

ВНУТРИ- И ВНЕШНЕСФЕРНАЯ КООРДИНАЦИЯ АЦИДО- И НЕЙТРАЛЬНЫХ N-, O-ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ РЗЭ

© 2019 г. С. П. Петросянц*

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

**e-mail: petros@igic.ras.ru*

Поступила в редакцию 25.01.2019 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 25.05.2019 г.

Систематизированы и обобщены данные для комплексов РЗЭ с анионными (галогениды, NCS) и нейтральными N-, O-лигандами, прослежено влияние ионного радиуса комплексообразователя, природы лиганда (донорные характеристики, стерические особенности, невалентные взаимодействия) на формирование координационной сферы с внутри- или внешнесферным положением лигандов. Рассмотрены переходы лигандов из внешнесферного положения в первую координационную сферу.

Ключевые слова: РЗЭ, галогениды, NCS, нейтральные N, O-лиганды, внутри- и внешнесферная координация

DOI: 10.1134/S0132344X19100050

Положения о первой и второй координационной сфере были разработаны более 100 лет назад А. Вернером. Первая координационная сфера определяется прямым взаимодействием (ковалентным, электростатическим) лигандов с комплексообразователем, катионом металла. В настоящее время для первой координационной сферы чаще используют синонимы: внутрисферная или эндокоординация. Вторая координационная сфера, определяемая как внешнесферная или экзокоординация, возникает при взаимодействии лигандов первой сферы с дополнительными молекулами или ионами, которая может реализоваться практически за счет всего спектра вторичных взаимодействий, таких как электростатическое, H-связывание, галогенидная связь, перенос заряда, ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Продолжительное время координационная химия развивалась как химия *d*-элементов. В 1980-х гг. Ю.А. Буслаев разрабатывал подход, определяющий образование второй координационной сферы в комплексах галогенидов *p*-элементов на основе H-связывания. В последние десятилетия на первые позиции вышли исследования координационных соединений РЗЭ. Координационные соединения РЗЭ обладают характерными фотофизическими и магнитными свойствами, что определяет перспективность их использования в магнитных и оптических устройствах, сенсорных системах, биологическом ана-

лизе, медицинской диагностической аппаратуре [1]. Синтез соединений выполняется либо самосборкой из солей РЗЭ (практически всегда это гидратированные образцы) и выбранных лигандов в подходящих растворителях, либо гидро(сольво)-термальным способом опять же из солей РЗЭ и лигандов. В состав конечных продуктов входят и молекулы растворителя, внутри- или внешнесферное положение которых может определять КЧ комплексообразователя, невалентные взаимодействия и топологию продукта. Если комплексообразование проходит в донорном растворителе (вода, спирты и т.п.), то растворитель выступает в качестве лиганда. Многие соли РЗЭ являются гидратами, например в $\text{MX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCS}$) координационная сфера сформирована из молекул воды и ацидолиганда: гексагидрат хлорида иттрия состоит из катионного комплекса $[\text{YCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ [2], заряд которого компенсируется внешнесферным анионом Cl^- . В гидрате бромид иттрия вся координационная сфера занята молекулами воды, комплекс имеет состав $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Br}_3$ [3], гидрат тиоцианата иттрия образует комплекс $[\text{Y}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]. В этих гидратах КЧ металла равно 8, но реализуется оно за счет перераспределения молекул воды (лиганд) и ацидолиганда между контактными (в координационной сфере комплекса) и внешнесферным положением, что

определяется высоким донорным числом H_2O и увеличением ионного радиуса аниона в ряду $N < Cl < Br$.

Для РЗЭ (Sc, Y, La и лантаниды) характерно устойчивое состояние окисления +3, ионный радиус трехзарядных катионов в октаэдрическом окружении составляет 0.83, 1.06 и 1.22 Å для Sc, Y и La соответственно и далее по ряду лантанидов варьируется в пределах до 1 Å. Катионы РЗЭ располагаются в ряду жестких кислот в классификации ЖМКО, для них предпочтительны лиганды с жесткими донорными атомами – N, O или ацидологанды – галогениды, псевдогалогениды. Большой ионный радиус катионов РЗЭ в сочетании с преимущественно электростатической природой связывания металл–лиганд приводит к образованию соединений с КЧ РЗЭ до 9 и выше и стереохимическому разнообразию образуемых форм.

Настоящий обзор не является детальной и всесторонней компиляцией современных данных по галогенидным комплексам РЗЭ с N,O-лигандами. Рассмотрены основные тенденции и особенности формирования координационных соединений трехзарядных катионов РЗЭ с моно- и полидентатными N-, O-донорными лигандами (N,N-диметилформамид (DMF), N,N-диметилацетамид (DMA), фосфиноксиды, краун-эфир, 2,2'-бипиридин (Bipy), 1,10-фенантролин (Phen) и их производные, триазины), использование которых позволило проследить образование моноядерных комплексов, внешнесферных ассоциатов на их основе и супрамолекулярных ансамблей. Из рассмотрения исключены лиганды, координация которых сопровождается депротонированием – карбоновые кислоты, аминокислоты, β-дикетоны и др. Внимание акцентировано на влиянии катиона комплексообразователя и лигандного окружения на состав и стереохимические особенности внутри-, внешнесферных соединений и супрамолекулярных ассоциатов. Анализируются работы, опубликованные за последние три десятилетия.

Обзор может быть полезен аспирантам и научным работникам, чьи интересы связаны с координационной и супрамолекулярной химией РЗЭ.

КОМПЛЕКСЫ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ О-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Растворители DMF и DMA являются хорошими O-донорными лигандами [5]. В обзоре [6] рассмотрены термодинамические и структурные аспекты комплексообразования солей РЗЭ (Cl, Br, ClO_4) с DMF и DMA. Для сольватированных катионов РЗЭ в этих растворителях характерно образование комплексов с внешнесферным расположением галогенидных лигандов в DMF и вхождение галогенидных ионов в первую координационную

сферу сольватов в DMA, в смеси этих растворителей имеет место переход из экзо- в эндокоординацию. При координации DMF с компактной формильной группой –CHO происходит насыщение координационной сферы РЗЭ O-донорным лигандом и экзокоординация ацидологанда, в случае DMA более объемная ацетильная группа –C(CH₃)O создает стерические затруднения для создания гомолептической координационной сферы РЗЭ, в результате анионы (Cl, Br) участвует в эндокоординации.

Фосфиноксиды, монодентатные лиганды, часто используемые в экстракционных процессах, как правило, дают с РЗЭ соединения с внутрисферной координацией O-донорных лигандов. Объемный трициклогексилфосфиноксид (Cy_3PO) при взаимодействии в этаноле с хлоридами лантанидов образует комплексы $[Ln(Cy_3PO)_2(H_2O)_5](Cy_3PO)Cl_3$, в этих формах фосфиноксид занимает место в первой и второй координационных сферах [7]. С более объемным галогенид-ионом, в реакциях бромидов лантанидов с Cy_3PO образуются два вида комплексов – нейтральные и катионные формы. В комплексах *mer*- $LnBr_3(Cy_3PO)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Gd, Ho) КЧ катиона 6. В соединениях с комплексным катионом $[Ln(Cy_3PO)_n(H_2O)_5]^{3+}$ ацидологанды находятся во внешней сфере пентагональной бипирамиды, при $n = 2$ оба фосфиновых лиганда связаны с катионом металла, при $n = 4$ два лиганда присутствуют в первой координационной сфере, другие два фосфина связаны H-связями с координированными молекулами воды. Выделение безводных нейтральных форм для более легких лантанидов (La–Ho) и получение гидратированных катионных комплексов для всего ряда Ln может быть связано с тем, что в исходных гидратах более легких Ln (La–Ho) имеется контактная пара Ln–X (Cl, Br), в более тяжелых катионах Ln первая координационная сфера состоит только из молекул воды [8].

Координированные молекулы воды в солях РЗЭ легко замещаются на молекулы алифатических спиртов. Так, из растворов $Ln(NCS)_3(H_2O)_5 + H_2O + EtOH$ выделены ансамбли $Eu_3(H_2O)_{12}-(EtOH)_3(NCS)_9$ [9] и $Dy_3(H_2O)_{12}(EtOH)_3(NCS)_9$ [10], в которых присутствуют координированные молекулы воды и спирта. Структура этих ассоциатов образована нейтральной формой $[Ln(H_2O)_4-(EtOH)(NCS)_3]$, катионом $[Ln(H_2O)_4(EtOH)_2-(NCS)_2]^+$ и анионом $[Ln(H_2O)_4(NCS)_4]^-$. Все полиэдры (тетрагональная антипризма с различной степенью искажения) объединены H-связями из 27 водородных атомов координированных молекул воды и спирта в 3D-каркас.

Краун-эфир (КЭ), полидентатные O-донорные лиганды, являются эффективными лигандами для координации катионов РЗЭ. Безводные соли скандия(III), наиболее легкого из серии

Таблица 1. Комплексы хлоридов РЗЭ с 18К6

Соединение	КЧ	Литература
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot (18\text{K6}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	[15]
$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot (18\text{K6}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	[16]
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{MeOH})][\text{YCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8, 9	[17]
$[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{MeOH})][\text{DyCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Cl}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8, 9	[17]
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{K6})]\text{Cl}_3 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$	9	[15]
$[\text{PrCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[18]
$[\text{NdCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[19]
$[\text{SmCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[20]
$[\text{EuCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[18]
$[\text{GdCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[20]
$[\text{TbCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[20]
$[\text{H}_3\text{O}][\text{EuCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$	9	[21]
$[\text{GdCl}_2(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})][\text{GdCl}(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{GdCl}_6] \cdot 2\text{MeOH}$	6, 9	[18]
$[\text{H}_9\text{O}_4][\text{LaCl}_2(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$	9	[21]
$[\text{LaCl}_2(\text{18K6})(\text{Y})]\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	9	[18]
$[\text{CeCl}_2(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9	[18]
$[\text{GdCl}_2(\text{18K6})(\text{EtOH})]\text{Cl}$	9	[22]
$[\text{LaCl}_2(\text{18K6})(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	9	[18]
$[\text{LaCl}_3(\text{18K6})]$	9	[18]

РЗЭ, образуют с циклическими эфирами комплексы, в которых катион прямо контактирует с донорными атомами лиганда с образованием эндокомплексов. Однако даже следовые количества воды или использование в качестве исходных реагентов гидратированных солей приводит к формированию экзокомплексов, в которых КЭ фиксируются только во внешней сфере скандия [11, 12]. Взаимодействие хлорида иттрия(III) с краун-эфиром (**18К6**) в зависимости от условий реакции может проходить с образованием внешнесферного [13] или внутрисферного комплексов [14]. В растворах алифатических спиртов комплекс $[\text{YCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ реагирует с 18К6 с образованием $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(18\text{K6})]\text{Cl}_3 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}_3 \cdot (18\text{K6}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с эндо- и экзокоординацией макроцикла и хлорид-ионами во внешней сфере. В этих комплексах внутренняя координационная сфера иттрия состоит из девяти и восьми атомов кислорода соответственно, отсутствует прямое взаимодействие иттрия с хлорид-ионами, ацидо-лиганды располагаются только во внешней сфере. При твердофазном термоллизе происходит перестройка координационного окружения катиона иттрия – хлорид-ионы внедряются в координационную сферу иттрия [15]. В табл. 1 представлены структурно охарактеризованные комплексы хлоридов РЗЭ с 18К6.

В комплексах с внутрисферной координацией 18К6 – комплексообразователи имеют КЧ 9, которое формируется из шести атомов кислорода КЭ и трех координированных молекул воды (комплекс иттрия), для остальных РЗЭ характерно замещение одной или двух внутрисферных молекул воды на хлорид-ион. Особенно четко прослеживается зависимость внешне- и внутрисферной координации КЭ от растворителя для тиоцианатных комплексов РЗЭ. Тиоцианат иттрия с 18К6 в растворе метанола образует внешнесферный ассоциат, в кристаллической структуре которого присутствует centrosymmetric ансамбль $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NCS})_3]_2 \cdot 3(18\text{K6})$ (рис. 1а), сформированный за счет Н-связей, КЧ(Y) в результате уменьшается до 7 [4].

Взаимодействие $[\text{Y}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 18К6 в растворах MeCN, THF (тетрагидрофуран), EtOAc, CH_2Cl_2 , *iso*-PrOH при комнатной температуре на воздухе приводит к образованию дегидратированных соединений $[\text{Y}(18\text{K6})(\text{NCS})_3]$ и $[\text{Y}(18\text{K6})-(\text{NCS})_3] \cdot n\text{A}$ (A = молекула растворителя) (рис. 1б), в которых все внутрисферные молекулы воды в исходном тиоцианате замещены молекулой КЭ, КЧ комплексообразователя увеличивается до 9 с участием шести молекул КЭ и трех анионов NCS^- . Трансформация из эндо- в экзокоордина-

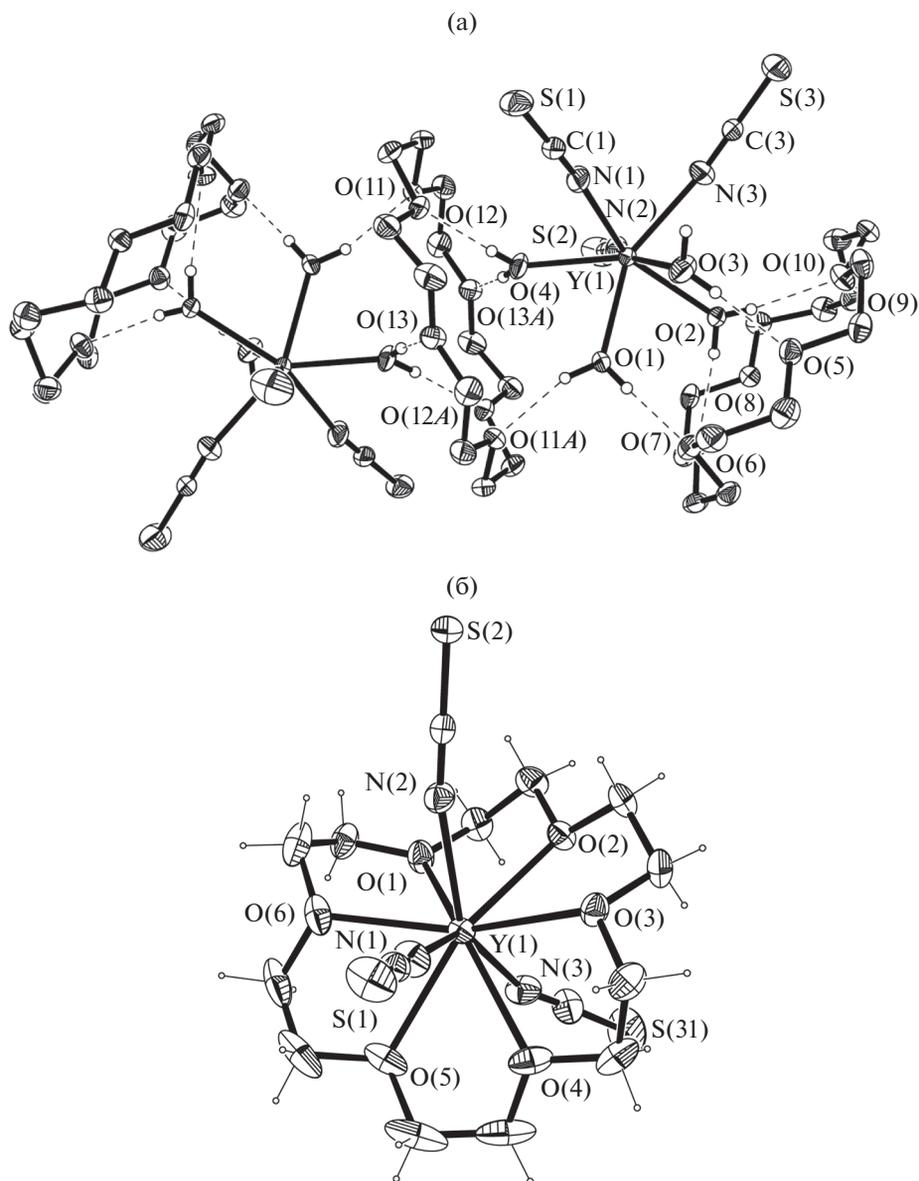


Рис. 1. Фрагмент структуры $[Y(H_2O)_4(NCS)_3]_2 \cdot (18K6)_3$ (а) [23] и $[Y(18K6)(NCS)_3] \cdot 0.5(18K6)$ (б) [24].

цию КЭ (и обратно) легко происходит при замене акцепторного растворителя на донорный [23]. В отличие от иттрия взаимодействие акватиоцианатов Eu(III) и Tb(III) с макроциклом 18K6 в растворах алифатических спиртов (метанол, этанол) проходит с образованием двух полиморфных модификаций (моноклинной и триклинной) безводных комплексов $[Ln(18K6)(NCS)_3]$ [9]. Структура комплексов во всех фазах одинакова, как и конформация координированной молекулы макроцикла, во всех комплексах КЧ(Ln) равно 9. Полученный в качестве примеси сольватированный комплекс $[Eu(18K6)(NCS)_3] \cdot 0.5(18K6)$ изоструктурен Y-аналогу [24]. Образование сольватов в растворах солей европия является причиной не-

большого (~50%) выхода двух фаз $[Eu(18K6)(NCS)_3]$. В случае тиоцианата тербия сольваты не образуются, поэтому выход двух форм тербия (моноклинной и триклинной) практически количественный. В комплексах с внутрисферной координацией 18K6 катионы имеют КЧ 9, которое формируется из шести атомов кислорода КЭ и трех координированных анионов NCS, что приводит к формированию во всех случаях нейтральных комплексов. Структурное многообразие тиоцианатных комплексов РЗЭ с макроциклом 18K6 (табл. 2), скорее всего, связано с отсутствием в этих кристаллах значимых вторичных взаимодействий, которые могли бы определять взаимную

Таблица 2. Комплексы тиоцианатов РЗЭ с 18К6

Соединение	КЧ	Литература
$[Y(H_2O)_4(NCS)_3] \cdot 1.5(18K6)$	7	[4]
$[Y(18K6)(NCS)_3]$	9	[23]
$[Y(18K6)(NCS)_3] \cdot nA$ ($A = CH_3CN, TGF, 18K6$)	9	[23]
$[Eu(18K6)(NCS)_3]$, две модификации	9	[9]
$[Tb(18K6)(NCS)_3]$, две модификации	9	[9]
$[Eu(18K6)(NCS)_3] \cdot 0.5(18K6)$	9	[9]

ориентацию соседних молекул при кристаллизации.

Ациклические полиэтиленгликоли (**ЕО**), в отличие от макроциклических молекул типа 18К6, представляются более гибкими полидентатными лигандами, что позволяет им при координации с солями РЗЭ чаще формировать внутрисферные комплексы [24, 25]. В работе [25] изучено взаимодействие серии нитратов РЗЭ с гексадентатным полигликолем **ЕО5** и выявлена зависимость образования определенного структурного типа от размера комплексообразователя. В случае La и Ce образуются внутрисферные формы $[M(NO_3)_3(EO5)]$, в которых КЧ катиона 12. В ряду от Pr до Dy образуются комплексы с КЧ 10 и общей формулой $[M(NO_3)_2(EO5)][NO_3]$ с нитратным анионом во внешней сфере. Для лантанидов с наименьшими радиусами катионов от Ho до Lu, а также Y, характерно образование внешнесферных комплексов $[M(H_2O)_3(NO_3)_3] \cdot EO5$.

КОМПЛЕКСЫ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Нейтральные бидентатные N-донорные лиганды Bipy и Phen составляют традиционную пару при исследовании особенностей комплексообразования солей РЗЭ. Взаимодействие гидратированных хлоридов РЗЭ с Bipy в водных растворах при соотношении реагентов 1 : 1 приводит к выделению кристаллических образцов состава $[(Bipy)Ln(H_2O)_6]Cl_3$ для Ln = Ho, Er, Yb и Y; из этанольного раствора получен аналогичный комплекс Lu [26]. В этих мооядерных катионных комплексах КЧ комплексообразователя 8, все хлорид-ионы вытеснены во внешнюю сферу. В случае Eu из водного раствора получен также катионный комплекс с КЧ 8, но другого состава $[(Bipy)Eu(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$, во внешней сфере которого, кроме аниона, присутствует и молекула воды [26]. При увеличении мольного отношения Bipy : Ln до 2 из этанольных растворов получены комплексы $[(Bipy)Ln(H_2O)_6]Cl_3 \cdot 0.5Bipy \cdot 2H_2O$, содержащие одну молекулу координированного лиганда, другая закрепляется во внешней сфере.

При сохранении в реакционном растворе отношения Bipy : Ln = 2 установлена внутрисферная координация двух бидентатных лигандов с образованием катионных комплексов $[(Bipy)_2Ln(H_2O)_2Cl_2]Cl$ (Ln = Pr, Er), $[(Bipy)_2La(H_2O)_4Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O$ и нейтрального $[(Bipy)_2Ln(H_2O)Cl_3] \cdot nEtOH$ (Ln = Pr, Nd, Eu [27]). В случае Phen, по данным PCA, идентифицированы сольваты $[(Phen)_2Ln(H_2O)_3Cl_3] \cdot MeOH$ для Ln = La, Pr, Nd, Eu и катионные комплексы $[(Phen)_2Ln(H_2O)Cl] \cdot Cl_2 \cdot H_2O$ для Ln = Dy, Er, Y, в которых два бидентатных лиганда присутствуют в первой координационной сфере РЗЭ [27]. В супрамолекулярном ансамбле $[Pr(Phen)_2(H_2O)_5]Cl_3 \cdot H_2O \cdot MeOH$ [28] три хлорид-иона находятся во внешней координационной сфере. При нагреве (117°C), когда удаляются внешнесферные молекулы метанола и воды, происходит перестройка координационной сферы за счет перехода Cl экзо → Cl эндо с образованием $[Pr(Phen)_2(H_2O)Cl_3]$ [28].

Возможность образования соединений с различным количеством бидентатного лиганда, хлорид-ионов и молекул воды во внутренней и внешней координационной сферах может быть связана с тем, что невалентные взаимодействия во второй координационной сфере РЗЭ (H-связи, π-стэкинг) сопоставимы с взаимодействиями, определяющими связи Ln–лиганд. Влияние экзо- и эндосвязывания хлоридов лантанидов с Bipy и Phen на фотофизические характеристики было исследовано в [29] и [30] соответственно. Специфические межлионные взаимодействия играют важную роль в сенсбилизации люминисценции Tb и Eu, например комплекс $[TbCl(H_2O)_3][(Bipy)_2]Cl_2(H_2O)$, несмотря на присутствие трех молекул H₂O во внутренней координационной сфере, в результате межмолекулярных взаимодействий (Cl...π и π-стэкинг) демонстрирует неожиданно большой квантовый выход (37%) [30].

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что состав внутри- и внешнесферных комплексов, образующихся при координации Bipy или Phen нейтральными тиоцианатными комплексами РЗЭ, во многом зависит от условий синтеза. Хотя ионные радиусы трехзарядных ка-

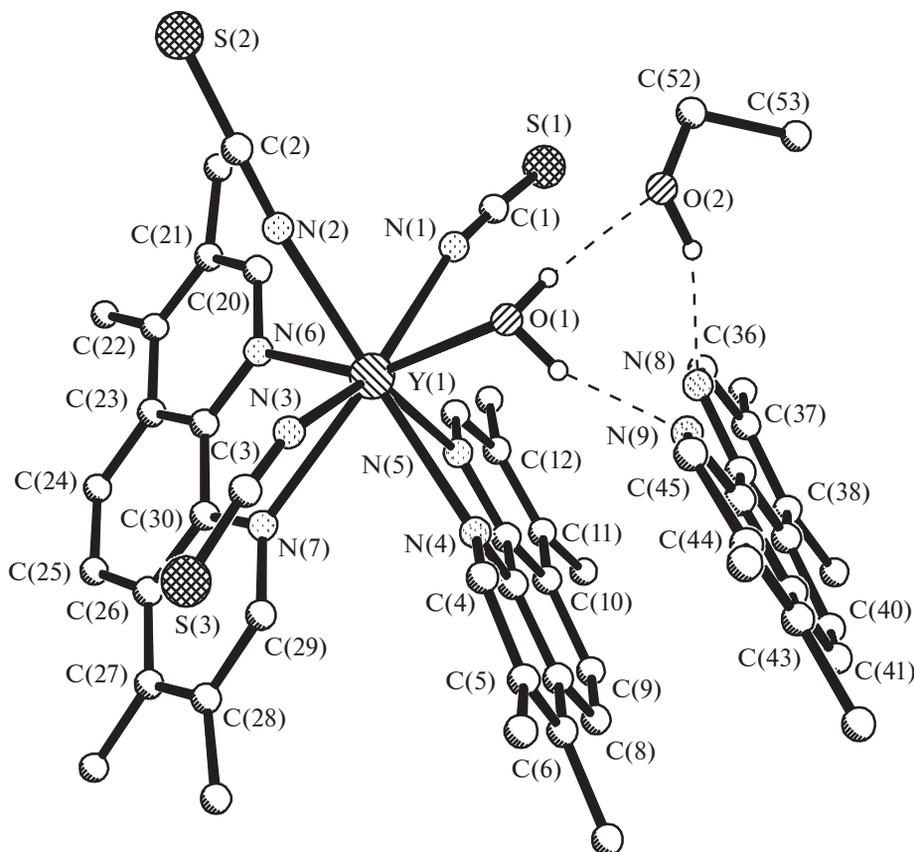


Рис. 2. Фрагмент структуры $[Y(NCS)_3(H_2O)(Me_4Phen)_2] \cdot (Me_4Phen) \cdot 0.75EtOH$ [32].

тионов РЗЭ позволяют координировать по три молекулы *Bipy* или *Phen*, при мольных отношениях N-лиганд : РЗЭ от 1 до 3 третья молекула бидентатного лиганда располагается во внешней сфере (рис. 2, табл. 3).

Возможно, координация бидентатного лиганда нейтральными тиоцианатными комплексами РЗЭ (в отличие от катионных хлоридных прекурсоров) конкурирует со стеклинг-взаимодействиями этих лигандов в решетке, что приводит к получению внешнесферных ассоциатов. Следует подчеркнуть, что все тиоцианатные комплексы с внешнесферной координацией хелатных лигандов, приведенные в табл. 3, синтезированы с использованием индивидуальных солей $Ln(NCS)_3 \cdot 6H_2O$. Если тиоцианатный прекурсор был получен в растворе реакцией перераспределения $Ln(NO_3)_3-KNCS$, то образуются *трис*(хелатные) комплексы, $[Pr(NCS)_3(Bipy)_3]$ с КЧ(Pr) 9 [35] или $[Ln(NCS)_3(Phen)_3] \cdot EtOH$ ($Ln = Pr, Nd$) [36].

Исследование твердофазного термолитиза комплексов с внешнесферными молекулами *Phen* и *Me_4Phen* показало возможность вхождения внешнесферных молекул N-лигандов во внутреннюю сферу металла [31, 32]. Зафиксирована достаточно четкая зависимость температуры вхож-

дения во внутреннюю сферу металла сольватного N-лиганда от величины ионного радиуса Ln^{3+} (рис. 3). Приведенные на рис. 3 данные позволяют выявить заметную роль стерического фактора, определяющего термодинамику внедрения лигандов *Phen* и *Me_4Phen* в координационную сферу РЗЭ. Для более объемного *Me_4Phen* температура вхождения возрастает на 30–60°C в зависимости от комплексообразователя (рис. 3). Вхождение третьей молекулы бидентатного лиганда в эндоординацию увеличивает КЧ комплексообразователя до 9, изменяет координационное окружение $LnN_7O \rightarrow LnN_9$, что сопровождается сенсбилизацией люминисценции Tb и Eu и увеличением кватерного выхода [31].

В случае дитопных лигандов (4,4'-бипиридин (4,4'-*Bipy*) и 4,7-фенантролин (4,7-*Phen*)) в стабилизации супрамолекулярных форм особую роль играют специфические взаимодействия, характерные для гетероциклических молекул. В структурно охарактеризованных соединениях $[Y(H_2O)_3EtOH(4,4'-Bipy)(NCS)_3] \cdot 4,4'-Bipy$, $\{(\mu-4,4'-Bipy)[Y(H_2O)_3(NCS)_3]_2\} \cdot 3(4,4'-Bipy) \cdot 2(изо-PrOH)$ и $[H(4,4'-Bipy)]_2\{(\mu-4,4'-Bipy)[Y(H_2O)_3(NCS)_4]_2\} \cdot 4,4'-Bipy$ дитопный лиганд выступает как моно- (рис. 4а) или дитопный (рис. 4б, 4в). В

Таблица 3. Комплексы РЗЭ с внешнесферными N-бидентатными лигандами

Соединение	КЧ(Ln)	Литература
$[(\text{Bipy})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \cdot 0.5\text{Bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Er, Lu, Y)	8	[26]
$[\text{Y}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Bipy})_2] \cdot 0.5(\text{Bipy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	[31]
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Bipy})_2] \cdot 0.5(\text{Bipy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	[31]
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Bipy})_2] \cdot 0.5(\text{Bipy}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	8	[10]
$[\text{Y}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	8	[31]
$[\text{Eu}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	8	[31]
$[\text{Tb}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	8	[31]
$[\text{Dy}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	8	[10]
$[\text{M}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_4\text{Phen})_2] \cdot (\text{Me}_4\text{Phen}) \cdot 0.75\text{EtOH}$ (M = Y, Eu, Tb)	8	[32]
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3\text{EtOH}(4,4'\text{-Bipy})(\text{NCS})_3] \cdot 4,4'\text{-Bipy}$	8	[33]
$\{(\mu\text{-}4,4'\text{-Bipy})[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]_2\} \cdot 3(4,4'\text{-Bipy}) \cdot 2(\text{изо-PrOH})$	7	[33]
$[\text{H}(4,4'\text{-Bipy})_2]_2\{(\mu\text{-}4,4'\text{-Bipy})[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_4]_2\} \cdot 4,4'\text{-Bipy}$	8	[33]
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NCS})](\text{NCS})_2 \cdot 5(4,7\text{-Phen}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	8	[34]
$[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})_3] \cdot 2(4,7\text{-Phen}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	8	[34]
$\{\text{H}(4,7\text{-Phen})\}_2[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{NCS})](\text{NCS})_4 \cdot 2(4,7\text{-Phen}) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	8	[34]

каждом случае 4,4'-Bipy присутствует и во внешней сфере, супрамолекулярные ансамбли стабилизируются за счет водородных связей $\text{OH} \cdots \text{N}(\text{S})$ [33]. В апротонных растворителях (частично и в растворе *изо-PrOH*) дитопный 4,4'-Bipy вызывает перераспределение ацидолигандов, что приводит к образованию анионного димера (рис. 4в). Подобная ситуация наблюдалась и с дитопным 4,7-Phen. В результате взаимодействия $\text{Y}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 4,7-Phen выделены и структурно охарактеризованы моноядерные комплексы, в которых координировано от 1 до 3 ацидолигандов. Отсутствует контакт иттрия с дитопным лигандом. В экзокординации находятся анионы NCS^- и гетероциклический лиганд, стекинг-взаимодействие объединяет молекулы 4,7-Phen в стопки (табл. 3) [34].

Триденатный терпиридин (**Terpy**) и его многочисленные производные составляют один из наиболее исследованных классов хелатирующих лигандов. При взаимодействии Terpy с солями РЗЭ выявлено влияние ацидолиганда на состав и строение комплексов. Перхлоратные соли РЗЭ образуют *трис*(хелатные) формы, по данным РСА, из растворов в ацетонитриле выделены сольватированные комплексы $[\text{Ln}(\text{Terpy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{MeCN}$ (Ln = Ce, Pr, Sm, Eu) и нейтральные не сольватированные формы $[\text{Ln}(\text{Terpy})_3](\text{ClO}_4)_3$ для Ln = Eu–Lu, Y, в которых КЧ(РЗЭ) 9 [37].

При стехиометрическом соотношении трихлорид РЗЭ : Terpy = 1 из водно-спиртовых растворов практически для всего ряда РЗЭ выделены катионные комплексы с координированным хлорид-ионом и одной молекулой триденатного лиганда, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Terpy})_3]^{3+}$

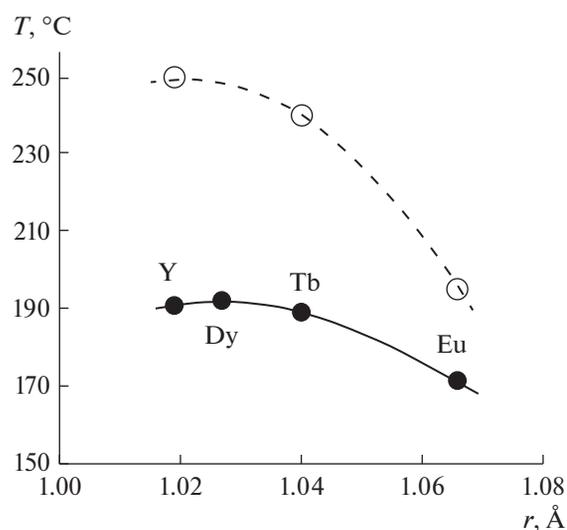


Рис. 3. Зависимость температуры перехода N-лиганда из внешней во внутреннюю сферу от ионного радиуса Ln^{3+} для $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2] \cdot \text{Phen} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (сплошная линия) и $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_4\text{Phen})_2] \cdot (\text{Me}_4\text{Phen}) \cdot 0.75\text{EtOH}$ (пунктир).

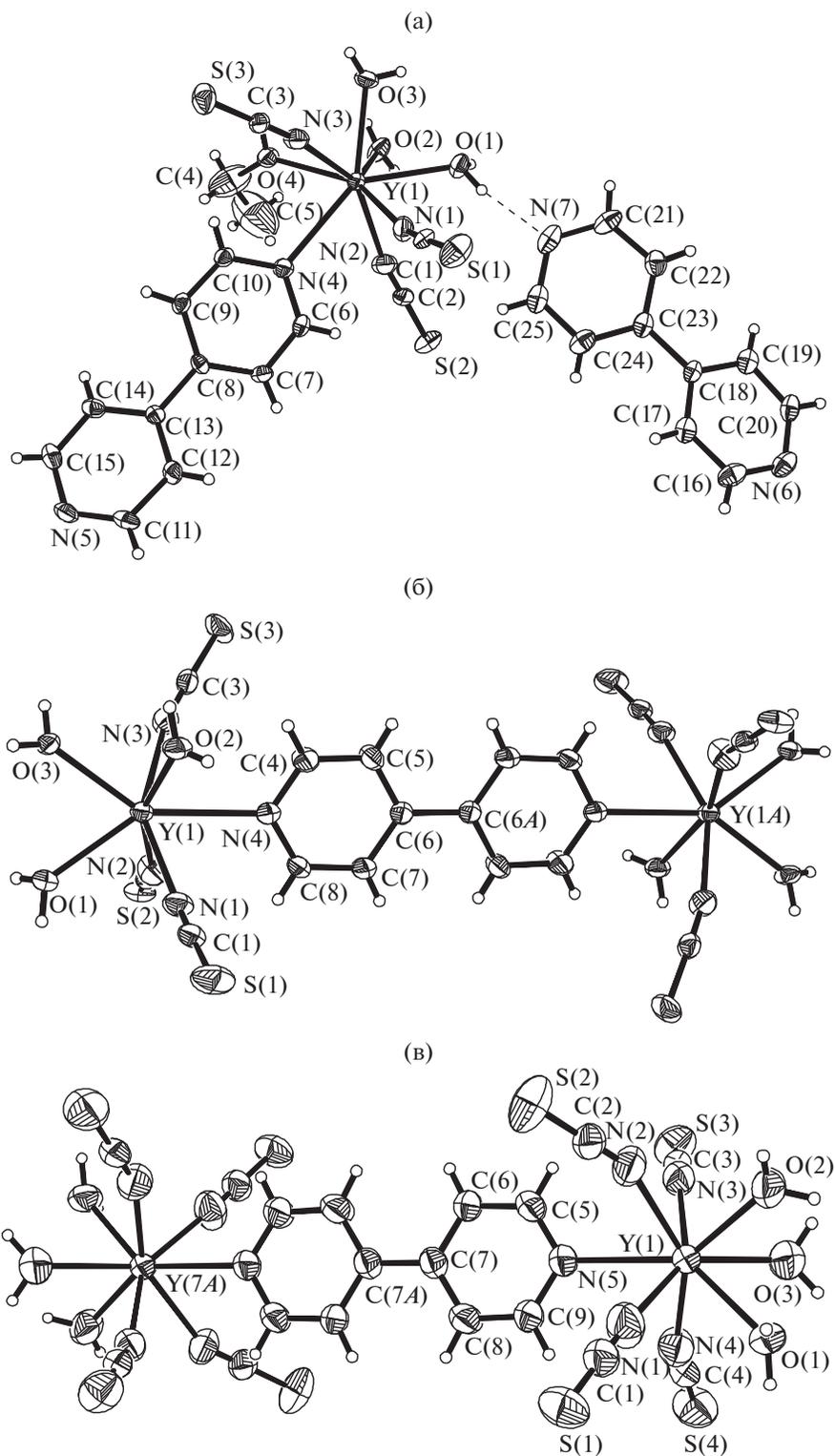


Рис. 4. Фрагмент структуры $[Y(H_2O)_3EtOH(4,4'-Bipy)(NCS)_3] \cdot 4,4'-Bipy$ (а), $\{(\mu-4,4'-Bipy)[Y(H_2O)_3(NCS)_3]_2\} \cdot 3(4,4'-Bipy) \cdot 2(изо-PrOH)$ (б) и $[H(4,4'-Bipy)]_2\{(\mu-4,4'-Bipy)[Y(H_2O)_3(NCS)_4]_2\} \cdot 4,4'-Bipy$ (в).

ру)Cl]Cl₂ · nH₂O с КЧ 8, во внешней сфере присутствуют анионы и молекулы воды [38]. Гидратированные бромиды РЗЭ с Terpy образуют

серию катионных комплексов $[Ln(H_2O)_x-(Terpy)]Br_3 \cdot yH_2O$, в которых отсутствует координация бромид-иона катионом металла,

координирована только одна молекула Терпу, все три бромид-иона располагаются во внешней сфере [39]. В случае NCS^- в координационную сферу входят две молекулы Терпу с образованием моноядерных нейтральных форм $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{Terpu})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), а также сольватов $[\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{Terpu})_2] \cdot \text{EtOH}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), в которых КЧ комплексообразователя 9 [36].

В реакциях с Терпу прослеживается влияние ацидолигандов на состав и зарядность образующихся комплексов. С объемными анионами (Br^- , ClO_4^-) образуются трехзарядные катионные комплексы разного состава, с одной или тремя молекулами координированного Терпу. В хлоридах координирована только одна молекула Терпу и один хлорид-анион, с тиоцианатами формируются нейтральные моноядерные комплексы с тремя группами NCS^- и двумя молекулами Терпу в первой координационной сфере. Практически везде установлено образование сольватированных растворителем комплексов.

Полидентатный N-донорный s-триазин, 2,4,6-трис(2-пиридил)-s-триазин (Tptz), в соединениях с РЗЭ имеет ограниченную библиографию. Согласно известным данным, Tptz с РЗЭ реализует тридентатное положение с образованием моноядерных комплексов с КЧ комплексообразователя 9 – $[\text{EuL}_3(\text{Tptz})]$ ($\text{L} = \text{дибензоилметан}$) [40], $[\text{Ln}(\text{Tptz})(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$) и $[\text{Tb}(\text{Tptz})(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ [41]. Обращает на себя внимание отсутствие молекул Tptz во внешней сфере этих соединений. Исследование взаимодействия гидратированных тиоцианатов $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}$) с Tptz в MeOH, MeCN, H_2O показало образование нейтральных или ионных тиоцианатных комплексов с одной координированной молекулой Tptz и КЧ(Ln) 8, особенность которых состоит в присутствии второй молекулы Tptz в экзокоординации. При перекристаллизации из апротонного растворителя (MeCN) происходит переход Tptz в эндокоординацию с образованием $[\text{Ln}(\text{Tptz})_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{MeCN}$ [42]. Две молекулы Tptz в первой координационной сфере приводят к увеличению КЧ(Ln) до 9. Перевести Tptz из экзо- в эндокоординацию возможно и при термоллизе [43], что происходило и в случае комплексов с Phen [31] и Me_4Phen [32].

Трис(гетероциклические) лиганды на основе 2,6-ди(пиразолил)пиридинов интенсивно используются как хелатирующие лиганды в координационной химии [44–46]. Взаимодействием $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) в метаноле с рядом 2,6-ди(пиразолил)пиридинов (L) получены сольватированные комплексы состава $[\text{Eu}(\text{L}-2)(\text{NO}_3)_3](\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Dy}(\text{L}-4)(\text{NO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Ln}(\text{L}-5)(\text{NO}_3)_3](\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}$), в первой координационной сфере которых присутствует

один хелатирующий лиганд. Перекристаллизация этих сольватов из CH_2Cl_2 или смеси CH_2Cl_2 –MeOH приводит к получению монокристаллических образцов с соотношением $\text{L} : \text{Ln} = 2 : 1$, в которых отсутствуют сольватные молекулы воды и метанола. Использование апротонного растворителя CH_2Cl_2 изменяет состав комплексов. Из координационной сферы уходят молекулы воды и метанола. Два лиганда L участвуют в эндокоординации, при этом изменяется КЧ(Ln), равное 10 в монокристаллических комплексах.

Из рассмотрения представленных данных следует, что вариантность состава и стереохимические особенности внутри- и внешнесферных соединений РЗЭ во многом зависят от донорной способности лигандов и используемых растворителей. Ионный характер образуемых связей РЗЭ–лиганд, их лабильность влияют на образование различных форм – нейтральные, ионные мономерные или олигомерные комплексы. Для галогенидных/псевдогалогенидных лигандов при внутрисферной координации особое значение имеет прочность контактной пары M–X и ионный радиус ацидолиганда [6–8, 27–30, 37–39, табл. 3].

Формирование первой и второй (внешней) координационных сфер, супрамолекулярная ассоциация зависят от вторичных взаимодействий (и других факторов), обусловленных лигандами и растворителями. Влияние среды на переходы лигандов экзо \leftrightarrow эндо особенно четко прослеживается при координации полидентатных лигандов, краун-эфиров [33, 34], триазина [42, 46] и наглядно продемонстрировано на примерах влияния апротонного растворителя на состав комплексов и КЧ комплексообразователя [23, 42, 46]. Иницировать переход лигандов из экзо- в эндокоординацию возможно и в результате термолиза [15, 28, 31, 32, 43]. Изменения в лигандном составе эндокоординации и вторичные взаимодействия внешней сферы модифицируют физические свойства соединений РЗЭ с полидентатными лигандами [29–31]. Формирование внешнесферных комплексов с полидентатными лигандами зависит от используемых прекурсоров, в случае гидратированных тиоцианатов РЗЭ в реакциях с гетероциклическими полидентатными лигандами происходит образование соединений с молекулой N-лиганда во внешней сфере (табл. 3). Переход полидентатного N-лиганда из экзо- в эндокоординацию наблюдается при твердофазном термоллизе, температура перехода координации экзо \rightarrow эндо связана с ионным радиусом катиона РЗЭ и стерическими особенностями органического лиганда.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-13-10407).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrosyants S.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. № 11. P. 715.
<https://doi.org/10.1134/S107032841511007X>
2. *Bell A.M.T., Smith A.J.* // Acta Crystallogr. C. 1990. V. 46. P. 960.
3. *Semenova L.I., Junk P.C., Skelton B.W., White A.H.* // Austr. J. Chem. 1999. V. 52. P. 531.
4. *Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Novotortsev V.M.* // Polyhedron. 2011. V. 30. № 16. P. 2654.
5. *Гутман В.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
6. *Ishiguro S., Umabayashi Y., Komiya M.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 226. P. 103.
7. *Lees A.M.J., Platt A.W.G.* // Polyhedron. 2014. V. 67. P. 368.
8. *Bowden A., Lees A.M.J., Platt A.W.G.* // Polyhedron. 2015. V. 91. P. 110.
9. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 434. P. 41.
10. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. P. 3561.
11. *Brown M.D., Lewason W., Murray D.C. et al.* // Dalton Trans. 2003. V. 32. № 5. P. 857.
12. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A. B.* // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 2. P. 97.
<https://doi.org/10.1134/S1070328410020028>
13. *Mishra S.* // Coord. Chem. Rev. 2008. V. 252. P. 1996
14. *Rogers R.D., Rollins A.N., Etzenhouser R.D. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 3451.
15. *Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Novotortsev V.M.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2012. V. 61. № 11. P. 2056.
16. *Rogers R.D.* // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 133. P. 347.
17. *Rogers R.D., Kurihara L.K., Voss E.J.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 2360.
18. *Rogers R.D., Rollins A.N., Etzenhouser R.D. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 3451.
19. *Rogers R.D., Rollins A.N., Henry R.F. et al.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4946.
20. *Rogers R.D., Kurihara L.K.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1498.
21. *Hassaballa H., Steed J.W., Junk P.C., Elsegood M.R.J.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 4666.
22. *Forsellini E., Benetollo F., Bombieri G. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 109. P. 167.
23. *Petrosyants S., Dobrokhotova Zh., Ilyukhin A., Novotortsev V.* // Inorg. Chim. Acta. 2013. V. 408. P. 39.
24. *Rogers R.D., Zhang J., Bauer C.B.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 249. № 1. P. 671.
25. *Hines C.C., Bauer C.B., Rogers R.D.* // New J. Chem. 2007. V. 31. P. 762.
26. *Semenova L.I., Skelton B.W., White A.H.* // Austr. J. Chem. 1999. V. 52. P. 551.
27. *Semenova L.I., White A.H.* // Austr. J. Chem. 1999. V. 52. P. 571.
28. *Saha R., Goswami S., Biswas S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 423. P. 123.
29. *Puntus L.N., Lyssenko K.A., Antipin M.Yu., Bünzli J.-C.G.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 23. P. 11095.
30. *Puntus L.N., Lyssenko K.A., Pekareva I.S., Bünzli J.-C.G.* // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 27. P. 9265.
31. *Dobrokhotova Zh.V., Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 76.
32. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 6. P. 352.
<https://doi.org/10.1134/S1070328417060057>
33. *Petrosyants S., Dobrokhotova Zh., Ilyukhin A., Novotortsev V.* // New J. Chem. 2014. V. 38. P. 3803.
34. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 6. P. 401.
<https://doi.org/10.1134/S1070328414060050>
35. *Bower J.F., Cotton S.A., Fawcett J. et al.* // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 347.
36. *Cotton S.A., Franckevicius V., How R.E. et al.* // Polyhedron. 2003. V. 22. P. 1489.
37. *Semenova L.I., Sobolev A.N., Skelton B.W., White A.H.* // Austr. J. Chem. 1999. V. 52. P. 519.
38. *Keprst C.J., Weimin L., Scelton B.W., White A.H.* // Austr. J. Chem. 1994. V. 47. P. 365.
39. *Semenova L.I., White A.H.* // Austr. J. Chem. 1999. V. 52. P. 539.
40. *De Silva C.R., Wang J., Carducci M.D. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 2. P. 630.
41. *Goel N.* // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 3. P. 529.
42. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V., Efimov N.N.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 12. P. 733.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418120060>
43. *Петросянц С.П., Илюхин А.Б., Белова Е.В. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 8. С. 504 (*Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Belova E.V. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 692).
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080062>
44. *Mukherjee R.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 203. P. 151.
45. *Halcrow M.A.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 2880.
46. *Quizem S., Rosario-Amorin D., Dickie D.A. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 37.