

УДК 546.719:546.23:546.65:547.42

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, КАТИОНОВ ЛАНТАНИДОВ И ЧЕТЫРЕХАТОМНОГО СПИРТА — ЭРИТРОЛА

© 2011 М.С. Тарасенко*, А.Ю. Леднева, Д.Ю. Наумов, Н.Г. Наумов, В.Е. Федоров

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 4 февраля 2010 г.**С доработки — 15 марта 2010 г.*

Взаимодействием водных растворов солей кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ и солей лантанидов Nd(III), Tb(III) и Yb(III) в присутствии четырехатомного спирта эритрола (бутан-1,2*R*,3*S*,4-тетраола) получено три новых соединения: $\text{K}[\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4 \times \{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11,544$, $b = 13,643$, $c = 13,838 \text{ \AA}$, $\alpha = 111,97$, $\beta = 108,08$, $\gamma = 90,08^\circ$) (1); $[\{\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\} \{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10,308$, $b = 10,505$, $c = 11,154 \text{ \AA}$, $\alpha = 88,21$, $\beta = 81,83$, $\gamma = 78,50^\circ$) (2); $[\{\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2 \times (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)\} \{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10,002$, $b = 10,276$, $c = 11,762 \text{ \AA}$, $\alpha = 91,32$, $\beta = 104,01$, $\gamma = 106,02^\circ$) (3). Структуры соединений представляют собой координационные полимеры (цепочка (2) и сетки (1 и 3)) с различными способами координации эритрола к катионам лантанидов.

Ключевые слова: рений, октаэдрический кластер, цианидный комплекс, лантаниды, синтез, кристаллическая структура, полиатомный спирт.

ВВЕДЕНИЕ

Октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se, Te) способны образовывать координационные полимеры с катионами $3d$ -переходных металлов [1—5] и лантанидов [6—11] за счет координации атома азота цианогрупп. Взаимодействие водных растворов солей кластерных анионов и солей катионов лантанидов приводит, как правило, к образованию плотноупакованных каркасных структур со стехиометрией $\text{Ln}:[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6] = 1:1$. Такое соотношение реализуется в случае, когда в реакции участвует окисленная форма кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-}$ [6, 7, 11]. Если продукт реакции содержит восстановленную форму кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, то в структуру входит дополнительно однозарядный катион [8, 9]. Модификация образующихся координационных полимеров может быть достигнута за счет координации к катионам других лигандов. Например, добавление небольшого по размеру O-донорного лиганда N,N-диметилформамида к водному раствору солей Ln^{3+} и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ приводит к образованию серии изоструктурных соединений $(\text{H}_3\text{O})\{\text{Ln}(\text{DMFA})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]$, Ln = Nd, Pr, Ho с ажурной структурой и большими каналами [12].

Включение в систему больших хелатных лигандов, занимающих несколько координационных мест в окружении катиона лантанида, способно привести к изменению размерности и/или типа строения соединений. Так, использование трехатомного спирта — глицерина, привело к получению ряда соединений ионного строения $[\text{Ln}_2(\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_8)_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ (Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se) [13], в которых в качестве катиона выступает димерный комплекс, где два

* E-mail: tarasen@niic.nsc.ru

катиона связаны двумя молекулами глицерина. Вторичный атом кислорода мостиковых молекул глицерина депротонирован и участвует в координации к обоим атомам РЗЭ (μ_2 -координация). Таким образом, суммарный заряд комплекса равен 4+. Дополнительно каждый катион координирован двумя молекулами глицерина: бидентатно и тридентатно.

Следующий после глицерина в ряду многоатомных спиртов — бутан-1,2,3,4-тетраол (схема 1). Пространственное строение углеродной цепи данного спирта таково, что он не может координировать один атом металла всеми четырьмя атомами кислорода. Как и глицерин, он способен к депротонированию спиртовых групп, образуя алкоколят-анионы [14, 15].

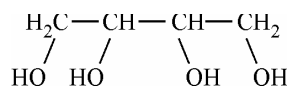


Схема 1. Строение бутан-1,2,3,4-тетраола

Наличие большого числа ОН-групп, способных к координации, предполагает многообразие способов связывания с катионами лантанидов.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и исследовании кристаллических структур трех координационных полимеров с различными способами координации четырехатомного спирта эритрола к катионам редкоземельных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная соль $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ синтезирована согласно методике, описанной ранее [16]. Соли лантанидов — $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки хч использовались без дополнительной очистки. Эритрол приобретен по каталогу Aldrich (торговое название *meso-Erythritol*).

Синтез $\text{K}\{\{\text{Nd}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1). Соль $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 21,24 мг (0,01 ммоль) растворяли в 2 мл воды, добавляли 4,38 мг (0,01 ммоль) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1 мл раствора эритрола в воде ($c = 0,01$ моль/л), раствор медленно упарили на воздухе. Кристаллы, пригодные для РСА, отбирали вручную, выход не определяли.

Синтез $\{\{\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2). Соль $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 50,00 мг (0,03 ммоль) растворяли в 10,0 мл воды, затем добавляли $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 39,00 мг (0,1 ммоль) и 100,00 мг (0,47 ммоль) эритрола, раствор медленно упаривали на воздухе, полученное вещество промывали этанолом 10 мл. Выход 60,8 мг (76 %).

Синтез $\{\{\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)\}\{\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6\}\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3). Смесь веществ $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 42,50 мг (0,02 ммоль), $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 37,00 мг (0,10 ммоль) и эритрол 50,00 мг (0,23 ммоль) поместили в ампулу, добавили 2 мл воды и запаляли. Ампулу нагревали в течение трех суток при температуре 110 °С, затем охлаждали вместе с печью. Вещество отфильтровали и промыли этанолом, сушили на воздухе. Кристаллы, пригодные для РСА, отбирали вручную, выход не определяли.

Рентгеноструктурный анализ. Значения интенсивностей отражений измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex CCD при комнатной температуре для соединений **1**, **3** и на Bruker SMART AXS с CCD-детектором для соединения **2** (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) [17]. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [18]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по программе SHELXS-97/SHELXL-97 [19]. Атомы водорода при атомах углерода локализованы геометрически и уточнены методом наездника; атомы водорода при атомах кислорода не локализованы. Структурные данные приведены в табл. 1. Координаты атомов и структурные параметры соединений депонированы в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных.

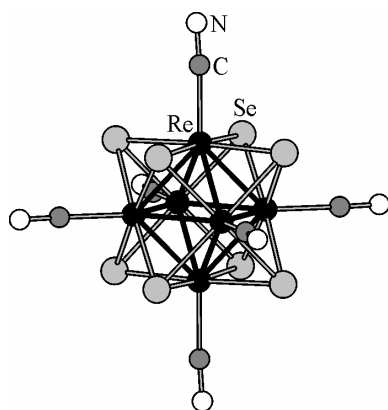
Кристаллоструктурные данные и детали PCA 1—3

Параметр	1	2	3
Формула	$C_{10}H_{26}KN_6NdO_{12}Re_6Se_8$	$C_{14}H_{32}N_6O_{17}Re_6Se_8Yb_2$	$C_{18}H_{36}N_6O_{16}Re_6Se_8Tb_2$
<i>M</i>	2354,59	2651,42	2659,25
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11,5437(3)	10,0021(4)	10,308(2)
<i>b</i> , Å	13,6426(3)	10,2765(4)	10,505(2)
<i>c</i> , Å	13,8379(3)	11,7623(5)	11,154(2)
α, град.	111,965(1)	91,316(1)	88,211(3)
β, град.	108,084(1)	104,012(1)	81,830(3)
γ, град.	90,080(1)	106,023(1)	78,501(4)
Объем, Å ³	1904,11(8)	1122,22(8)	1171,6(4)
<i>Z</i>	2	1	1
Плотность вычисленная, г/см ³	4,107	3,923	3,769
Коэффициент абсорбции, мм ⁻¹	28,136	26,780	24,680
<i>F</i> (000)	2050	1156	1166
Размеры кристалла, мм	0,12 × 0,12 × 0,10	0,12 × 0,05 × 0,02	0,22 × 0,12 × 0,10
Число измер. / незав. отражений	15804 / 9203	9123 / 5385	7357 / 5209
<i>R</i> (int)	0,0237	0,0196	0,0354
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,1333 / 0,1652	0,1414 / 0,6165	0,0741 / 0,1916
Число уточняемых параметров	450	245	254
<i>R</i> (все <i>F</i> _{<i>hkl</i>})	<i>R</i> 1 = 0,0355, <i>wR</i> 2 = 0,0658	<i>R</i> 1 = 0,0311, <i>wR</i> 2 = 0,0680	<i>R</i> 1 = 0,0628, <i>wR</i> 2 = 0,1227
<i>R</i> (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> 1 = 0,0272, <i>wR</i> 2 = 0,0634	<i>R</i> 1 = 0,0244, <i>wR</i> 2 = 0,0657	<i>R</i> 1 = 0,0474, <i>wR</i> 2 = 0,1175
GOOF (все <i>F</i> _{<i>hkl</i>})	1,029	1,079	1,046

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все полученные соединения содержат анион $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, имеющий обычное строение (рис. 1). Межатомные расстояния аниона приведены в табл. 2 и соответствуют расстояниям, найденным в других соединениях с данным селеноцианидным кластерным анионом (например, [11, 16]).

Структура $K[Nd(C_4H_{10}O_4)(H_2O)_4]\{Re_6Se_8(CN)_6\} \cdot 4H_2O$ (1). Соединение кристаллизуется



в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония). Независимая часть содержит 6 атомов рения и 8 атомов селена (две половины различных кластерных ядер), атом неодима и 2 атома калия. Центр одного кластерного ядра находится в частной позиции 1*g* (0 1/2 1/2), центр второго кластерного ядра находится в частной позиции 1*f* (1/2 1 1/2), атом калия (K1) находится в частной позиции 1*b* (0 1 1/2). Остальные атомы находятся в общих позициях.

Координационное окружение неодима (трехшапочная тригональная призма, КЧ 9) образовано атомом азота цианогрупп-

Рис. 1. Строение аниона $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$

Т а б л и ц а 2

Избранные расстояния (мин.—макс., ср., Å) в соединениях 1—3

Связь	1	2	3
Re—Re	2,6279(4)—2,6375(4), 2,632(3)	2,6275(3)—2,6364(3), 2,631(3)	2,6238(7)—2,6374(7), 2,631(5)
Re—Se	2,5113(7)—2,5350(8), 2,524(5)	2,5175(6)—2,5328(6), 2,524(5)	2,5117(12)—2,5298(13), 2,523(6)
Re—C	2,096(7)—2,112(7), 2,102(6)	2,096(6)—2,115(6), 2,108(10)	2,084(12)—2,094(12), 2,088(6)
C—N	1,134(9)—1,161(11), 1,144(9)	1,138(8)—1,153(9), 1,145(8)	1,154(16)—1,170(15), 1,160(9)
Ln—N	2,550(7)	2,373(6)	2,431(11), 2,451(10)
Ln—O	2,473(6)—2,609(16), 2,525(46)	2,326(4)—2,466(4), 2,391(70)	2,421(8)—2,548(7), 2,458(60)
Ln— μ_2 -O	—	2,190(4), 2,207(4)	2,248(8), 2,272(8)

пы, четырьмя атомами кислорода молекул эритрола и четырьмя атомами кислорода молекул воды (рис. 2, *a*). Расстояния приведены в табл. 2. В координационную сферу каждого атома неодима входят два бидентатно-мостиковых лиганда — эритрола. Каждый лиганд двумя парами из четырех атомов кислорода связан с атомами неодима, сшивая их в бесконечную цепочку $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)]_\infty^{3+}$, параллельную оси *b* (см. рис. 2, *б*, *в*). Одна молекула эритрола (C13C14C15C16) разупорядочена по двум позициям (заселенность всех атомов углерода 50 %), транслируется через центр инверсии $1c$ (0 1/2 0). Атом кислорода O14 — общий для двух позиций (заселенность 100 %). Второй атом кислорода лиганда занимает координационные места пополам с молекулой воды. В одном случае 2 атома кислорода уточняются отдельно (O16 для лиганда и O4 для воды), заселенность по 50 %, в другом — уточняется только один атом (O13) с заселенностью 100 %.

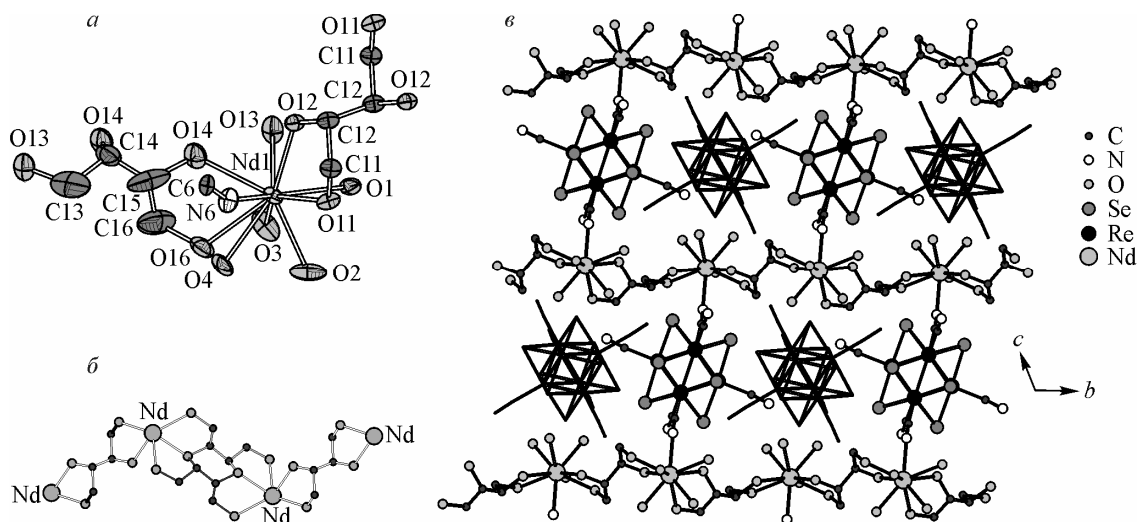


Рис. 2. Структура соединения 1: *a*) координационное окружение атома неодима (тепловые эллипсоиды 50 % вероятности), атомы водорода не показаны; *б*) строение цепочки $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)]_\infty^{3+}$, образованной мостиковой координацией эритрола к катионам неодима, разупорядоченные по двум позициям, молекулы лиганда выделены разными цветами; *в*) упаковка в соединении, атомы калия и водорода не показаны, кластерные анионы, не участвующие в образовании координационных связей, показаны схематически

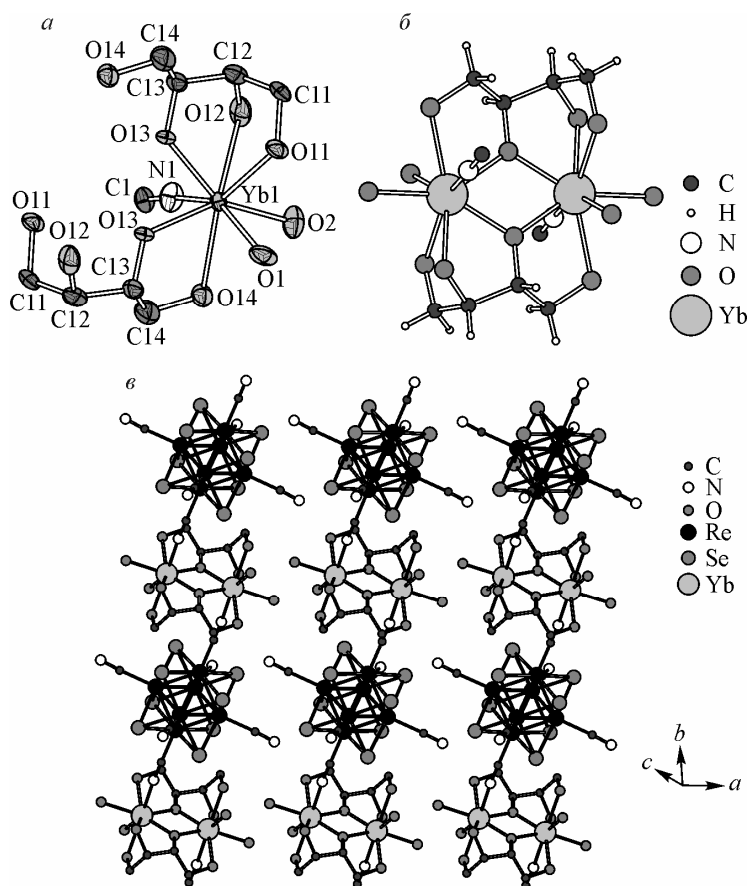


Рис. 3. Строение соединения 2: а) координационное окружение атома Yb (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности), атомы водорода не показаны; б) строение комплекса $[Yb_2(C_4H_9O_4)_2]^{4+}$; в) упаковка цепочек, атомы водорода и кристаллизационной воды не показаны

Каждый кластерный анион координирует два катиона неодима *транс*-цианогруппами, сшивая цепочки в слой. Остальные цианогруппы входят в ближайшее окружение катионов калия (K2—N6 3,20, K1—N5 2,71, K1—N2 2,91, K2—N1 3,08, K2—N4 3,09 Å) и участвуют в образовании водородной связи с атомом кислорода молекулы кристаллизационной воды (N3—O3W 2,83 Å). В пространстве между слоями находятся катионы калия и кластерные анионы, не участвующие в координации к катионам неодима (см. рис. 2, в).

В структуре имеется сложная система водородных связей, образованная

атомами кислорода кристаллизационной воды и лиганда, расстояния O—O варьируются в диапазоне от 2,64 до 2,98 Å.

Похожее строение слоев обнаружено нами ранее в соединении $[Cu_2(\text{threo-tab})_3(NH_3)] \times [Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (threo-tab — 1,2*S*,3*S*,4-тетрааминобутан) [2].

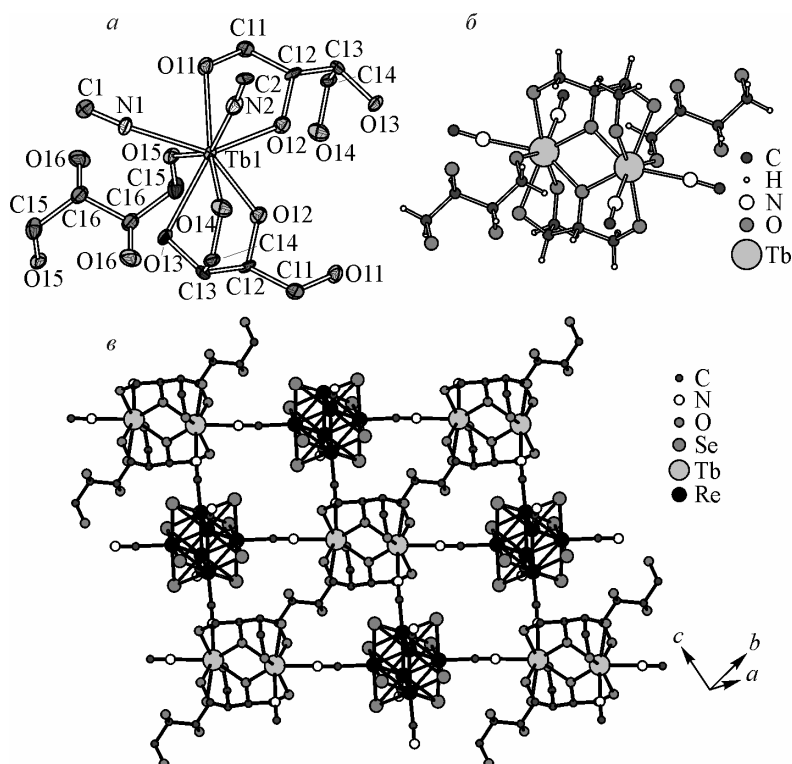
Структура $[Yb_2(C_4H_9O_4)_2(H_2O)_2][Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 5H_2O$ (2). Соединение кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония). Независимая часть содержит 3 атома Re, 4 атома Se (половину кластерного ядра) и 1 атом Yb. Все атомы находятся в общих позициях. Центр кластерного ядра находится в частной позиции $1d$ ($1/2$ 0 0), центр димерного катиона находится в частной позиции $1g$ (1 $1/2$ $1/2$).

Координационное окружение иттербия (искаженный тригональный додекаэдр, КЧ 8) образовано атомом азота цианогруппы, пятью атомами кислорода молекул эритрола и двумя атомами кислорода молекул воды (рис. 3, а), расстояния приведены в табл. 2. Два иона Yb^{3+} образуют катионный димерный комплекс, в котором атомы лантанида связаны двумя молекулами лиганда — эритрола (Yb1—Yb1 3,65 Å). Вторичный атом кислорода (O13) этих двух лигандов депротонирован и образует мостик между двумя катионами (см. рис. 3, б). Таким образом, суммарный заряд комплекса равен 4+. Каждый атом иттербия дополнительно координирован одной цианогруппой аниона, на димерный комплекс приходится две таких связи. Каждый кластерный анион координирует 2 различных катионных димера, образуя цепочки (см. рис. 3, в). Цепочки располагаются вдоль направления $[1\ 1\ 1]$ и связаны друг с другом системой водородных связей. Упаковка соединения показана на рис. 3, в.

В структуре имеется сложная система водородных связей, образованная атомами кислорода кристаллизационной воды, лиганда и атомами азота цианогрупп. Расстояния между донорными атомами составляют: O—N 2,73—2,98 Å и O—O 2,62—2,90 Å.

Структура $[Tb_2(C_4H_9O_4)_2(C_4H_{10}O_4)][Re_6Se_8(CN)_6] \cdot 4H_2O$ (3). Соединение кристаллизуется в пр. гр. $P\bar{1}$ (триклинная сингония). Независимая часть содержит 3 атома Re, 4 атома Se

Рис. 4. Строение соединения 3: а) координационное окружение атома Tb (тепловые эллипсоиды 50%-й вероятности), атомы водорода не показаны; б) строение димерного комплекса $[\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2]^{4+}$; в) строение двумерной сетки в соединении, атомы водорода и молекулы кристаллизационной воды не показаны



(половину кластерного ядра) и 1 атом Tb. Все атомы находятся в общих позициях. Центр кластерного ядра находится в частной позиции $1g$ ($1/2\ 1/2$), а центр димерного катиона находится в частной позиции $1d$ ($1/2\ 0\ 0$).

Координационное окружение тербия (искаженный тригональный додекаэдр, КЧ 8) образовано двумя атомами азота

цианогрупп кластерного аниона и шестью атомами кислорода молекул эритрола (рис. 4, а). В качестве катиона выступает димерный комплекс $[\text{Tb}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4)]^{4+}$, в котором 2 атома Tb связаны двумя молекулами эритрола. Вторичный атом кислорода этих двух лигандов депротонирован и образует мостик между двумя катионами (Tb1—Tb1 3,76 Å) (см. рис. 4, б), суммарный заряд комплекса равен 4+. Дополнительно каждый Tb монодентатно координирован молекулой лиганда, которая образует связи между двумя димерными катионами (см. рис. 4, в).

Каждый кластерный анион через экваториальные цианогруппы связан с четырьмя димерными катионами, образуя слой, параллельный плоскости ac (см. рис. 4, в). В плоскости слоя димерные комплексы связаны кластерными анионами и координированной мостиковой молекулой лиганда.

Молекулы сольватной воды находятся в пространстве между цепочками и связаны сложной системой водородных связей друг с другом, с атомами кислорода лигандов и атомами азота цианогрупп. Расстояния между донорными атомами составляют: N—O 2,74—2,974 и O—O 2,62—3,02 Å.

Таким образом, в структурах 1—3 найдено три типа координации эритрола к катионам лантанидов (см. схему 2).

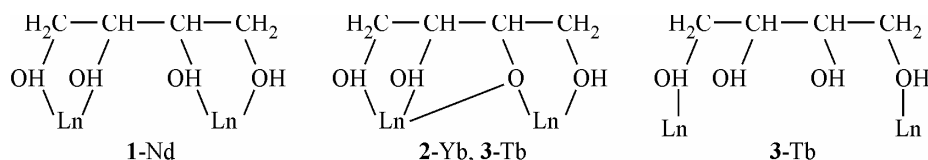


Схема 2. Типы координации лиганда, найденные в соединениях 1—3

В соединениях 2 и 3 присутствуют centrosymmetric двухъядерные комплексы, аналогичные комплексам с глицерином и катионами La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} [13]. В таких комплексах более короткие расстояния Ln— $\mu_2\text{O}$ ($\Delta = 0,13\text{—}0,28$ Å) указывают на образование алкоколят-аниона. Как и в случае с глицерат-анионом, депротонирована вторичная спиртовая группа. Образование соединений с подобными биядерными катионами и выделение их в твердую фазу мы объясня-

ем сходством размеров и зарядов таких комплексных катионов и кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$, что позволяет реализовать плотноупакованную структуру.

Кембриджская база кристаллоструктурных данных (Cambridge Structural Database CSD V.5.30) содержит один пример комплекса с бис-бидентатной координацией эритрола к катионам лантанидов в $[\text{Er}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{OH}_6)_4]\text{Cl}_2$ [20]. Также есть и другие примеры комплексов (молибдена и меди) с алкоголят-анионом, в которых депротонирование происходит при образовании хелатных комплексов (схема 3) [14, 15].

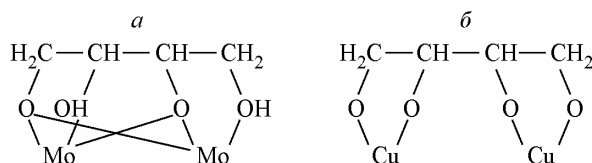


Схема 3. Типы координации в

а) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[(\text{MoO}_2)_2(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_8)(\text{O})] \cdot 0,5\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14] и б) $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_6)] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [15]

Тип координации, реализованный в структуре **1** (см. схему 2), найден ранее в нескольких структурах соединений с катионами РЗЭ: La^{3+} [20], Pr^{3+} [21], Nd^{3+} [21, 22], Eu^{3+} [23]. В этих соединениях катионы РЗЭ связаны лигандом, координированным бис-бидентатно. Такая координация реализуется и для некоторых других ионов, например Ca^{2+} [21]. Следует отметить, что такая бис-бидентатная координация между двумя катионами характерна и для аналога бутан-1,2,3,4-тетраола — 1,2,3,4-тетрааминобутана, как показано на серии соединений с медью [2], при этом использование хирального изомера приводит к получению оптически активных полимерных цепочек. Последний тип мостиковой координации в соединении **3** встречается впервые. Эритрол координирован к двум димерным катионам, причем к каждому атому лантанида осуществляется монодентатная координация, что не типично для полидентатных лигандов, склонных к хелатному типу координации.

Полученные нами данные, по-видимому, не исчерпывают все возможные способы координации и упаковки в подобных системах и можно надеяться, что будут обнаружены другие типы структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-92004-ННС) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 76.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brylev K.A., Pilet G., Naumov N.G. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 3. – P. 461 – 466.
2. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**, N 10. – P. 1297 – 1300.
3. Артемкина С.Б., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В. и др. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 12. – С. 883 – 891.
4. Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Брылев К.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 782 – 786.
5. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571 – 595.
6. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – N 1. – P. 142 – 146.
7. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y. et al. // Polyhedron. – 2008. – **27**, N 11. – P. 2357 – 2364.
8. Tarasenko M.S., Golenkov E.O., Naumov N.G. et al. // Chem. Commun. – 2009. – N 19. – P. 2655 – 2657.
9. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 6. – С. 1167 – 1170.
10. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Наумов Д.Ю. и др. // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 7. – P. 517 – 526.
11. Тарасенко М.С., Наумов Н.Г., Вировец А.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, Прилож. – С. S134 – S141.

12. Artemkina S.B., Naumov N.G., Virovets A.V. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2001. – **4**, N 8. – P. 423 – 426.
13. Naumov N.G., Tarasenko M.S., Virovets A.V. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – N 2. – P. 298 – 303.
14. Ma L., Liu S., Zubieta J. // *Polyhedron.* – 1989. – **8**. – P. 1571.
15. Klufers P., Schuhmacher J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1994. – **33**, N 17. – P. 1742 – 1744.
16. Наумов Н.Г., Вировец А.В., Подберезская Н.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 1997. – **38**, № 5. – С. 1018 – 1024.
17. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
18. Bruker AXS Inc. (2004). SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
19. Bruker AXS Inc. (2004). SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
20. Yang L.M., Xu Y.Z., Wang Y.L. et al. // *Carbohydr. Res.* – 2005. – **340**, N 18. – P. 2773 – 2781.
21. Yang L., Su Y., Xu Y. et al. // *Inorg. Chem.* – 2003. – **42**. – P. 5844.
22. Yang L., Xie D., Xu Y. et al. // *J. Inorg. Biochem.* – 2005. – N 99. – P. 1090.
23. Yang L., Xu Y., Gao X. et al. // *Carbohydr. Res.* – 2004. – N 339. – P. 1679.