию металлоостова, полиэдры ионов металлов и фотолюминесцентные свойства (замечено в сопоставлении с моноанионными аналогами) [15–17]. В зависимости от выбранных сочетаний анионов наблюдалось формирование одной или нескольких неупорядоченных позиций, которые одновременно занимали оба аниона.

Однако попытки сочетания пентафторбензоатных и бензоатных анионов в составе соединений цинка и кадмия, в аналогичных условиях приводили только к получению моноанионных комплексов [18]. Препятствовать формированию смешанно-анионных соединений в данном случае может как гораздо более низкая растворимость моноанионных соединений, так, по-видимому, и значительное структурное многообразие формирующихся соединений цинка и кадмия. Для ранее исследованных соединений лантанидов с анионами монокарбоновых кислот и молекулами 1,10-фенантролина было характерно формирование биядерных комплексов близкого строения, что способствовало из-за сходства геометрии моноанионных аналогов образованию смешанно-анионных соединений. Поэтому ожидается, что для соединений цинка и кадмия с аналогичным набором лигандов могут быть получены как моно- [19, 20], би- [21, 22] и трехъядерные соединения [23, 24], так и координационные полимеры [25, 26].

Таким образом, в дальнейших работах нами изучена возможность получения смешанно-анионных соединений с наиболее схожими по геометрическим и стерическим параметрам анионами, которые проявляют значительную комплементарность и способны формировать неупорядоченные позиции всех анионов в составе соединений. В рамках исследования предприняты попытки синтеза соединений цинка и кадмия с сочетанием бензоатного (bz) и дифторбензоатного (F_2b), бензоатного и 4-гидроксибензоатного (ОНb), 3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензоатного (Cl_2F_3b) и 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензоатного (BrF_4b), а также пентафторбензоатного (F_5b) и 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензоатного анионов, что привело к требуемым смешанно-анионным соединениям, которые способны к варьированию состава в широком диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом соединений, выполняли на воздухе с использованием метанола (ХЧ), ацетонитрила (ХЧ), бензола (ХЧ). Для получения новых соединений использовали следующие реагенты: бензойная кислота (H(bz), 99 %, «Alfa Aesar»), 4-гидроксибензойная кислота (H(ОНb), 99 %, «Alfa Aesar»), 3,5-дифторбензойная кислота (H(F_2b), 98 %, «TCI»), 3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензойная кислота (H(Cl_2F_3b), 97 %, «P&M Invest»), 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота (H(BrF_4b), 98 %, «P&M Invest»), пентафторбензойная кислота (H(F_5b), 99 %, «P&M Invest»), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99 %, «Химкрафт»), $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99 %, «Химкрафт»).

Синтез $[Zn(phen)(F_2b)_{0.15}(bz)_{1.85}]$ (1). К раствору ацетата цинка (0.030 г, 0.120 ммоль) в 5 мл ацетонитрила и 5 мл метанола прибавляли 3,5-дифторбензойную кислоту (0.019 г, 0.120 ммоль) и бензойную кислоту (0.015 г, 0.120 ммоль), перемешивали до растворения реагентов при 50 °С. Затем к раствору прибавляли навеску 1,10-фенантролина (0.024 г, 0.120 ммоль) и перемешивали 20 мин. Полученный раствор оставляли медленно упариваться при комнатной температуре, и через пять суток наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Выход соединения составил 0.021 г (37 %) в расчете на исходное количество ацетата цинка.

Найдено (%): С 63.5, Н 3.8, N 5.6; для $C_{104}H_{70.8}F_{1.2}Zn_4N_8O_{16}$ вычислено (%): С 63.3, Н 3.6, N 5.7.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3070 сл., 1620 с., 1597 с., 1581 с., 1517 ср., 1495 ср., 1473 ср., 1446 ср., 1436 ср., 1397 с., 1346 ср., 1320 с., 1306 ср., 1296 ср., 1225 ср., 1177 ср., 1164 ср., 1142 сл., 1117 ср., 1071 ср., 1047 сл., 1023 ср., 984 ср., 946 ср., 904 сл., 892 сл., 848 сл., 786 ср., 759 ср., 718 с., 686 ср., 664 ср., 615 ср., 577 сл.

Синтез $[\text{Zn}_3(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_4(\text{bz})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (2). Синтез соединения **2** проводили по методике для соединения **1** с использованием 3,5-дифторбензойной кислоты (0.028 г, 0.180 ммоль) и бензойной кислоты (0.007 г, 0.060 ммоль). Полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться. Через сутки были получены бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 0.019 г (33 %) в расчете на исходное количество ацетата цинка.

Найдено (%): С 55.5, Н 3.1, N 5.4; для $\text{C}_{70}\text{H}_{44}\text{Zn}_3\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_{12}$ вычислено (%): С 55.7, Н 3.0, N 5.6.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3069 сл., 2935 сл., 2165 сл., 1606 с., 1577 с., 1517 ср., 1494 ср., 1469 ср., 1436 ср., 1425 ср., 1375 с., 1347 ср., 1321 с., 1302 ср., 1286 ср., 1220 ср., 1173 ср., 1146 ср., 1115 ср., 1068 ср., 1050 сл., 1022 ср., 982 ср., 951 с., 916 сл., 904 сл., 866 сл., 843 сл., 792 ср., 758 ср., 720 с., 677 ср., 670 ср., 614 ср., 569 сл.

Синтез $[\text{Cd}_3(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_{4.1}(\text{bz})_{1.9}]$ (3_{4.1}). К раствору ацетата кадмия (0.030 г, 0.128 ммоль) в 5 мл ацетонитрила и 5 мл метанола с интенсивным перемешиванием при 50 °С прибавляли навески 3,5-дифторбензойной кислоты (0.021 г, 0.128 ммоль) и бензойной кислоты (0.017 г, 0.128 ммоль), после полного растворения кислот прибавляли 1,10-фенантролин (0.051 г, 0.256 ммоль). Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться. Через пять суток наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Выход: 0.039 г (58 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 50.6, Н 2.1, N 3.3; для $\text{C}_{264}\text{H}_{151.2}\text{Cd}_3\text{F}_{32.8}\text{N}_{16}\text{O}_{48}$ вычислено (%): С 50.4, Н 2.4, N 3.5.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3063 сл., 2160 сл., 1978 сл., 1715 ср., 1618 с., 1567 с., 1515 с., 1495 ср., 1466 ср., 1448 ср., 1425 ср., 1379 с., 1319 с., 1300 ср., 1220 ср., 1206 ср., 1182 ср., 1140 ср., 1102 ср., 1073 ср., 1049 сл., 1024 ср., 980 ср., 948 с., 889 ср., 847 сл., 781 ср., 727 с., 681 ср., 667 ср., 615 ср., 564 сл.

Синтез $[\text{Cd}_3(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_{4.9}(\text{bz})_{1.1}]$ (3_{4.9}). Синтез соединения **3_{4.9}** проводили по методике для соединения **3_{4.1}** с использованием 3,5-дифторбензойной кислоты (0.031 г, 0.192 ммоль) и бензойной кислоты (0.008 г, 0.064 ммоль). Полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться. Через трое суток образовались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 0.019 г (28 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 49.6, Н 2.5, N 3.3; для $\text{C}_{264}\text{H}_{144.8}\text{Cd}_3\text{F}_{39.2}\text{N}_{16}\text{O}_{48}$ вычислено (%): С 49.5, Н 2.3, N 3.5.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3063 сл., 2160 сл., 1979 сл., 1704 ср., 1618 с., 1567 с., 1514 с., 1495 ср., 1467 ср., 1429 ср., 1376 с., 1319 с., 1302 ср., 1224 ср., 1211 ср., 1189 ср., 1173 ср., 1141 ср., 1113 ср., 1068 ср., 1048 сл., 1024 ср., 984 ср., 949 с., 896 ср., 846 сл., 784 ср., 774 ср., 727 с., 677 ср., 665 ср., 617 ср., 562 сл.

Синтез $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_4]$ (4). К раствору ацетата кадмия (0.070 г, 0.264 ммоль) в 10 мл метанола и 10 мл ацетонитрила с интенсивным перемешиванием при 50 °С прибавляли 3,5-дифторбензойной кислоту (0.084 г, 0.528 ммоль), после полного растворения кислоты прибавляли 1,10-фенантролин (0.053 г, 0.264 ммоль). Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и через трое суток наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Выход: 0.062 г (39 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 51.2, Н 2.5, N 4.6; для $\text{C}_{104}\text{H}_{56}\text{Cd}_2\text{F}_{16}\text{N}_8\text{O}_{16}$ вычислено (%): С 51.5, Н 2.3, N 4.6.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 3059 сл., 2561 сл., 1953 сл., 1716 ср., 1620 с., 1558 с., 1514 с., 1495 ср., 1451 ср., 1427 ср., 1393 с., 1343 ср., 1317 сл., 1267 ср., 1243 ср., 1227 ср., 1195 ср., 1176 ср., 1140 ср., 1110 ср., 1089 ср., 1075 ср., 1048 ср., 1031 ср., 1004 ср., 980 ср., 943 с., 911 ср., 875 ср., 863 с., 849 с., 776 ср., 724 с., 698 ср., 655 ср., 617 ср., 554 сл.

Синтез $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{OHb})_{0.8}(\text{bz})_{3.2}]$ (5_{0.8}). К раствору ацетата кадмия (0.030 г, 0.128 ммоль) в 5 мл ацетонитрила и 5 мл метанола с интенсивным перемешиванием при 50 °С прибавляли навески 4-гидроксibenзойной кислоты (0.009 г, 0.064 ммоль) и бензойной кислоты (0.023 г,

0.192 ммоль), после полного растворения кислот прибавляли 1,10-фенантролин (0.026 г, 0.128 ммоль). Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться. Через десять суток наблюдали образование бесцветных кристаллов, пригодных для РСА. Выход: 0.038 г (55 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 57.9, Н 3.5, N 5.0; для $C_{208}H_{144}Cd_8N_{16}O_{35.2}$ вычислено (%): С 57.7, Н 3.4, N 5.2.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1936 сл., 1682 ср., 1646 сл., 1609 с., 1585 с., 1569 с., 1508 ср., 1436 ср., 1420 с., 1342 с., 1299 ср., 1277 ср., 1222 ср., 1209 ср., 1161 ср., 1140 ср., 1100 ср., 1064 ср., 1025 сл., 1000 сл., 951 сл., 909 ср., 850 с., 786 с., 714 с., 683 ср., 667 ср., 640 с., 602 ср., 588 ср., 565 сл.

Синтез $[Cd_2(phen)_2(OHb)_{1.1}(bz)_{2.9}]$ (5_{1.1}**).** Синтез соединения **5_{1.1}** проводили по методике для соединения **5_{0.8}** с использованием 4-гидроксibenзойной кислоты (0.018 г, 0.128 ммоль) и бензойной кислоты (0.016 г, 0.128 ммоль). Полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться. Через семь суток образовались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 0.035 г (50 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 57.3, Н 3.4, N 5.1; для $C_{208}H_{144}Cd_8N_{16}O_{36.4}$ вычислено (%): С 57.4, Н 3.3, N 5.2.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1922 сл., 1699 ср., 1621 сл., 1609 с., 1591 с., 1535 с., 1512 ср., 1444 ср., 1424 с., 1397 с., 1342 с., 1299 ср., 1281 ср., 1219 ср., 1207 ср., 1161 ср., 1140 ср., 1098 ср., 1067 ср., 1048 сл., 1024 сл., 993 сл., 944 сл., 909 ср., 852 с., 787 с., 717 с., 691 ср., 670 ср., 637 с., 628 ср., 602 ср., 590 ср., 567 сл.

Синтез $[Cd_2(phen)_2(OHb)_{1.4}(bz)_{2.6}]$ (5_{1.4}**).** Синтез соединения **5_{1.4}** проводили по методике для соединения **5_{0.8}** с использованием 4-гидроксibenзойной кислоты (0.027 г, 0.192 ммоль) и бензойной кислоты (0.008 г, 0.064 ммоль). Полученную реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли медленно упариваться. Через семь суток образовались бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 0.035 г (50 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 57.0, Н 3.1, N 5.0; для $C_{208}H_{144}Cd_8N_{16}O_{37.6}$ вычислено (%): С 57.2, Н 3.3, N 5.1.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1922 сл., 1699 ср., 1621 сл., 1605 с., 1591 с., 1535 с., 1513 ср., 1444 ср., 1424 с., 1384 с., 1341 с., 1301 ср., 1280 ср., 1234 ср., 1207 ср., 1163 ср., 1141 ср., 1102 ср., 1090 сл., 1067 ср., 1051 сл., 1024 сл., 993 сл., 944 сл., 909 ср., 846 с., 785 с., 724 с., 716 с., 701 ср., 691 ср., 670 ср., 640 ср., 624 с., 604 ср., 587 ср., 566 сл.

Синтез $[Cd(phen)(BrF_4b)(F_5b)]_n$ (6**).** Синтез проводили методом медленного смешения. В 10 мл бензола растворяли навеску 1,10-фенантролина (0.009 г, 0.043 ммоль), раствор помещали на дно пробирки. Следом делали прослойки из чистых растворителей: сначала аккуратно наслаивали 3 мл бензола, затем 3 мл метанола. Навески ацетата кадмия (0.010 г, 0.043 ммоль), 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензойной (0.012 г, 0.043 ммоль) и 0.009 г (0.043 ммоль) пентафторбензойной кислот растворяли в 10 мл метанола, полученный раствор наслаивали сверху. Через две недели получены бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Выход соединения составил 0.016 г (45 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 40.5, Н 1.1, N 3.7; для $C_{104}H_{32}Br_4Cd_4F_{36}N_8O_{16}$ вычислено (%): С 40.2, Н 1.0, N 3.6.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 2160 сл., 1979 сл., 1648 сл., 1609 сл., 1593 сл., 1517 ср., 1486 с., 1471 с., 1449 сл., 1431 ср., 1411 ср., 1385 с., 1348 ср., 1318 сл., 1286 сл., 1263 сл., 1248 сл., 1221 ср., 1210 сл., 1142 ср., 1103 ср., 1088 сл., 1051 ср., 991 ср., 976 с., 924 ср., 862 ср., 809 сл., 774 сл., 754 с., 727 ср., 661 сл., 619 сл., 592 сл., 564 сл.

Синтез $[Cd(phen)(Cl_2F_3b)_{0.5}(BrF_4b)_{1.5}]_n$ (7**).** Синтез соединения **7** проводили методом медленного смешения по методике для соединения **6** с использованием 3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензойной кислоты (0.009 г, 0.043 ммоль) вместо пентафторбензойной. Через две недели полу-

чены бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Выход: 0.010 г (31 %) в расчете на исходное количество ацетата кадмия.

Найдено (%): С 38.2, Н 0.8, N 3.2; для $C_{104}H_{32}Br_6Cd_4F_{30}N_8O_{16}Cl_4$ вычислено (%): С 38.0, Н 1.0, N 3.4.

ИК спектр (НПВО; ν , cm^{-1}): 1978 сл., 1610 с., 1592 с., 1516 ср., 1483 ср., 1470 с., 1432 ср., 1411 ср., 1385 с., 1365 ср., 1264 сл., 1248 сл., 1209 сл., 1186 сл., 1141 ср., 1102 ср., 1075 сл., 1051 ср., 1033 сл., 991 сл., 975 с., 862 ср., 843 ср., 809 сл., 777 сл., 753 с., 727 ср., 709 ср., 683 сл., 661 сл., 615 сл., 599 сл., 568 сл.

ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре «Jasco FT/IR-4700» (Китай), оснащенном приставкой «PIKE MIRacle™» методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–550 cm^{-1} .

Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе «EuroEA 3000 (EuroVector)».

Рентгенструктурный анализ (РСА) монокристаллов соединений выполнен на дифрактометре «BRUKER D8 VENTURE», оборудованном PHOTON II CPAD детектором (MoK α , графитовый монохроматор). Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS. Структуры расшифрованы с помощью алгоритма двойного пространства [27] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели «наездника». Расчеты проведены по комплексу программ SHELX [28] с использованием Olex2 [29]. Заселенности неупорядоченных позиций анионов определяли через свободные переменные и округляли с точностью до 0.05; геометрию полиэдров – по значению коэффициента CShM с использованием программы SHAPE 2.1 [30]. Коэффициент CShM показывает отклонение координат атомов в координационном окружении иона металла от вершин идеальных многогранников. Полное соответствие геометрии полиэдра с идеальными многогранниками достигается при значении CShM, равном 0. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. 1 и 2, их основные расстояния и углы – в табл. 3,

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры кристаллов 1, 2, 3_{4,1}, 3_{4,9} и 4

Параметр	1	2	3 _{4,1}	3 _{4,9}	4
1	2	3	4	5	6
CCDC	2554598	2554599	2554600	2554601	2554602
Формула	$C_{26}H_{17.7}F_{0.3}N_2O_4Zn$	$C_{70}H_{44}F_8N_6O_{12}Zn_3$	$C_{66}H_{37.8}Cd_3F_{8.2}N_4O_{12}$	$C_{66}H_{36.2}Cd_3F_{9.8}N_4O_{12}$	$C_{26}H_{14}CdF_4N_2O_4$
<i>M</i> , г/моль	493.19	1509.22	1571.80	1600.59	606.79
<i>T</i> , К	150	150	150	150	150
Сингония	Моноклиная	Триклиная	Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$C2/C$	$C2/C$	$P2/c$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7.4940(6), 16.6275(12), 17.9533(16)	11.0662(8), 11.8878(8), 12.6352(10)	14.6074(10), 18.9520(14), 20.7093(16)	14.5765(18), 18.968(2), 20.725(3)	8.2046(15), 10.6869(15), 25.544(4)
α , β , γ , град.	90, 101.707(3), 90	92.644(3), 104.564(3), 105.459(2)	90, 91.651(3), 90	90, 91.376(5), 90	90, 91.920(6), 90
<i>V</i> , Å ³	2190.6(3)	1539.1(2)	5730.8(7)	5728.7(13)	2238.4(6)
<i>Z</i>	4	1	4	4	4
μ , мм ⁻³	1.160	1.256	1.201	1.208	1.048
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.712 / 0.759	0.622 / 0.698	0.656 / 0.698	0.637 / 0.726	0.704 / 0.760
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.495	1.628	1.822	1.856	1.801

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3	4	5	6
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$, град.	2.317–25.926	1.985–26.058	1.968–26.084	1.966–26.041	2.066–26.130
Отражений измеренных / с $I > 2\sigma(I)$	12168 / 3171	18266 / 5452	21912 / 4362	14004 / 3380	15206 / 3344
R_{int}	0.0615	0.0441	0.0973	0.0793	0.0737
GOOF	1.025	1.024	1.026	0.940	1.010
$R_1^{\#1}$	0.0486	0.0503	0.0511	0.0656	0.0499
$wR_2^{\#2}$	0.1020	0.1158	0.1139	0.1937	0.1153
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$, e/Å ³	–0.377 / 0.318	–0.539 / 0.379	–1.064 / 0.839	–1.058 / 1.292	–0.948 / 0.563

$$^{\#1} R_1 = \sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|.$$

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

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры кристаллов **5_{0.8}**, **5_{1.1}**, **5_{1.4}**, **6** и **7**

Параметр	5_{0.8}	5_{1.1}	5_{1.4}	6	7
CCDC	2554603	2554604	2554605	2554607	2554606
Формула	C ₅₂ H ₃₆ Cd ₂ N ₄ O _{8.8}	C ₅₂ H ₃₆ Cd ₂ N ₄ O _{9.1}	C ₅₂ H ₃₆ Cd ₂ N ₄ O _{9.4}	C ₂₆ H ₈ BrCdF ₉ N ₂ O ₄	C ₅₂ H ₁₆ Br ₃ Cd ₂ Cl ₂ F ₁₅ N ₄ O ₈
M , г/моль	1082.45	1087.25	1092.05	775.65	1645.12
T , К	150	150	150	150	150
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/C$	$C2/C$	$C2/C$	$C2/C$	$C2/C$
a, b, c , Å	22.1647(9), 10.0796(4), 20.0582(9)	22.3269(12), 10.0740(6), 20.0066(12)	22.423(2), 10.0764(10), 19.8992(16)	24.727(2), 13.7205(11), 7.3318(6)	25.047(3), 13.8748(16), 7.3437(12)
β , град.	103.964(2)	103.685(2)	103.536(3)	97.174(4)	97.257(6)
V , Å ³	4348.8(3)	4372.2(4)	4371.1(7)	2467.9(4)	2531.7(6)
Z	4	4	4	4	2
μ , мм ^{–3}	1.043	1.039	1.040	2.088	3.431
$T_{\min} / T_{\max}$	0.748 / 0.798	0.622 / 0.698	0.625 / 0.687	0.408 / 0.745	0.607 / 0.692
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.653	1.652	1.659	2.088	2.158
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$, град	2.231–26.151	2.229–26.036	2.227–26.132	2.900–26.008	2.864–26.028
Отражений измеренных / с $I > 2\sigma(I)$	10824 / 3431	16622 / 3199	10560 / 2918	9545 / 2178	9868 / 2141
R_{int}	0.0410	0.0639	0.0528	0.0865	0.0966
GOOF	1.048	1.022	1.029	1.154	1.184
$R_1^{\#1}$	0.0364	0.0485	0.0497	0.0481	0.0717
$wR_2^{\#2}$	0.0865	0.1022	0.1108	0.1127	0.1738
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$, e/Å ³	–0.449 / 0.529	–0.547 / 0.458	–0.475 / 0.441	–1.135 / 0.722	–1.335 / 0.900

$$^{\#1} R_1 = \sum \|F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o|.$$

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

коэффициент CShM в табл. 4, основные расстояния и углы внутри- и межмолекулярных взаимодействий – в табл. 5–7.

Т а б л и ц а 3

Основные геометрические характеристики соединений 1–7

Связь	1 M = Zn	2 M = Zn	3_{4,1} M = Cd	3_{4,9} M = Cd	4 M = Cd
M—N	2.105(3), 2.188(3)	2.098(3), 2.175(3)	2.320(4), 2.358(4)	2.313(6), 2.350(6)	2.347(4), 2.369(4)
M—O (RCOO)	2.004(2)–2.395(2)	2.014(3)–2.435(3)	2.231(4)–2.499(4)	2.238(7)–2.510(7)	2.283(3)–2.623(3)
M···M	–	3.398(1)	3.575(1)	3.568(1)	3.772(1)
Связь	5_{0,8} M = Cd	5_{1,1} M = Cd	5_{1,4} M = Cd	6 M = Cd	7 M = Cd
Cd—N	2.353(3), 2.367(3)	2.361(4), 2.380(4)	2.350(4), 2.371(4)	2.352(4)	2.372(7)
Cd—O (RCOO)	2.285(2)–2.520(12)	2.278(4)–2.530(14)	2.266(3)–2.530(3)	2.428(4)–2.465(4)	2.421(7)–2.479(6)
Cd···Cd	3.769(1)	3.757(1)	3.746(1)	3.976(1)	3.995(1)

Т а б л и ц а 4

Значения CShM для координационных полиэдров атомов кадмия или цинка в соединениях 1–7

Соединение	Полиэдр
1	Октаэдр, O_h (6.181)
2	Zn1: Октаэдр, O_h (0.078) Zn2: Октаэдр, O_h (2.900)
3_{4,1}	Cd1: Октаэдр, O_h (0.176) Cd2: Октаэдр, O_h (5.959)
3_{4,9}	Cd1: Октаэдр, O_h (5.984) Cd2: Октаэдр, O_h (0.169)
4	Cd1: Одношапочная тригональная призма, C_{2v} (3.959)
5_{0,8}	Cd1: Одношапочная тригональная призма, C_{2v} (5.750)
5_{1,1}	Cd1: Одношапочная тригональная призма, C_{2v} (5.727)
5_{1,4}	Cd1: Одношапочная тригональная призма, C_{2v} (4.486)
6	Cd1: Квадратная антипризма, D_{4d} (2.787)
7	Cd1: Квадратная антипризма, C_{2v} (2.777)

Т а б л и ц а 5

 $\pi \cdots \pi$ -Взаимодействия в кристаллических упаковках соединений 1–7

Взаимодействие	$Cg \cdots Cg$, Å	Код симметрии	$Cg \cdots \text{Перп}$, Å	α , град.
1	2	3	4	5
Соединение 1				
phen···phen	3.564(2)	2–x, 1–y, 1–z	3.377(2)	0.0(2)
Соединение 2				
phen···phen	3.643(2)	2–x, 1–y, 2–z	3.322(2)	0.0(2)
F ₂ b/bz···F ₂ b/bz	3.489(2)	1–x, –y, 1–z	3.397(2)	0.0(2)
F ₂ b/bz···F ₂ b/bz	3.587(2)	1–x, 1–y, 1–z	3.420(1)	2.0(2)
phen···F ₂ b/bz	3.695(2)	2–x, 1–y, 1–z	3.421(2)	9.0(2)

О к о н ч а н и е т а б л . 5

1	2	3	4	5
Соединение 3_{4,1}				
phen...F ₂ b/bz	3.648(3)	$x, 1-y, -1/2+z$	3.385(2)	7.6(3)
F ₂ b/bz...F ₂ b/bz	3.611(3)	$x, 1-y, -1/2+z$	3.382(2)	7.7(3)
phen...phen	3.734(3)	$1/2-x, 3/2-y, 1-z$	3.427(2)	0.8(3)
Соединение 3_{4,9}				
phen...F ₂ b/bz	3.608(5)	$1-x, 1-y, 1-z$	3.417(4)	7.6(4)
F ₂ b/bz...F ₂ b/bz	3.630(6)	$-1/2+x, -1/2+y, z$	3.495(4)	7.9(5)
phen...phen	4.756(4)	$1/2-x, 3/2-y, 1-z$	3.438(2)	0.5(4)
Соединение 4				
F ₂ b...F ₂ b	3.589(3)	$1-x, y, 3/2-z$	3.318(2)	3.4(2)
F ₂ b...F ₂ b	3.534(3)	$1-x, 1-y, 1-z$	3.353(2)	0.0(2)
phen...phen	3.624(3)	$1-x, y, 3/2-z$	3.449(2)	0.3(3)
phen...phen	3.674(3)	$2-x, y, 3/2-z$	3.540(2)	2.6(3)
Соединение 5_{0,8}				
phen...phen	3.494(2)	$1-x, y, 1/2-z$	3.476(2)	4.8(2)
Соединение 5_{1,1}				
phen...phen	3.499(4)	$1-x, y, 1/2-z$	3.477(2)	4.6(3)
Соединение 5_{1,4}				
phen...phen	3.490(4)	$1-x, y, 1/2-z$	3.459(3)	4.2(3)
Соединение 6				
phen...F ₃ b	3.704(6)	$1-x, 1-y, 1-z$	3.290(2)	7.6(5)
phen...BrF ₄ b	3.647(6)	$1-x, 1-y, 1-z$	3.256(2)	9.4(5)
Соединение 7				
phen...BrF ₄ b	3.95(2)	$1-x, y, 3/2-z$	3.366(4)	12
phen...Cl ₂ F ₃ b	3.600(7)	$1-x, y, 3/2-z$	3.272(4)	7.5(6)

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

О—Н...О, С—Н...О, С—Н...Cl и С—Н...F взаимодействия
в кристаллических упаковках соединений **1–7**

Взаимодействие	Расстояние, Å				Код симметрии
	X—H ^{#1}	C—H...A, град.	H...A	C...A	
1	2	3	4	5	6
Соединение 1					
C7—H7...O3	0.95	145	2.45	3.274(4)	$1+x, x, z$
C8—H8...O2	0.95	160	2.37	3.274(5)	$1+x, x, z$
C10—H10...O4	0.95	151	2.50	3.358(4)	$x, 3/2-x, -1/2+z$
C11—H11...F15A	0.95	111	2.55	3.026(15)	$1-x, -1/2+x, 1/2-z$
C20—H20...F17A	0.95	124	2.29	2.938(17)	$-x, -1/2+x, 1/2-z$
C26—H26...O3	0.95	123	2.47	3.095(4)	$1-x, 1-x, 1-z$

О к о н ч а н и е т а б л . 6

1	2	3	4	5	6
Соединение 2					
C3S—H3SA...F18A	0.98	141	2.52	3.339(8)	
C10—H10...O5	0.95	154	2.58	3.462(5)	2-x, 1-x, 1-z
C17—H17...O4	0.95	156	2.33	3.217(5)	1-x, 1-x, 1-z
C19—H19...F11A	0.95	136	2.48	3.225(7)	-1+x, -1+x, z
C22—H22...O5	0.95	136	2.48	3.234(5)	2-x, 1-x, 1-z
C31—H31...N1S	0.95	179	2.44	3.391(6)	1+x, x, 1+z
Соединение 3 _{4,1}					
C10—H10...O5	0.95	171	2.55	3.488(7)	1-x, x, 1/2-z
C12—H12...F18	0.95	168	2.45	3.385(9)	1/2+x, 3/2-x, 1/2+z
C17—H17...O1	0.95	151	2.59	3.451(7)	x, 1-x, -1/2+z
C33—H33...O4	0.95	153	2.33	3.208(7)	-1/2+x, 3/2-x, 1/2+z
Соединение 3 _{4,9}					
C3—H3...O3	0.95	150	2.58	3.437(10)	1-x, 1-x, 1-z
C19—H19...F4	0.95	167	2.48	3.410(14)	3/2-x, 3/2-x, 1-z
C21—H21...O2	0.95	171	2.55	3.491(12)	
C32—H32...O6	0.95	151	2.35	3.217(12)	-1/2+x, 3/2-x, 1/2+z
Соединение 4					
C3—H3...O3	0.95	173	2.26	3.209(7)	2-x, x, 3/2-z
C15—H15...O4	0.95	139	2.37	3.149(7)	1-x, x, 3/2-z
Соединение 5 _{0,8}					
C14B—H14B...O3B	0.95	100	2.32	2.660(17)	
C15—H15...O3B	0.95	120	2.31	2.900(10)	
C22—H22...O1	0.95	147	2.45	3.289(5)	1-x, 1-x, 1-z
C26—H26...O2	0.95	146	2.46	3.292(5)	x, -1+x, z
Соединение 5 _{1,1}					
O3B—H3BA...O5	0.84	161	1.88	2.690(11)	1/2-x, 1/2+x, 1/2-z
C15—H15...O2B	0.95	120	2.58	3.162(13)	1-x, x, 1/2-z
C17—H17...O5	0.95	147	2.49	3.330(7)	1-x, 1-x, 1-z
C22—H22...O4	0.95	146	2.49	3.324(7)	x, -1+x, z
C26—H26...O1B	0.95	120	2.29	2.886(14)	
Соединение 5 _{1,4}					
O5—H5...O3	0.84	136	2.00	2.667(8)	1/2-x, 1/2+x, 1/2-z
C7B—H7B...O1B	0.95	100	2.26	2.59(3)	
C15—H15...O1A	0.95	117	2.53	3.079(11)	
C22—H22...O3	0.95	149	2.49	3.340(8)	1-x, 1-x, 1-z
C26—H26...O2	0.95	147	2.48	3.320(8)	x, -1+x, z
Соединение 6					
C10—H10...F6A	0.95	169	2.50	3.437(15)	1-x, 1+x, 3/2-z
Соединение 7					
C1—H1...F13A	0.95	158	2.50	3.40(4)	1-x, 1-x, 1-z
C3—H3...Cl10	0.95	168	2.54	3.477(18)	1-x, -x, 1-z

#1 X – атом О или С; А – атом О, Cl или F.

C—F... π и C—Br... π взаимодействия в кристаллических упаковках соединений **2**, **3**, **6**, **7**

Взаимодействие	$X\cdots Cg$, Å	C— $X\cdots Cg$, град.	$X\cdots \text{Perp}$, Å	Код симметрии
Соединение 2				
C11—F11...Cg(phen)	3.272(5)	80.4(3)	3.084	2-x, 1-y, 1-z
Соединение 3_{4,1}				
C6—F6...Cg(phen)	3.283(8)	170.2(6)	2.912	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
C18—F18...Cg(phen)	3.149(4)	95.0(3)	3.134	x, 1-y, -1/2+z
Соединение 3_{4,9}				
C4—F4...Cg(phen)	3.144(9)	94.8(5)	3.127	1-x, 1-y, 1-z
C13—F13...Cg(phen)	3.313(11)	169.6(8)	2.945	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
Соединение 6				
C5B—Br5B...Cg(BrF ₄ b/F ₃ b)	3.66(2)	88.8(5)	3.254	3/2-x, 1/2-y, 1-z
C5A—F5A...Cg(BrF ₄ b/F ₃ b)	3.313(16)	106.0(12)	3.072	
C6B—F6B...Cg(phen)	3.573(10)	67.9(7)	3.179	1-x, y, 3/2-z
C7A—F7A...Cg(phen)	3.54(5)	107(4)	3.290	1-x, y, 3/2-z
C7B—F7B...Cg(phen)	3.38(3)	99.3(19)	3.180	3/2-x, 1/2-y, 1-z
Соединение 7				
C11B—Br11...Cg(Cl ₂ F ₃ b/F ₃ b)	3.66(2)	88.8(5)	3.254	3/2-x, 1/2-y, 1-z
C9B—F9B...Cg(Cl ₂ F ₃ b/F ₃ b)	3.313(16)	106.0(12)	3.072	
C10B—F10B...Cg(phen)	3.573(10)	67.9(7)	3.179	1-x, y, 3/2-z
C9A—F9A...Cg(Cl ₂ F ₃ b/BrF ₄ b)	3.54(5)	107(4)	3.290	1-x, y, 3/2-z
C11A—F11A...Cg(Cl ₂ F ₃ b/BrF ₄ b)	3.38(3)	99.3(19)	3.180	3/2-x, 1/2-y, 1-z

Порошковые дифрактограммы получены на дифрактометре «Bruker D8 Advance» с детектором «LynxEye» в геометрии Брэгга – Брентано, образец тонко диспергировался на кремниевом держателе с нулевым фоном, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54060$ Å. Полученные данные обработаны в программе TOPAS 4 [31].

Координаты атомов и другие параметры соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2554598 (**1**), 2554599 (**2**), 2554600 (**3_{4,1}**), 2554601 (**3_{4,9}**), 2554602 (**4**), 2554603 (**5_{0,8}**), 2554604 (**5_{1,1}**), 2554605 (**5_{1,4}**), 2554607 (**6**) и 2554606 (**7**) соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез соединений. При взаимодействии ацетата цинка с 3,5-дифторбензойной и бензойной кислотой и 1,10-фенантролином в соотношении 1:0.5:1.5:1 или 1:1:1:1 наблюдалось формирование только кристаллов мооядерного соединения $[\text{Zn}(\text{phen})(\text{F}_2\text{b})_{0.15}(\text{bz})_{1.85}]$ (**1**, схема, рис. 1), в структуре которого одну позицию аниона занимают одновременно F_2b^- и bz^- в соотношении 0.15/0.85, тогда как во второй позиции определяются только анионы bz^- . Здесь и далее соотношения анионов в неупорядоченных положениях рассчитаны при уточнении данных РСА с использованием свободных переменных и зафиксированы с точностью 0.05. Соотношения F_2b^- и bz^- в составе кристаллов, полученных из реакций с разным соотношением реагентов, различались в пределах 5 %. Фазовая чистота образца (рис. S1, Supplementary materials*), полученного

* Supplementary materials для этой статьи доступны для авторизованных пользователей по ссылке doi 10.26902/JSC_id173588.

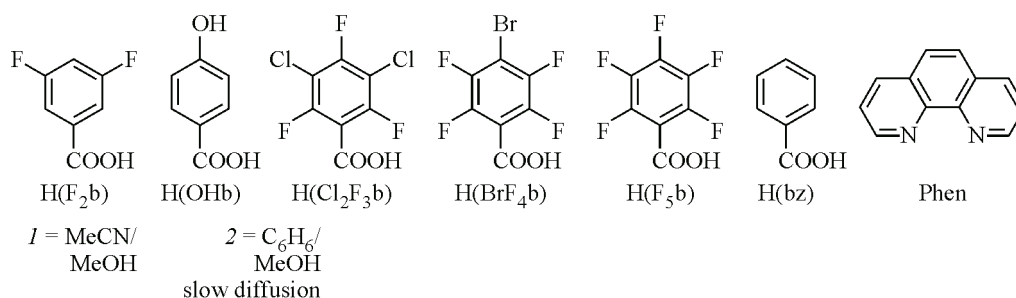
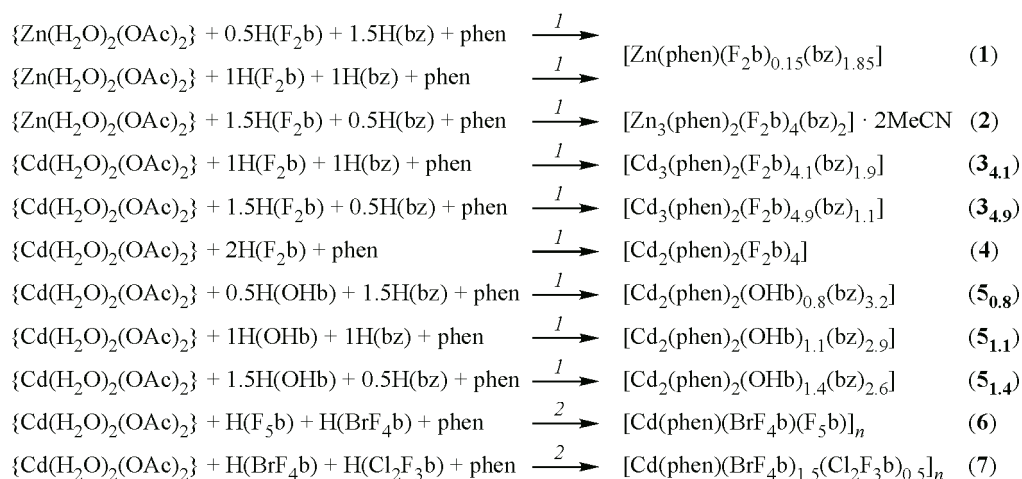
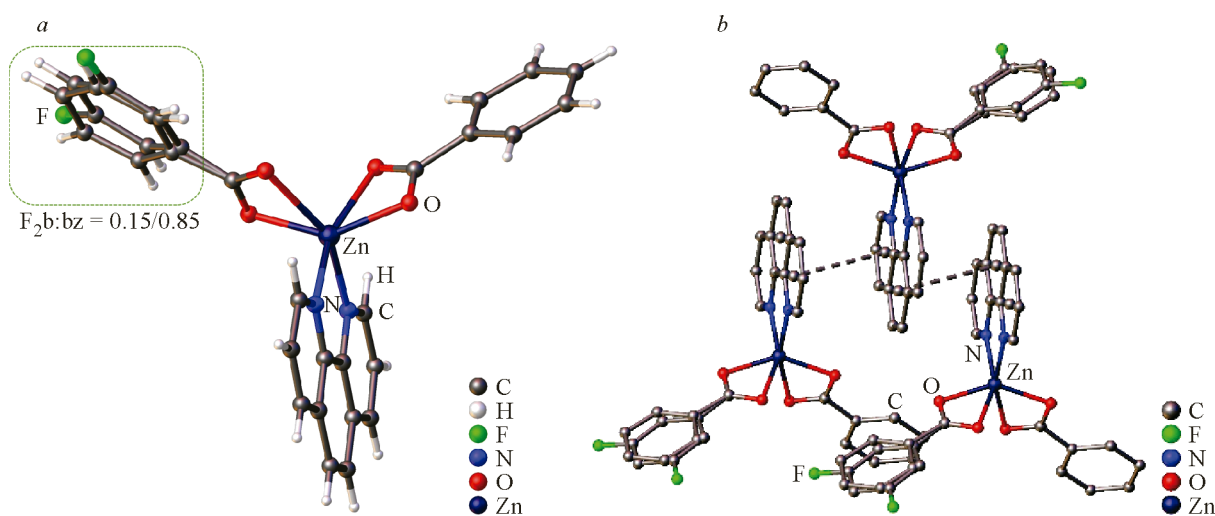


Схема. Синтез соединений 1–7

Рис. 1. Структура (a) и фрагмент кристаллической упаковки (b) соединения 1. Атомы водорода на рисунке (b) не показаны. Штриховыми линиями показаны $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия

из реакции с соотношением реагентов 1:1:1:1, подтверждена методом рентгенофазового анализа (РФА), в Экспериментальной части приведена соответствующая методика.

В ходе исследования бензоатно-3,5-дифторбензоатных комплексов лантанидов нами установлено, что при любом соотношении анионов в составе соединения все их позиции разупорядочены. Такое различие в заселенности позиций анионов в полученном комплексе цинка **1** и лантанидов, несомненно, указывает на существенную роль природы металлоцентров в образовании смешанно-анионных соединений [32].

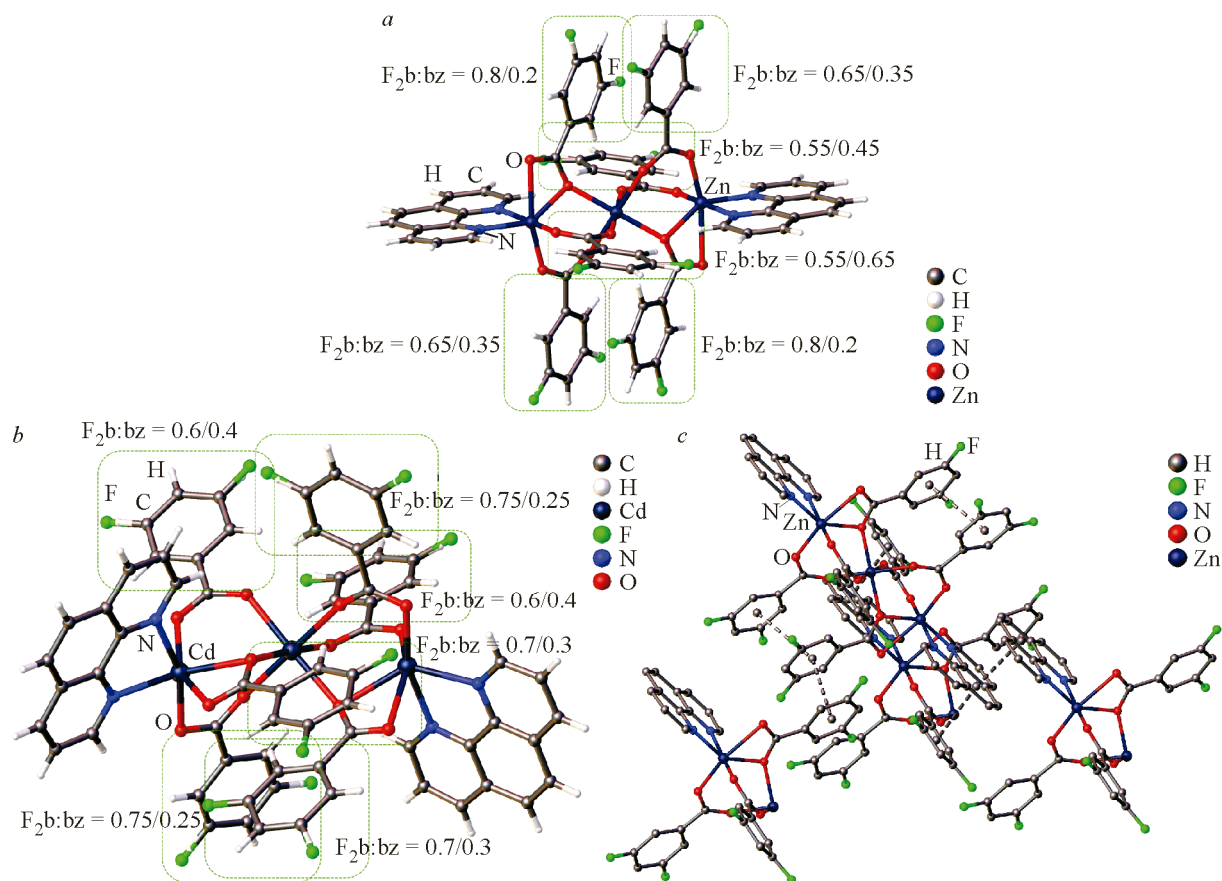


Рис. 2. Строение соединения **2** (a), соединения **3_{4.1}** (b) и фрагмент кристаллической упаковки соединения **2** (c). Атомы водорода на рисунке (c) не показаны. Штриховыми линиями обозначены $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия

Дальнейшее увеличение доли 3,5-дифторбензойной кислоты в реакции при соблюдении соотношения 1:1.5:0.5:1 привело к формированию уже трехъядерного соединения $[\text{Zn}_3(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_4(\text{bz})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (**2**, схема, рис. 2), в структуре которого все анионы неупорядочены, эту позицию одновременно занимают F_2b^- и bz^- , а общее соотношение анионов в составе хорошо согласуется с таковым исходных реагентов.

При замене ацетата цинка на ацетат кадмия в реакции с 3,5-дифторбензойной и бензойной кислотами и 1,10-фенантролином в соотношении 1:1:1:1 и 1:1.5:0.5:1 наблюдалось формирование кристаллов трехъядерных соединений различного состава $[\text{Cd}_3(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_{4.1}(\text{bz})_{1.9}]$ (**3_{4.1}**, схема, рис. 2) и $[\text{Cd}_3(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_{4.9}(\text{bz})_{1.1}]$ (**3_{4.9}**, схема), в структуре которых все позиции анионов также неупорядочены. Поскольку в случае цинка при соотношениях 1:0.5:1.5:1 или 1:1:1:1 были получены одинаковые соединения, то для кадмия соотношение 1:0.5:1.5:1 не использовалось. В случае соединений **3_{4.1}** и **3_{4.9}** варьирование соотношения анионов в составе соединений не оказывает значительного влияния на структуру, и основные геометрические параметры различаются незначительно. Также для исследования влияния второго типа аниона на строение и состав формирующихся соединений был получен дифторбензоатный комплекс кадмия $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{F}_2\text{b})_4]$ (**4**, схема, рис. 3). Интересно отметить, что как бензоатный, так и 3,5-дифторбензоатный моноанионные комплексы кадмия с молекулами phen демонстрируют биядерное строение [33], тогда как одновременное введение в состав соединений анионов F_2b и bz приводит к формированию трехъядерных соединений **3_{4.1}** и **3_{4.9}**. Важно отметить, что при исходном соотношении реагентов 1:1:1:1 цинк и кадмий образуют смешанно-анионные соединения разного состава и строения, а при соотношении 1:1.5:0.5:1 – соединения близкого строения, но разного состава. Фазовая чистота соединений цинка и кадмия **1**, **2** и **3_{4.9}**, полученных при разных соотношениях, подтверждена методом РФА (рис. S1, Supplementary materials).

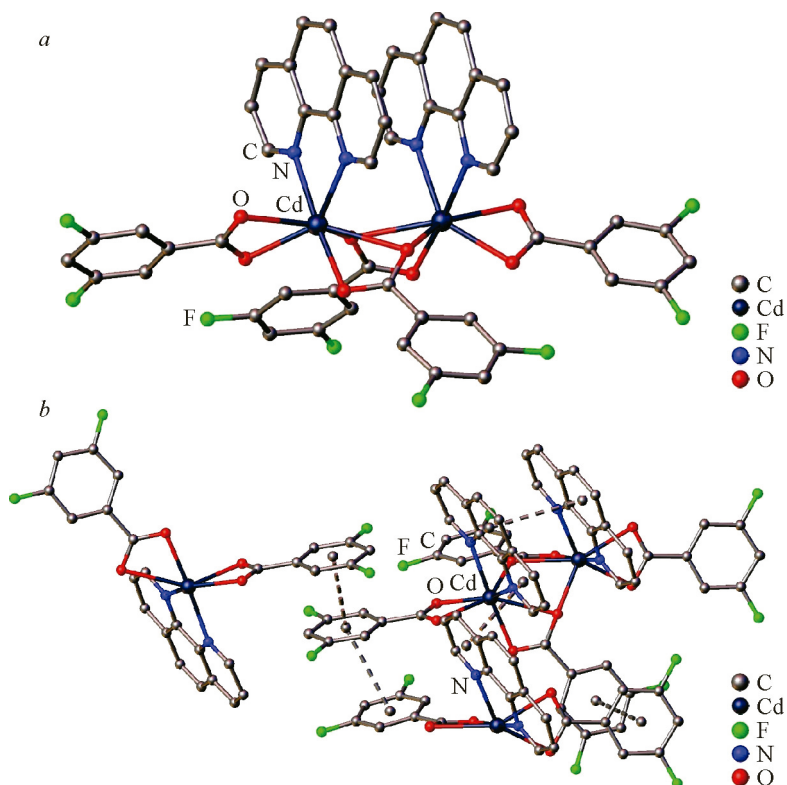


Рис. 3. Строение (a) и фрагмент кристаллической упаковки (b) соединения 4. Атомы водорода на рисунке (b) не показаны. Штриховыми линиями обозначены $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия

Для реакции ацетата кадмия с бензойной и 4-гидроксibenзойной H(OHb) кислотами и 1,10-фенантролином соотношение H(bz)/H(OHb) варьировалось в достаточно широких пределах, что позволило получить серию соединений состава $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{OHb})_x(\text{bz})_{4-x}]$ ($\mathbf{5}_x$, рис. 4, $x = 0.8$, соотношение кислот H(OHb)/H(bz) в реакции = 0.5/1.5; $x = 1.1$, соотношение кислот H(OHb)/H(bz) в реакции 1/1; $x = 1.4$, соотношение кислот H(OHb)/H(bz) в реакции 1.5/0.5). Подстрочный индекс x в нумерации соединения $\mathbf{5}_x$ показывает содержание 4-гидроксibenзоатного аниона в составе биядерного соединения $[\text{Cd}_2(\text{phen})_2(\text{OHb})_x(\text{bz})_{4-x}]$. Фазовая чистота соединений $\mathbf{5}_{0.8}$ и $\mathbf{5}_{1.4}$ с минимальным и максимальным содержанием аниона OHb^- подтверждена методом РФА (рис. S1, Supplementary materials).

В разделе Введение, мы указали, что в отличие от лантанидов в случае кадмия и цинка при попытках получить смешанно-анионные бензоатно-пентафторбензоатные комплексы образовывались гомоанионные комплексы. В настоящей работе мы показали, что использование производных бензойной кислоты, имеющих более близкое строение за счет наличия только одного или двух заместителей, приводит к формированию смешанно-анионных комплексов с бензоатными анионами. Вероятно, с более близкими по свойствам к пентафторбензойной кислоте производными бензойной кислоты также возможно получить смешанно-анионные соединения. Действительно, при взаимодействии ацетата кадмия с пентафторбензойной и 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислотами выделены кристаллы смешанно-анионного координационного полимера $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{BrF}_4\text{b})(\text{F}_5\text{b})]_n$ (**6**, схема). Замена пентафторбензойной кислоты на 3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензойную позволила образовать смешанно-анионное соединение $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{Cl}_2\text{F}_3\text{b})_{0.5}(\text{BrF}_4\text{b})_{1.5}]_n$ (**7**, схема). В структуре полученных соединений все позиции анионов являются неупорядоченными, и в **6** анионы BrF_4b и F_5b находятся в соотношении 0.5/0.5, а в **7** анионы BrF_4b и $\text{Cl}_2\text{F}_3\text{b}$ в соотношении 0.75/0.25.

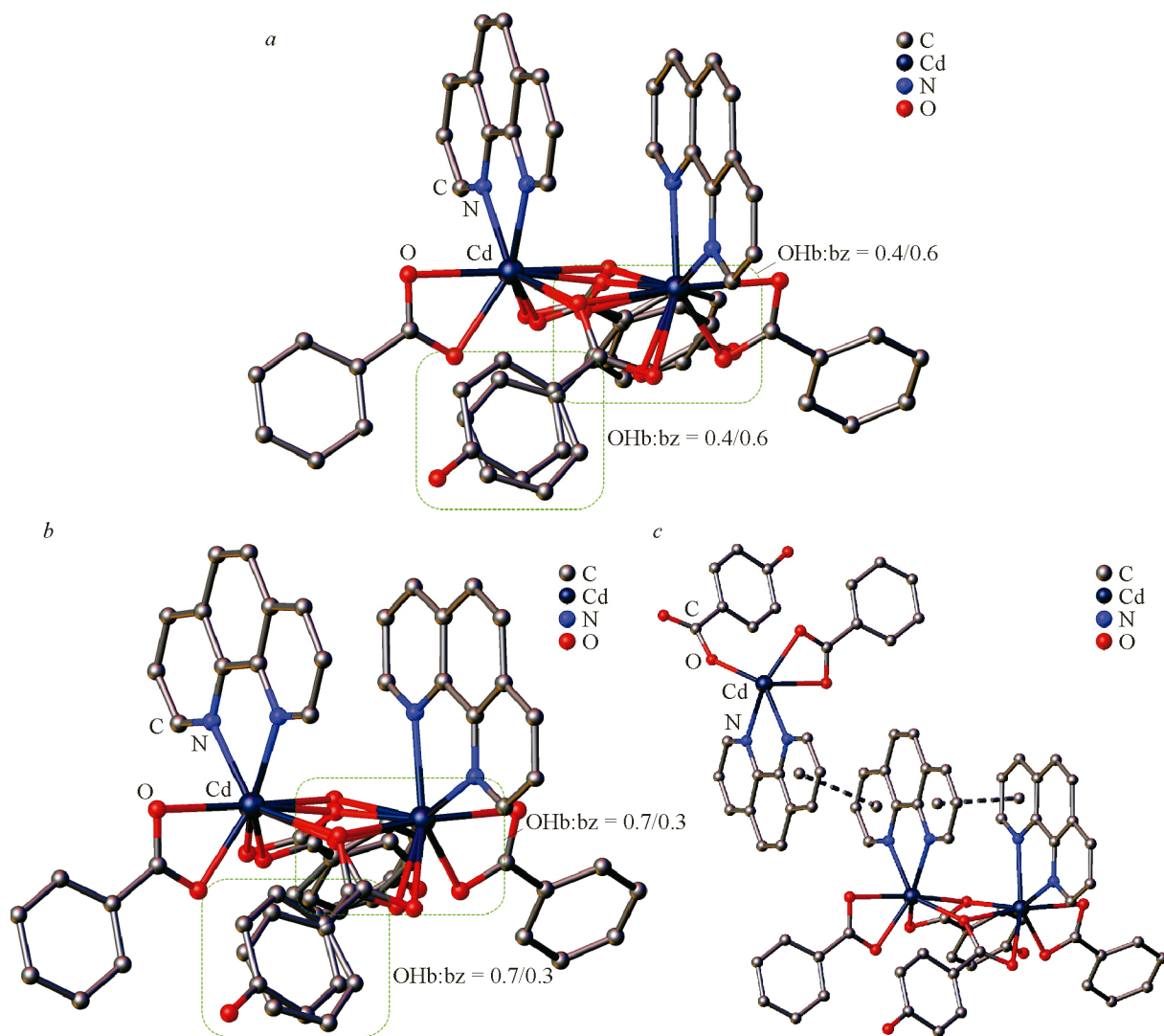


Рис. 4. Строение соединений **5**_{0.8} (a), **5**_{1.4} (b) и фрагмент кристаллической упаковки соединения **5**_{1.4} (c). Атомы водорода не показаны. На рисунке (c) штриховыми линиями обозначены $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия, неупорядоченные позиции анионов не показаны

Строение полученных соединений. В структуре моноядерного соединения **1** ион цинка координирует хелатно связанный упорядоченный анион bz, неупорядоченный анион F₂b/bz в соотношении 0.15/0.85 и молекулу phen, достраивая свое координационное окружение до октаэдра (рис. 1a, табл. 3, 4). Соединение [Zn(phen)(F₂b)_{0.15}(bz)_{1.85}] (**1**) изоструктурно ранее синтезированному бензоатному комплексу [Zn(phen)(bz)₂] [34], и замещение части позиций бензоатного аниона на 3,5-дифторбензоатный анион не приводит к значительному перестроению геометрии соединения. В кристаллической упаковке соединения **1** наблюдается образование $\pi \cdots \pi$ взаимодействий между молекулами phen, что способствует стабилизации супрамолекулярных цепей, направленных вдоль оси *a* (рис. 1b, табл. 5). В свою очередь эти супрамолекулярные цепи связываются в слоистые супрамолекулярные структуры за счет образования множественных C—H $\cdots$ F и C—H $\cdots$ O взаимодействий (табл. 6).

Соединения цинка [Zn₃(phen)₂(F₂b)₄(bz)₂]·2MeCN (**2**) и кадмия [Cd₃(phen)₂(F₂b)_{4.1}(bz)_{1.9}] (**3**_{4.1}) и [Cd₃(phen)₂(F₂b)_{4.9}(bz)_{1.1}] (**3**_{4.9}) демонстрируют аналогичное строение: в их структуре центральный атом металла связан с каждым периферийным атомом металла двумя мостиковыми и хелатно-мостиковыми анионами и формирует линейный трехядерный металлоостов в случае со-

единения цинка (угол Zn—Zn—Zn составляет 180°) и искаженный металлоостов (угол Cd—Cd—Cd составляет $150.32(2)^\circ$) в случае соединений кадмия (рис. 2а, табл. 3, 4). Периферийные атомы металла достраивают свое окружение до искаженного октаэдра за счет координации хелатносвязанной молекулы phen (табл. 4). Соотношение анионов F₂b/bz в составе соединения цинка **2** значительно различается для разных позиций анионов и варьируется от 0.55/0.45 до 0.8/0.2. В случае соединений кадмия **3**_{4,1} и **3**_{4,9} заселенности анионов разнятся менее значительно и лежат в диапазоне 0.6/0.4–0.75/0.25 (рис. 2) и 0.8/0.2–0.85/0.25, причем при возрастании доли дифторбензоатного аниона в соединениях **3**_{4,9} наблюдается равномерное по сравнению с **3**_{4,1} увеличение содержания F₂b аниона во всех позициях лигандов. К тому же увеличение доли дифторбензоатного аниона в составе соединения **3**_{4,9} не приводит к значительному изменению геометрии формирующегося соединения (табл. 3, 4).

Кристаллическая упаковка соединений цинка **2** и кадмия **3**_{4,1} и **3**_{4,9} стабилизирована схожей обширной системой $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий между парами молекул phen, парами F₂b/bz анионов и между F₂b/bz анионами и молекулами phen, что в совокупности приводит к стабилизации супрамолекулярных полимерных слоев (табл. 5). Также в отличие от соединения **1**, в соединениях **2**, **3**_{4,1} и **3**_{4,9} формируются C—F $\cdots$ π взаимодействия (табл. 7), которые в совокупности со множественными взаимодействиями C—H $\cdots$ F и C—H $\cdots$ O приводят к связыванию супрамолекулярных полимерных слоев в супрамолекулярную каркасную структуру (табл. 6).

В структуре дифторбензоатного комплекса кадмия [Cd₂(phen)₂(F₂b)₄] (**4**) атомы металлов связаны двумя мостиковыми анионами F₂b с формированием биядерного металлоостова, и каждый атом металла достраивает свое окружение до одношапочной тригональной призмы за счет координации хелатносвязанного аниона F₂b[–] и молекулы phen (рис. 3, табл. 3, 4). Кристаллическая упаковка соединения **4** стабилизирована системой $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий между парами молекул phen и между анионов парами F₂b[–] (табл. 5), тогда как взаимодействия C—F $\cdots$ π , которые характерны для смешанно-анионных соединений **2** и **3**, в данном случае не формируются.

Биядерные 4-гидроксibenзоатно-бензоатные соединения **5**_x характеризуются идентичным с дифторбензоатным комплексом **4** молекулярным строением. В соединениях **5**_{0,8}, **5**_{1,1} и **5**_{1,4} две из четырех позиций анионов, которые демонстрируют хелатно-мостиковую координацию, неупорядочены, их одновременно занимают bz[–]/ОНb[–] в соотношении 0.6/0.4, 0.45/0.55 и 0.3/0.7 соответственно, тогда как остальные две позиции анионов определяются однозначно, их занимает только bz[–] (рис. 4). Однако в отличие от ранее полученных нами смешанно-анионных соединений лантанидов [12–18], в случае **5**_x соотношение анионов не оказывает значительного влияния на геометрию соединений, и основные геометрические параметры молекул различаются незначительно (табл. 3, 4). Кристаллическая упаковка соединений **5**_x стабилизирована системой $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий между парами молекул phen (рис. 4, табл. 5), тогда как ароматические фрагменты анионов не участвуют в формировании данных взаимодействий. Также кристаллическая упаковка соединений дополнительно стабилизирована за счет участия гидроксогрупп в составе ОНb[–] в формировании межмолекулярных водородных связей с атомами О карбоксильных групп (табл. 5).

Полимерные цепи соединений **6** и **7** построены из симметричных мооядерных фрагментов {Cd(phen)(BrF₄b)(F₅b)} и {Cd(phen)(Cl₂F₃b)_{0,5}(BrF₄b)_{1,5}} соответственно. Атомы Cd в **6** и **7** связаны между собой хелатно-мостиковыми анионами с формированием зигзагообразной полимерной цепи, и каждый атом металла достраивает свое окружение до квадратной антипризмы за счет координации атомов N молекул phen (рис. 5, табл. 3, 4). В структуре координационного полимера **7** все позиции анионов одновременно занимают Cl₂F₃b и BrF₄b в соотношении 0.25/0.75, а в структуре **6** – анионы BrF₄b и F₅b в соотношении 0.5/0.5.

В случае пергалогенбензоатных анионов были получены координационные полимеры, имеющие такое же строение, как и ранее синтезированный нами [Cd(phen)(F₅b)₂]_n [35]. В структуре полимерных цепей соединений **6** и **7** наблюдается формирование схожей системы взаимодействий $\pi \cdots \pi$ и C—F $\cdots$ π между ароматическими фрагментами анионов и молекулами phen, что приводит к параллельной ориентации всех ароматических фрагментов (рис. 5, табл. 5). Такое

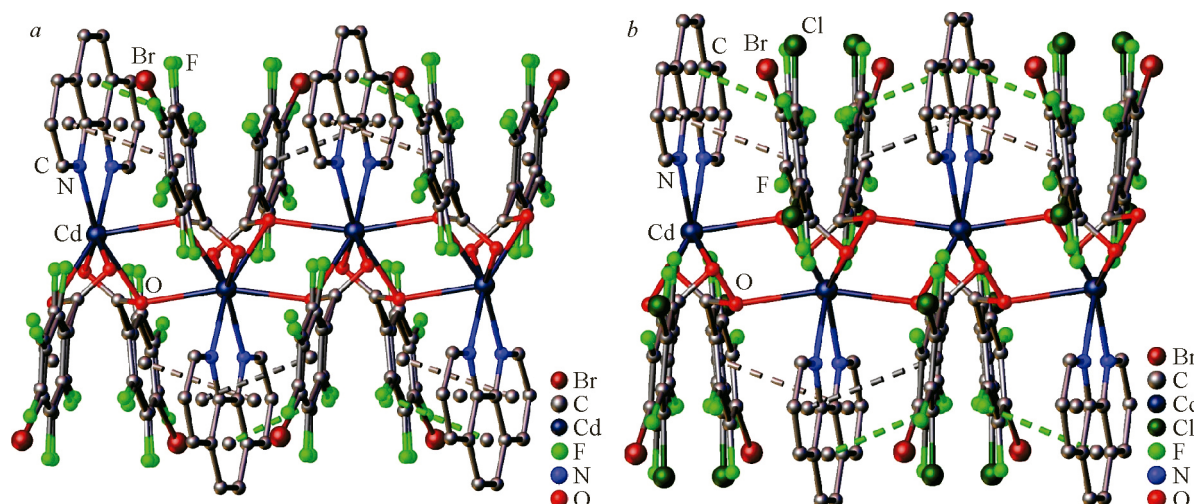


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи соединений **6** и **7**. Атомы водорода не показаны. Штриховыми линиями обозначены $\pi \cdots \pi$ - и $\text{C—F} \cdots \pi$ -взаимодействия

расположение ароматических лигандов, по-видимому, способствует разблокированию металлоцентра и создает благоприятные условия для формирования координационного полимера. Вместе с тем соседние полимерные цепи связаны между собой множественными взаимодействиями $\text{C—Cl} \cdots \pi$ или $\text{C—Br} \cdots \pi$ (табл. 7), $\text{Br} \cdots \text{F}$ (расстояние $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ лежит в диапазоне 2.850–3.046 Å) и $\text{Br} \cdots \text{Cl}$ (расстояние $\text{Hal} \cdots \text{Hal}$ составляет 3.055 Å), а также многочисленными взаимодействиями $\text{C—H} \cdots \text{F}$ (табл. 6), что приводит к формированию супрамолекулярной каркасной структуры. По сравнению с ранее синтезированным пентафторбензоатным комплексом $[\text{Cd}(\text{phen})(\text{F}_5\text{b})_2]_n$ [35] в смешанно-анионном соединении **6** не наблюдается значительных изменений геометрических параметров полимерных цепей, основные длины связей и расстояния различаются незначительно, однако при введении двух типов анионов в состав соединения **6** наблюдается сокращение расстояний центроид $\cdots$ центроид для $\pi \cdots \pi$ -взаимодействий.

Таким образом, наше решение использовать для получения смешанно-анионных соединений наиболее комплементарные пары анионов (бензоат/дифторбензоат, бензоат/4-гидроксibenзоат, 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензоат/пентафторбензоат, 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензоат/3,5-дихлор-2,4,6-трифторбензоат) позволило сформировать целевые смешанно-анионные комплексы Zn(II) и Cd(II) с неупорядоченными позициями анионов. Соотношение анионов в образующихся соединениях задавалось соотношением исходных кислот в реакции и варьировалось в широком диапазоне, не вызывая значительных изменений геометрических параметров соединений. Выявлено, что совмещение двух типов анионов может приводить к формированию структурных типов, отличных от моноанионных аналогов. То, что в случае соединений лантанидов достигаются не только смешанно-анионные комплексы с сочетаниями, рассмотренными в настоящей работе, но и бензоатно-пентафторбензоатные соединения, которые для цинка и кадмия получить не удавалось, указывает на очевидную роль природы металлоцентра в формировании данного класса соединений. Это также подтверждается разной заселенностью позиций анионов в комплексах цинка (**2**) и кадмия (**3**), синтезированных при одинаковом исходном соотношении реагентов. Показано, что кристаллические упаковки полученных соединений стабилизированы многочисленными нековалентными взаимодействиями различной природы ($\pi \cdots \pi$, $\text{C—H} \cdots \text{F}$, $\text{C—H} \cdots \text{O}$, $\text{C—F} \cdots \pi$, водородные связи $\text{O—H} \cdots \text{O}$, галоген-галогенные взаимодействия), характер которых зависит от природы используемых анионов.

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.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-10110, <https://rscf.ru/project/25-73-10110/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. Loubalová, P. Kopel. Coordination compounds of Cu, Zn, and Ni with dicarboxylic acids and N donor ligands, and their biological activity: a review. *Molecules*, **2023**, 28(3), 1445. <https://doi.org/10.3390/molecules28031445>
2. G. Vasile Scaeteanu, C. Maxim, M. Badea, R. Olar. An overview of various applications of cadmium carboxylate coordination polymers. *Molecules*, **2024**, 29(16), 3874. <https://doi.org/10.3390/molecules29163874>
3. B.Z. Momeni, S. Kazemzade Anari, J. Janczak, R. Fallahpour. Supramolecular arrangement built from zinc and cadmium complexes with 4'-(4-substituted)-2,2':6',2''-terpyridine: crystallographic investigation, luminescence and thermal properties. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2022**, 32(6), 2279–2297. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02299-9>
4. S.-Z. Li, W.-D. Li, Y.-B. Yan, Y. Zhang, W.-K. Dong. Investigations of stable penta- and hexa-coordinate polynuclear Zn(II) and Cd(II) complexes derived from a single-armed salamo-based ligand. *J. Coord. Chem.*, **2023**, 76(1), 28–44. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2159396>
5. Z. Song, S. Lu, M. Ju, Q. Zhou, J. Wang. Accurate prediction of synthesizability and precursors of 3D crystal structures via large language models. *Nat. Commun.*, **2025**, 16(1), 6530. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-61778-y>
6. S. Yu, N. Ran, J. Liu. Large-language models: the game-changers for materials science research. *Artif. Intell. Chem.*, **2024**, 2(2), 100076. <https://doi.org/10.1016/j.aichem.2024.100076>
7. L. Liang, W. Zhao, X.-J. Yang, B. Wu. Anion-coordination-driven assembly. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(22), 3218–3229. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00435>
8. S. Tretiakov, A. Nigam, R. Pollice. Studying noncovalent interactions in molecular systems with machine learning. *Chem. Rev.*, **2025**, 125(12), 5776–5829. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00893>
9. K. Buaksuntear, P. Limarun, S. Suethao, W. Smiththipong. Non-covalent interaction on the self-healing of mechanical properties in supramolecular polymers. *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, 23(13), 6902. <https://doi.org/10.3390/ijms23136902>
10. P. Sharma, R.M. Gomila, M. Barceló-Oliver, A.K. Verma, D. Dutta, A. Frontera, M.K. Bhattacharyya. Unconventional dual donor-acceptor topologies of aromatic rings in amine-based polymeric tetrahedral Zn(II) compounds involving unusual non-covalent contacts: antiproliferative evaluation and theoretical studies. *Crystals*, **2023**, 13(3), 382. <https://doi.org/10.3390/cryst13030382>
11. A.S. Smirnov, A.S. Mikhredov, A.V. Rozhkov, R.M. Gomila, A. Frontera, V.Y. Kukushkin, N.A. Bokach. Halogen bond-involving supramolecular assembly utilizing carbon as a nucleophilic partner of I $\cdots$ C non-covalent interaction. *Chem. – Asian J.*, **2023**, 18(7). <https://doi.org/10.1002/asia.202300037>
12. 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>
13. A.A. Levina, A.S. Chistyakov, M.A. Shmelev, E.A. Varaksina, J.K. Voronina, N.V. Gogoleva, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Effects of combining fluorinated and non-fluorinated monocarboxylate anions in lanthanide complexes on the structure and photoluminescence properties. *New J. Chem.*, **2025**, 49(30), 12959–12970. <https://doi.org/10.1039/d5nj01296a>
14. M.A. Shmelev, A.E. Bolot'ko, A.S. Chistyakov, L.M. Efromeev, G.A. Razgonyaeva, A.A. Levina, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Influence of synthesis and crystallization conditions on the structure of homo- and mixed-anionic benzoate and pentafluorobenzoate Eu(III) complexes with quinoline and phenanthridine molecules. *J. Struct. Chem.*, **2025**, 66(10), 2115–2128. <https://doi.org/10.1134/s0022476625100117>
15. 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 {Eu₂Zn₂} and {Tb₂Zn₂} complexes. *Dalton Trans.*, **2025**, 54(14), 5708–5720. <https://doi.org/10.1039/d4dt03414g>
16. L.M. Efromeev, M.A. Shmelev, J.K. Voronina, A.S. Chistyakov, E.A. Varaksina, A.I. Ivantsov, A.A. Levina, A.V. Lalov, A.S. Novoselov, I.V. Taydakov, S.S. Shapovalov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Influence of 2,4,6-trimethylbenzoate/pentafluorobenzoate anion combination on the structure and photoluminescence of mixed-anion Eu(III) compounds. *J. Mol. Struct.*, **2026**, 1368, 146296. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2026.146296>
17. A.A. Levina, M.A. Shmelev, A.V. Lalov, A.S. Chistyakov, J.K. Voronina, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Effect of combining 1-naphthoate and pentafluorobenzoate anions in Eu(III)

- compounds on their structure and photoluminescent properties. *Dalton Trans.*, **2026**, 55(3), 1417–1435. <https://doi.org/10.1039/d5dt02665b>
18. M.A. Shmelev, A.S. Chistyakov, J.K. Voronina, G.A. Razgonyaeva, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Search for combinations of monocarboxylic acids to obtain mixed-anion complexes of cadmium and zinc. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2025**, 51(9), 806–821. <https://doi.org/10.1134/s1070328425600603>
 19. J. Nath, A. Tarai, J.B. Baruah. Copper(II), zinc(II), and cadmium(II) formylbenzoate complexes: reactivity and emission properties. *ACS Omega*, **2019**, 4(19), 18444–18455. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02779>
 20. K. Bania, N. Barooah, J.B. Baruah. Structural variations in self-assembled cadmium benzoate complexes. *Polyhedron*, **2007**, 26(12), 2612–2620. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.01.005>
 21. V.V. Avdeeva, A.S. Kubasov, S.E. Nikiforova, L.V. Goeva, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov. Features of cadmium(II) complexation with N-donor heterocyclic ligands in the presence of the octadecahydroeicosaborate anion. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 68(10), 1406–1413. <https://doi.org/10.1134/s0036023623601794>
 22. S. Roy, A. Bauza, A. Frontera, F. Schaper, R. Banik, A. Purkayastha, B.M. Reddy, B. Sridhar, M.G.B. Drew, S.K. Das, S. Das. Structural diversity and non-covalent interactions in Cd(II) and Zn(II) complexes derived from 3,5-dinitrobenzoic acid and pyridine: experimental and theoretical aspects. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 440, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.10.025>
 23. X.L. Wang, J.X. Zhang, G.C. Liu, H.Y. Lin, Y.Q. Chen. Organic acid effect on the structures of Cd(II) metal-organic complexes based on 2-(3-pyridyl)imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2010**, 36(9), 662–673. <https://doi.org/10.1134/s1070328410090058>
 24. R. Ye, X. Zhang, Y. Qin, Y. Yao. Crystal structure and luminescent properties of diverse cadmium(II) coordination polymers based on a semirigid multicarboxylate ligand. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2016**, 642(6), 492–499. <https://doi.org/10.1002/zaac.201600038>
 25. M.-S. Chen, C.-H. Zhang, D.-Z. Kuang, Y.-L. Feng, Y.-F. Deng. catena-Poly[[1,10-phenanthroline- κ^2N,N')cadmium(II)]- μ -3,5-dimethylbenzoato- κ^2O,O']. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63(4), m965–m967. <https://doi.org/10.1107/s1600536807009579>
 26. T.-T. Pan, J.-G. Liu, D.-J. Xu. Bis(4-hydroxybenzoato- κO)bis(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')cadmium(II) dihydrate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, 62(7), m1597–m1599. <https://doi.org/10.1107/s1600536806021787>
 27. 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>
 28. 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>
 29. 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>
 30. 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>
 31. N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffr.*, **2006**, 21(4), 278–284. <https://doi.org/10.1154/1.2362855>
 32. A.E. Bolot'ko, M.A. Shmelev, J.K. Voronina, E.A. Varaksina, A.S. Chistyakov, A.A. Bovkunova, A.A. Anisimov, A.A. Levina, A.V. Lalov, N.V. Gogoleva, A.S. Novoselov, I.V. Taydakov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Tuning the structure and photoluminescent properties of mixed-anionic compounds of Eu(III) and Tb(III) by varying the ratio of benzoate and 3,5-difluorobenzoate anions in the composition. *J. Mol. Struct.*, **2026**, 1374, 146759. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2026.146759>
 33. H.-J. Li, Z.-Q. Gao, J.-Z. Gu. Di- μ -benzoato- $\kappa^3O,O':O';\kappa^3O:O,O'$ -bis[(benzoato- κ^2O,O')(1,10-phenanthroline- κ^2N,N')cadmium]. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2011**, 67(7), m919–m919. <https://doi.org/10.1107/s1600536811022185>
 34. X.-C. Fu, X.-Y. Wang, M.-T. Li, C.-G. Wang. Dibenzoato(1,10-phenanthroline)zinc(II). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2006**, 62(4), m773–m775. <https://doi.org/10.1107/s160053680600907x>
 35. M.A. Shmelev, G.N. Kuznetsova, F.M. Dolgushin, Y.K. Voronina, N.V. Gogoleva, M.A. Kiskin, V.K. Ivanov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Influence of the fluorinated aromatic fragments on the structures of the cadmium and zinc carboxylate complexes using pentafluorobenzoates and 2,3,4,5-tetrafluorobenzoates as examples. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2021**, 47(2), 127–143. <https://doi.org/10.1134/s1070328421020068>