

УДК 547–386+541.49

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ТРИФЕНИЛАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА С ТРИМЕТИЛТРИАЗАЦИКЛОГЕКСАНОМ И КРАУН-ЭФИРОМ

© 2020 г. А. А. Виноградов¹, К. А. Лысенко^{2, 3, *}, И. В. Ананьев^{2, 4},
И. Э. Нифантьев^{1, 3}, Д. М. Ройтерштейн^{1, 4, 5, **}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

⁵Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: kostya@xray.ineos.ac.ru

**e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2019 г.

После доработки 24.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Взаимодействие трифенилацетатов лантана и неодима с полидентатными 6- и 18-членными N- и O-гетероциклическими лигандами приводит к образованию различных типов трифенилацетатных мономерных комплексов, содержащих вспомогательный полидентатный лиганд (нейтральных либо катионных и анионных): $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{Me}_3\text{TACH})] \cdot \text{CHCl}_3$ (II), $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_4(\text{Me}_3\text{TACH})]^- [\text{NH}_4\text{Me}]^+$ (III), $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(18\text{-краун-6})]$ (IV), $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2(18\text{-краун-6})]^+ [\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_4]^-$ (V), а также биядерного $[\text{La}_2(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{Me}_3\text{TACH})] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (I) (CIF files CCDC № 1968815 (I), 1968813 (II), 1968814 (III), 1968812 (IV), 1968816 (V)). Минимальное изменение ионного радиуса на примере перехода от La к Nd приводит к изменению характера координационного окружения. Макроциклические полидентатные лиганды позволяют проследить за такими изменениями.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, полидентатные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20050096

Координационные соединения лантанидов весьма привлекательны для разработки новых люминесцентных и магнитных материалов, они находят применение как контрастные реагенты в магниторезонансной томографии, оптической визуализации клеток [1, 2].

Все лантаниды имеют сходные химические свойства вследствие близких значений ионных радиусов, изменение которых составляет лишь 15% при движении от начала к концу ряда 4f-элементов. Тем не менее в последние 10–12 лет в литературе встречаются упоминания о проявлениях различных химических свойств даже для лантанидов, находящихся вблизи друг от друга в 4f-ряду [3–5].

В связи с этим интересно обнаружить примеры химического поведения, приводящие к образованию координационных соединений различного типа для лантанидов с близким ионным радиусом. Такое явление должно быть обусловлено скорее различием электронной конфигурации ионов

РЗЭ, нежели небольшими изменениями радиусов катионов Ln^{3+} . Однако выбор лигандов, способных приводить к образованию таких соединений и тем самым демонстрировать искомые различия, не очевиден.

Мы предположили, что насыщенные азот- и кислородсодержащие гетероциклические соединения, содержащие от трех до шести гетероатомов в цикле, могут оказаться удачным примером полидентатных лигандов, позволяющих реализовать разные способы координации ионов РЗЭ и выявить отличия в строении комплексов лантанидов, обычно демонстрирующих сходный тип структурной организации.

В настоящей работе мы сообщаем о получении трифенилацетатных комплексов лантана и неодима с 1,3,5-триметил-1,3,5-триазаацетатом (Me_3TACH) и краун-эфиром (18-краун-6), в которых реализуется принципиально различное координационное окружение катионов лантана и неодима для одинакового набора лигандов в комплексе. Вы-

бор 6- и 18-членных гетероциклических лигандов обусловлен их неодинаковой конформационной подвижностью: структурной жесткостью Me_3TACH и конформационной лабильностью 18-crown-6, позволяющей наблюдать обсуждаемые структурные различия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в атмосфере аргона с использованием сосудов Шленка и аргон-вакуумной линии. Аргон очищали путем пропускания через колонку с молекулярными ситами (4 Å), пропитанными Na/K-эвтектикой (10% по массе), и колонку со слюдой с нанесенным оксидом Mn(II). Трифенилацетаты лантана и неодима синтезировали по методике [6]. 1,3,5-Триметил-1,3,5-триазациклогексан (Aldrich) перегоняли над гидридом кальция, дегазировали и хранили над молекулярными ситами (4 Å). Органические растворители перегоняли в атмосфере аргона, 18-краун-6 (Aldrich) высушивали в динамическом вакууме перед использованием. Гексан перегоняли над Na/K-эвтектикой, толуол — над металлическим натрием, хлороформ — над гидридом кальция. Элементный анализ проводили на анализаторе PerkinElmer 2400 Series II. Анализ на лантанид выполняли прямым комплексонометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым.

Синтез $[\text{La}_2(\text{Ph}_3\text{CCOO})_6(\text{Me}_3\text{TACH})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (I). К раствору 1.39 г (1.140 ммоль) $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ в 20 мл абсолютного толуола при перемешивании добавляли раствор Me_3TACH в толуоле (1.74 мл, 0.325 М, 0.57 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч, затем упаривали до 5 мл и добавляли 20 мл гексана. Осадок отделяли от раствора и высушивали в вакууме. Выход I 10.200 г (92%).

Найдено, %: C 71.51; H 5.65; N 1.81; La 12.25.

Для $\text{C}_{133}\text{H}_{113}\text{N}_3\text{O}_{12}\text{La}_2$

вычислено, %: C 71.85; H 5.12; N 1.89; La 12.50.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в толуоле. Монокристалл образца I содержит три сольватные молекулы толуола в расчете на одну формульную единицу. При высушивании в вакууме теряется две сольватные молекулы толуола.

Синтез $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{Me}_3\text{TACH})] \cdot \text{CHCl}_3$ (II). К раствору 0.83 г (0.679 ммоль) $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ в 3 мл хлороформа при перемешивании прибавляли раствор Me_3TACH в хлороформе (4.35 мл, 0.164 М, 0.713 ммоль), перемешивали в течение часа, затем осторожно добавляли 25 мл гексана, избегая перемешивания. Через неделю в

сосуде Шленка образовались голубые кристаллы. Выход II 0.520 г (61%).

Найдено, %: C 64.17; H 5.07; N 3.13; Nd 11.49.

Для $\text{C}_{67}\text{H}_{61}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}_3\text{Nd}$

вычислено, %: C 64.13; H 4.90; N 3.35; Nd 11.50.

Монокристалл образца II содержит одну сольватную молекулу гексана и одну сольватную молекулу хлороформа в расчете на одну формульную единицу. При высушивании в вакууме молекула гексана теряется.

Синтез $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(18\text{-краун-6})]$ (IV). К раствору 0.255 г (0.209 ммоль) $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ в 5 мл абсолютного толуола аккуратно добавляли раствор 6.62 мг (0.234 ммоль) 18-краун-6 в 10 мл толуола так, чтобы образовалось два слоя. Через 3 сут. в сосуде Шленка образовались бесцветные кристаллы. Сосуд Шленка выдерживали в течение суток при -12°C . Кристаллы отделяли от раствора декантацией и высушивали в вакууме. Выход IV 0.230 г (87%).

Найдено, %: C 68.35; H 5.50; La 10.98.

Для $\text{C}_{72}\text{H}_{69}\text{O}_{12}\text{La}$

вычислено, %: C 68.42; H 5.59; La 11.08.

Монокристалл образца IV содержит сольватные молекулы толуола. При высушивании в вакууме они теряются.

Синтез $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2(18\text{-краун-6})]^+[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_4]^-$ (V). К раствору 3.492 г (2.858 ммоль) $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ в 50 мл толуола добавляли раствор 0.400 г (1.515 ммоль) 18-краун-6 в 10 мл толуола. Наблюдали выпадение бледно-голубого осадка. Реакционную смесь перемешивали 6 ч. Осадок в виде голубых кристаллов отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход V 3.227 г (99%).

Пригодные для PCA кристаллы V получали в результате медленной диффузии раствора 18-краун-6 в раствор $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ в хлороформе.

Найдено, %: C 69.89; H 4.95; Nd 12.40.

Для $\text{C}_{132}\text{H}_{114}\text{O}_{18}\text{Nd}_2$

вычислено, %: C 69.63; H 5.05; Nd 12.67.

PCA I–V проведен на дифрактометре SMART APEX 2 CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hkl}^2 . Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям. При уточне-

нии разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). В кристалле V в одной из пустот локализована сильно разупорядоченная сольватная молекула (возможно, наблюдаемое распределение электронной плотности отвечало суперпозиции CHCl_3 и толуола), вклад которой удален из структурных амплитуд при помощи процедуры SQUEEZE [7]. Атомы водорода во всех структурах рассчитаны и уточнены по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-2014/2017 [8]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–V приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1968815 (I), 1968813 (II), 1968814 (III), 1968812 (IV), 1968816 (V); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие трифенилацетатов лантана и неодима Me_3TACH приводит к образованию биядерного комплекса I в случае лантана и к моноядерному II в случае неодима (схема 1). Использование избытка Me_3TACH (2 экв.) в реакции с трифенилацетатом лантана не изменило результат реакции.

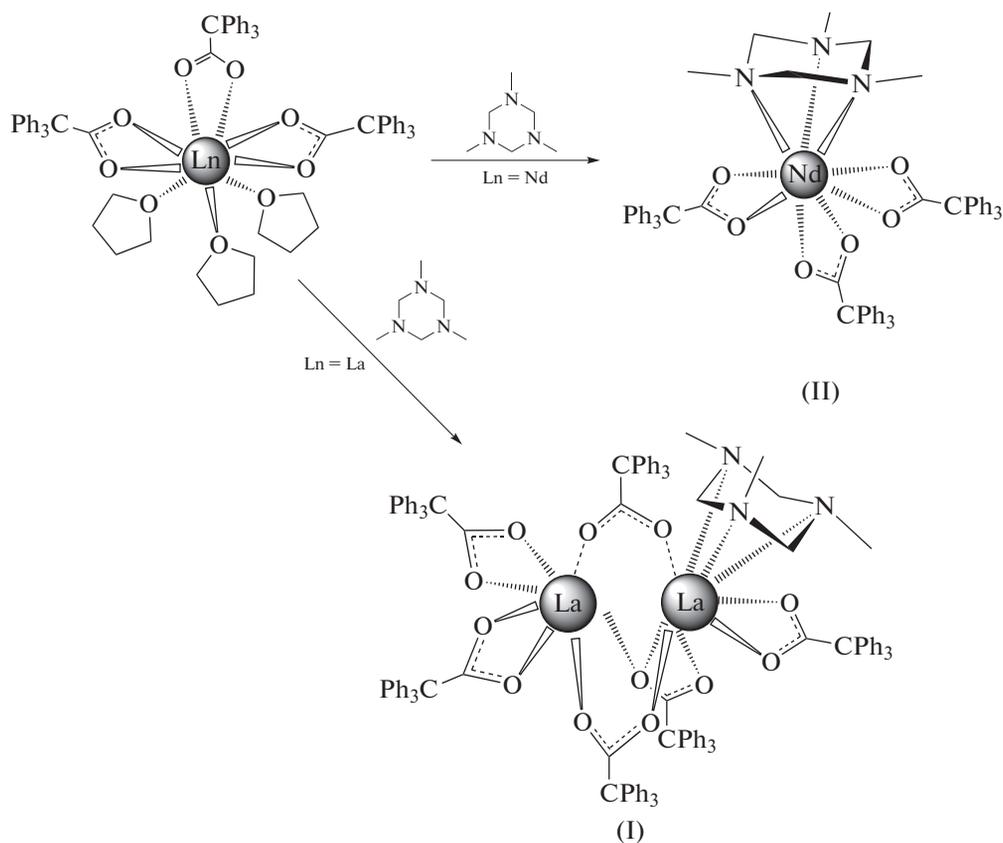


Схема 1.

Строение I и II было установлено методом РСА (рис. 1, табл. 2). В биядерном комплексе I только один катион лантана координирован Me_3TACH , два катиона металла связаны тремя мостиковыми лигандами Ph_3CCOO^- , два из которых координируются по типу $\mu_2:\kappa^1-\kappa^1$, оставшийся — $\mu_2:\kappa^2-\kappa^1$. Атом La(1) (КЧ 9) дополнительно координирован одним лигандом κ^2 - Ph_3CCOO^- и молекулой Me_3TACH по κ^3 -типу,

La(2) (КЧ 7) координирован двумя концевыми лигандами трифенилацетата по κ^2 -типу. В моноядерном комплексе II центральный атом координирован тремя лигандами карбоксилата по κ^2 -типу и молекулой Me_3TACH по κ^3 -типу (КЧ(Nd) 9). Расстояния Nd–O (карбоксилатный лиганд) в комплексе II сопоставимы с наблюдающимися в моноядерном трифенилацетатном комплексе $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ [6].

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто формула	$C_{147}H_{129}N_3O_{12}La_2$	$C_{73}H_{75}N_3O_6Cl_3Nd$	$C_{87}H_{81}N_4O_8La$	$C_{88.93}H_{88.34}O_{12}La$	$C_{536}H_{464}O_{72}Cl_{24}Nd_8$
<i>M</i>	2407.34	1340.95	1449.46	1488.08	5030.88
<i>T</i> , К	100	100	100	100	100
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Тетрагональная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$I4_1/acd$
<i>Z</i>	2(1)	4(1)	4(1)	2(1)	
<i>a</i> , Å	14.5772(7)	8.244(2)	15.3326(11)	14.1523(9)	40.394(6)
<i>b</i> , Å	18.0163(9)	50.227(15)	26.8157(19)	15.3957(10)	40.394(6)
<i>c</i> , Å	24.1812(12)	15.742(4)	17.4929(12)	18.6036(12)	30.888(6)
α , град	77.8907(9)	90	90	69.8082(11)	90
β , град	75.2585(9)	95.856(10)	94.489(2)	87.5567(13)	90
γ , град	77.4582(9)	90	90	73.4724(12)	90
<i>V</i> , Å ³	5914.2(5)	6484(3)	7170.2(9)	3640.2(4)	50399(17)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.352	1.374	1.343	1.358	1.326
μ , см ⁻¹	7.78	9.79	8.31	6.52	10.05
<i>F</i> (000)	2484	2772	3008	1550	20576
$2\theta_{\text{max}}$, град	58	58	58	58	52
Число измеренных отражений	72493 (0.0413)	44111 (0.035)	88441 (0.0932)	43433 (0.0583)	151568 (0.1198)
Число независимых отражений	31369	14155	19051	19272	12382
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	25064	12604	13522	14126	6191
GOOF	1.019	0.971	1.005	0.943	1.008
Количество уточняемых параметров	1457	796	909	827	600
<i>R</i> , <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0301, 0.0690	0.0549, 0.1049	0.0400, 0.0804	0.0543, 0.1365	0.0850, 0.1841
<i>R</i> , <i>wR</i> ₂ (по всем отражениям)	0.0453, 0.0769	0.0652, 0.1091	0.0724, 0.0942	0.0877, 0.1625	0.1739, 0.2250
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	-0.745/1.290	-1.529/0.784	-0.885/0.776	-1.665/1.097	-0.984/0.875

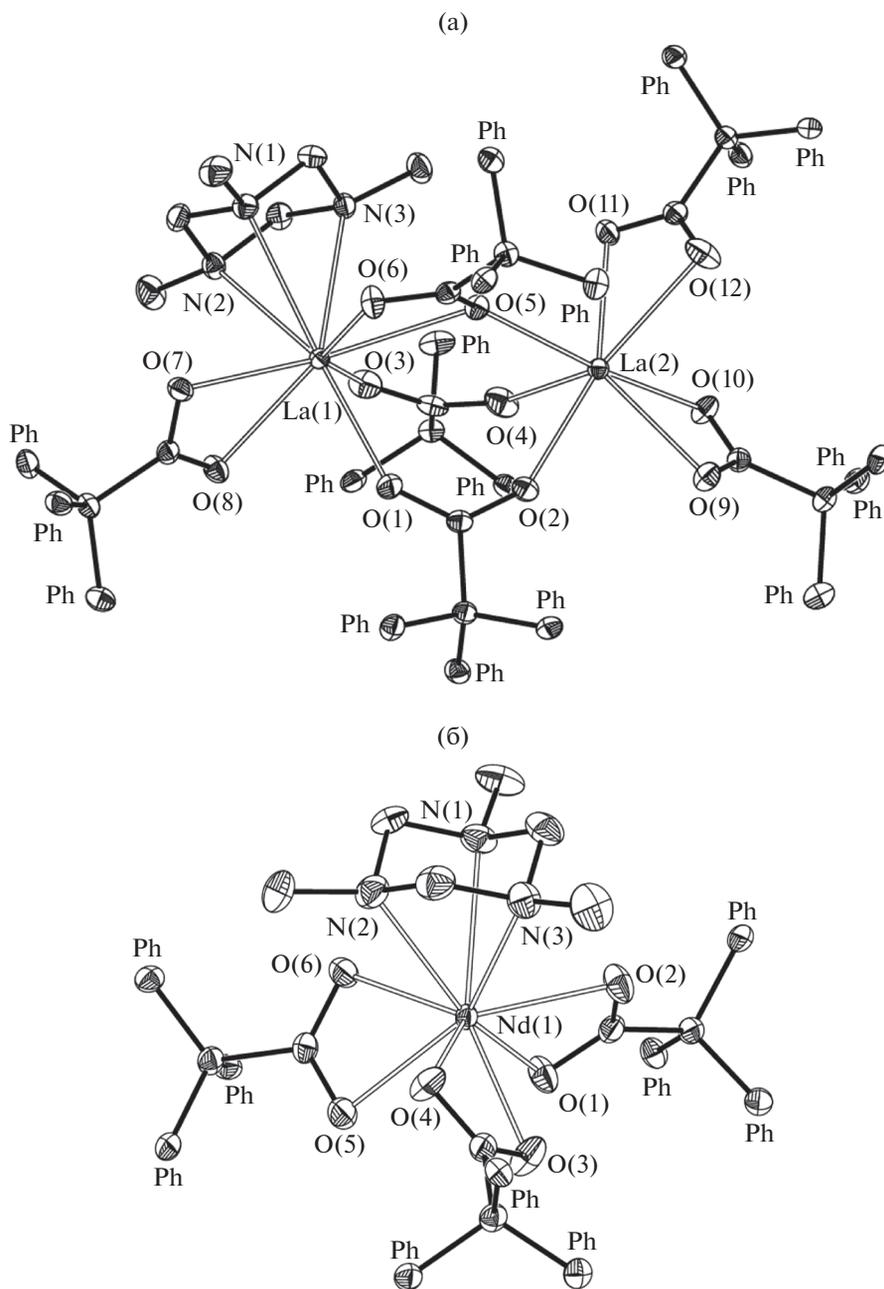


Рис. 1. Строение комплексов I (а) и II (б). Атомы водорода и фенильные заместители не показаны.

В комплексах I и II координированный Me_3TACH находится в конформации кресла, расстояния $\text{Ln}-\text{N}(\text{Me}_3\text{TACH})$ сопоставимы с наблюдавшимися в известных ранее комплексах $[\text{Pr}(\text{CH}(\text{AlMe}_3)_3)(\text{Me}_3\text{TACH})]$ [3] и $[(\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2-\text{изо-Pr}_3\text{TACH})_2]$ [9].

Можно предположить, что для обоих металлов (Nd и La) вначале формируется мооядерный комплекс, который в случае лантана, вследствие большего ионного радиуса, оказывается неустойчи-

вым. Координационная сфера катиона лантана при образовании мооядерного аддукта не насыщена, и дальнейшее взаимодействие с исходным трифенил-ацетатом лантана приводит к формированию би-ядерного комплекса. По-видимому, другим способом разрушения гипотетического мооядерного комплекса лантана $[\text{La}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{Me}_3\text{TACH})]$ является его гидролиз под действием следов воды в растворителе. Процесс гидролиза затрагивает координированный триазациклогексановый лиганд

Таблица 2. Основные параметры структур I–III

Параметр	I(La(1))	I(La(2))	II(Nd)	III(La)
Ln–O (κ ² -Ph ₃ CCOO)	2.5084(13)–2.5289(13)	2.4618(14)–2.5490(14)	2.453(3)–2.505(3)	2.570(1)–2.692(1)
Ln–O (μ ₂ -κ ¹ :κ ² -Ph ₃ CCOO)	2.5179(13), 2.7680(13)	2.5294(13)		
Ln–O (μ ₂ -κ ¹ :κ ¹ -Ph ₃ CCOO)	2.4357(14)–2.4793(14)	2.3781(14), 2.4562(13)		
Ln–N	2.7435(16)–2.7580(17)		2.670(4)–2.692(2)	2.764(2)–2.880(2)
Ln…Ln	4.524			

и приводит к образованию соединения III. Очевидно, что образование катиона метиламмония происходит вследствие протонирования метиламина, образующегося при гидролизе Me₃TACH. Из растворов I в толуоле выделено несколько кристаллов III, пригодных для РСА (рис. 2).

Комплекс III представляет собой мооядерный ате-комплекс, в котором катион лантана координи-

рован четырьмя концевыми трифенилацетатными лигандами и одной молекулой Me₃TACH. Расстояния Ln–O (κ²-Ph₃CCOO) и Ln–N (Me₃TACH) превышают таковые в I в среднем на 0.12 и 0.07 Å соответственно (табл. 2). Такое увеличение расстояний связано с изменением КЧ(La³⁺) в III до II. Выступающий в качестве противоиона [NH₃Me]⁺ образует водородные связи с атомами кислорода карбоксилатных лигандов. Принимая во внимание, что Ln-содержащий анион (акцептор протона) имеет приближенную C₄-симметрию, а катионный фрагмент CH₃NH₃⁺ (донор протона) – C₃-симметрию, в кристалле наблюдается разупорядочение катиона аммония по двум положениям, которые образуют связи NH…O 2.67–2.85 Å. Образование подобного трифторметансульфонатного ате-комплекса [Pr₂(CF₃SO₃)₇(Et₃TACH)₂]⁻[EtNH₃]⁺, выделенного в качестве минорного продукта при синтезе [Pr(CF₃SO₃)₃(Et₃TACH)], приведено в [10].

Реакция трифенилацетатов лантана и неодима с 18-краун-6, в молекуле которого размер цикла значительно больше, чем у триметилтриазапирокса, также оказалась чувствительной к ионному радиусу применяемого лантанида. Взаимодействие 18-краун-6 с трифенилацетатами лантана или неодима приводит к образованию комплексов IV и V, нерастворимых в толуоле (схема 2). В случае лантана образуется соединение IV (молярное соотношение металл : лиганд = 1 : 1), для неодима – комплекс V (2 : 1). Использование избытка 18-краун-6 в реакции с трифенилацетатом неодима (до 2.5 экв.) также приводит к образованию V.

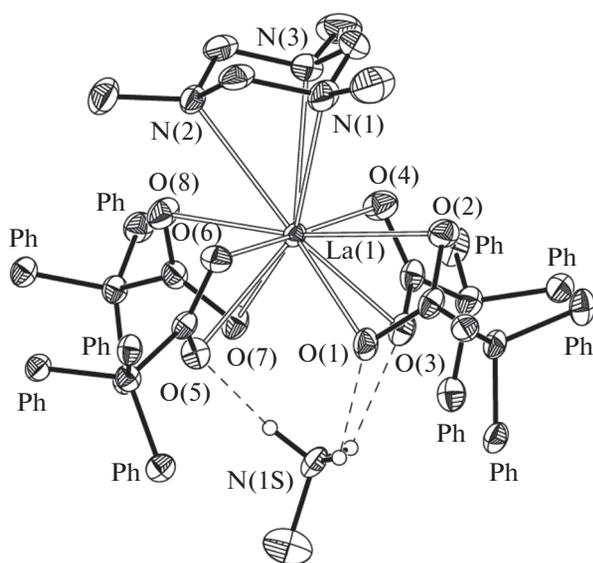


Рис. 2. Общий вид комплекса III. Представлено только одно из положений катиона CH₃NH₃⁺. Атомы водорода и атомы углерода фенильных заместителей не показаны.

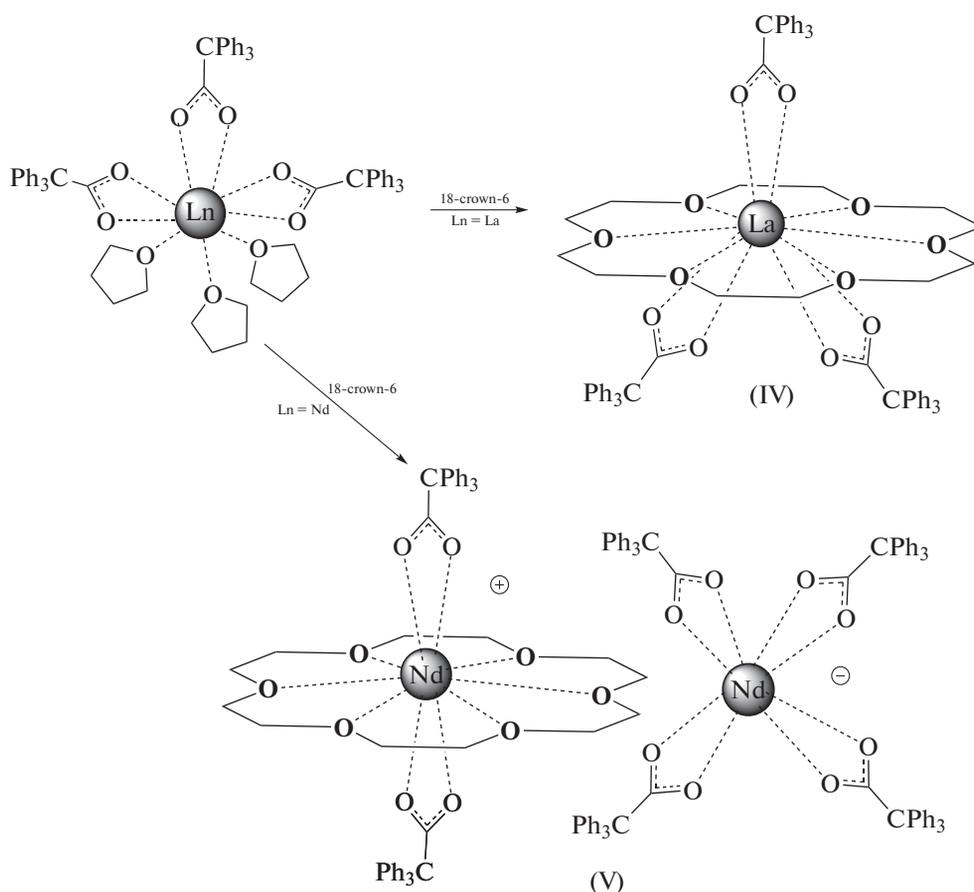


Схема 2.

Очевидно, что координация 18-краун-6 с металлом может осуществиться только в результате диссоциации комплекса с отрывом одного карбоксилатного лиганда, поскольку объем трифенилацетатного лиганда не допускает его прохождение сквозь полость краун-эфира (схема 3). Можно предположить, что первоначально образуется комплекс IV, достаточно устойчивый для La (КЧ 12), имеющего меньший ионный радиус по сравнению с неодимом. Комплекс такого типа оказывается координационно или стерически перегруженным и подвергается метатезису с образованием комплексных катиона $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2(18\text{-краун-6})]^+$ и аниона $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_4]^-$ и в результате комплекса V в виде контактной-ионной пары.

Неожиданным было протекание такого процесса (диссоциации комплекса) в растворе толуола, обладающего низким значением относительной диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.4$) [11]. Обычно комплексы с краун-эфирами получают в средах с высокой диэлектрической проницаемостью. Например, известный ранее $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2(\text{дициклогексил-18-краун-6})_2][\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ был получен

в этаноле [12], $[\text{LaCl}_3(18\text{-краун-6})]$ и $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(18\text{-краун-6})]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в смеси ацетонитрил-метанол [13–15].

Строение IV и V установлено методом РСА. Комплекс лантана IV построен в виде моноядерного комплекса, трифенилацетатные лиганды находятся над и под циклом краун-эфира, центральный катион лантана координирован тремя лигандами Ph_3CCOO^- по κ^2 -типу и 18-краун-6 по κ^6 -типу (рис. 3, табл. 3). Расстояние от La до одного из трифенилацетатных лигандов заметно больше, чем до двух других, и расстояния La–O (18-краун-6) находятся в диапазоне 2.596(2)–2.781(2) Å (табл. 3). Строение комплекса IV подобно таковому $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(18\text{-краун-6})]$ [16], однако в последнем расстояния Ln–O(NO_3^-) одинаковы, а Ln–O(18-краун-6) находятся в диапазоне (2.662–2.780 Å). Очевидно, что эти различия связаны с отталкиванием фенильных групп трифенилацетатных и макроциклического лигандов.

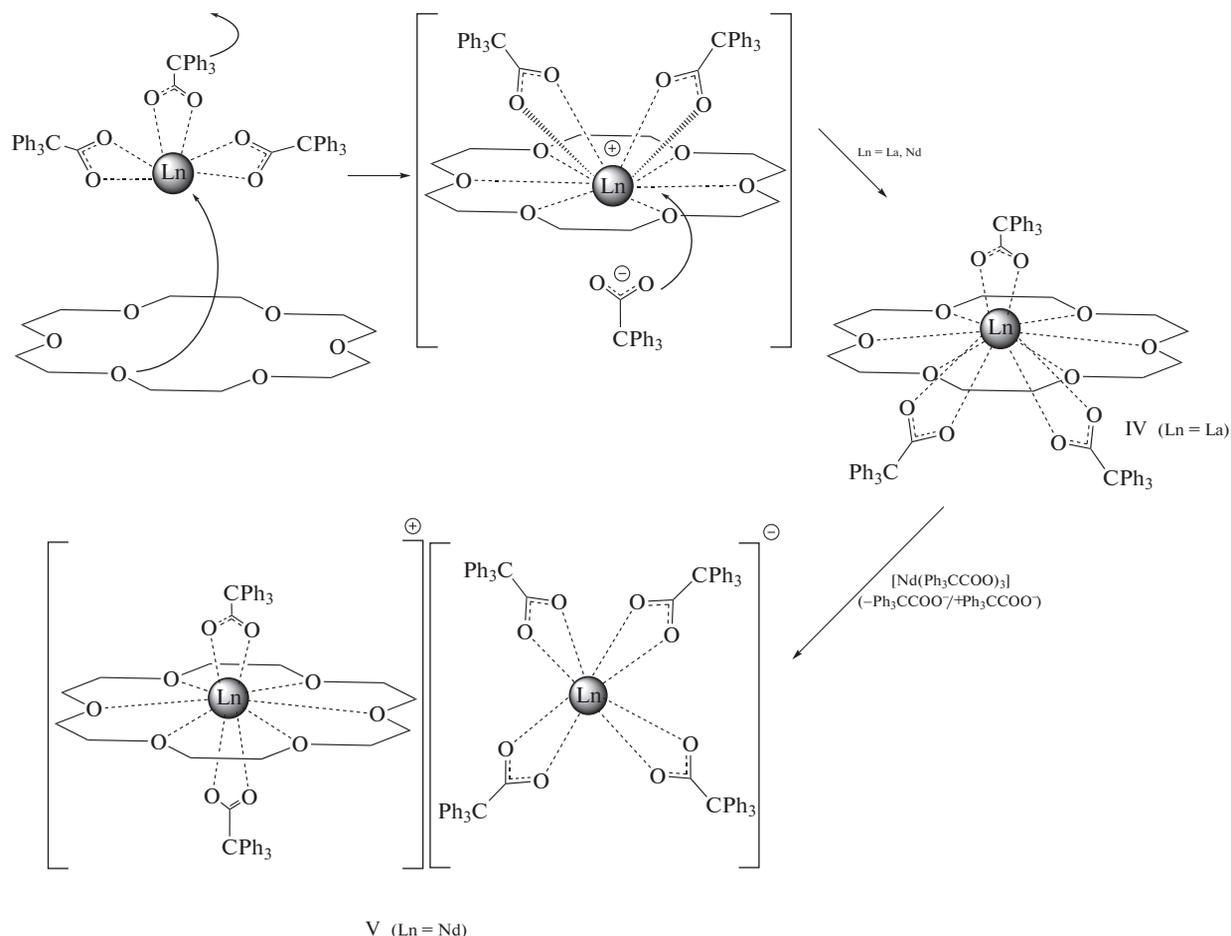


Схема 3.

Комплекс V построен как контактная ионная пара (рис. 4). Анионный фрагмент $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_4]^-$ характеризуется симметрией C_2 и имеет форму сильно уплощенного тетраэдра (диэдральный угол 36), в вершинах которого расположены κ^2 -координированные лиганды Ph_3CCOO^- . В центросимметричном фрагменте V катион Nd координирован двумя лигандами κ^2 - Ph_3CCOO^- , а также 18-краун-6. Расстояния Nd–O(карбоксилатный лиганд)

(табл. 3) сопоставимы с наблюдаемыми в $[\text{Nd}(\text{Ph}_3\text{CCOO})_3(\text{THF})_3]$ [6].

Интересно было сравнить конформацию макроцикла 18-краун-6 IV и V. Так, в комплексе V конформация 18-краун-6 близка к наблюдаемой в нитратном комплексе $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(18\text{-краун-6})]_3^+$ – $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ [14] и существенно отличается от наблюдаемой в IV. Атомы кислорода краун-эфира в комплексе V образуют почти плос-

Таблица 3. Основные параметры структур IV и V

Параметр	IV (La)	Va (Nd(1))*	Vb (Nd(2))*
Ln–O (κ^2 - Ph_3CCOO)	2.596(2)–2.781(2)	2.43(1)–2.46(1)	2.34(1)–2.47(1)
Ln–O (18-краун-6)	2.6783(2)–2.873(2)	2.598(6)–2.693(6)	2.51(1)–2.80(1)
Ln...Ln		7.789	
КЧ(Ln ³⁺)	12	10	8

* Va и Vb соответствуют катионной и анионной частям комплекса V соответственно.

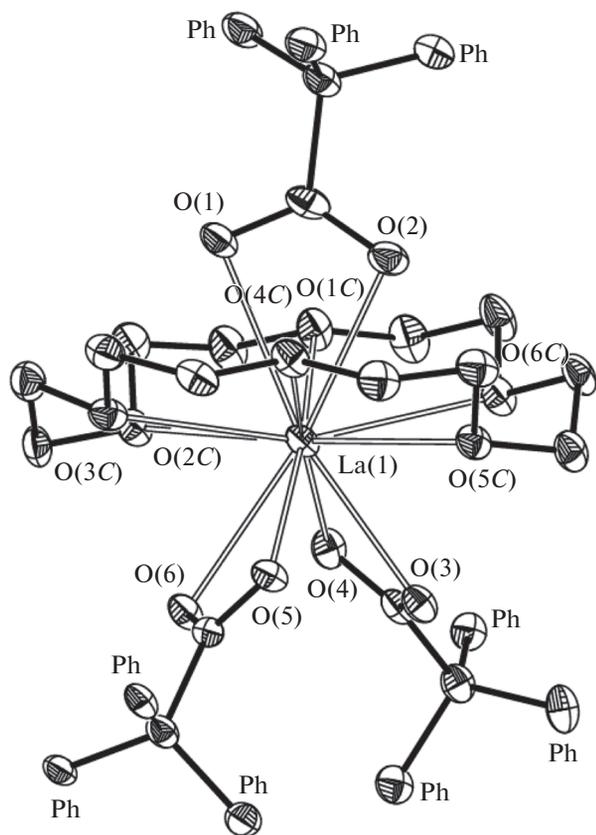


Рис. 3. Строение комплекса IV. Атомы водорода и атомы углерода фенильных групп не показаны.

кий шестичленный цикл, максимальный выход атома кислорода крауна-эфира из плоскости составляет 0.05 Å. В IV расположение атомов кислорода краун-эфира напоминает конформацию чаши. По-видимому, искажение структуры 18-краун-6 связано с большим стерическим напряжением, возникающим в IV по сравнению с V, и обусловлено расположением двух трифенилацетатных лигандов по одну сторону макроцикла.

Ранее были получены аддукты нитратов лантанидов с 18-краун-6: $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(18\text{-краун-6})]$ [15, 17] ($M : L = 1 : 1$) и $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(18\text{-краун-6})]_3^+ [\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) [14, 17] ($M : L = 4 : 3$). В случае лантана образуется только первый комплекс, а в случае неодима – смесь двух комплексов, причем первый комплекс может превращаться во второй при нагревании.

Можно предположить, что аналогичный комплексу лантана IV аддукт (1 : 1) с 12-координационным катионом неодима неустойчив вследствие стерической перегруженности, поэтому реализуется менее нагруженная структура комплекса V с 10- и 8-координационными катионами неодима.

Таким образом, в результате данного исследования получены трифенилацетатные комплексы лантана и неодима с 6- и 18-членными насыщенными гетероциклическими лигандами. В полученных соединениях La(III) и Nd(III) (отличающихся ионными радиусами не более 4%) реализуются принципиально различные структуры для сходного набора лигандов.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

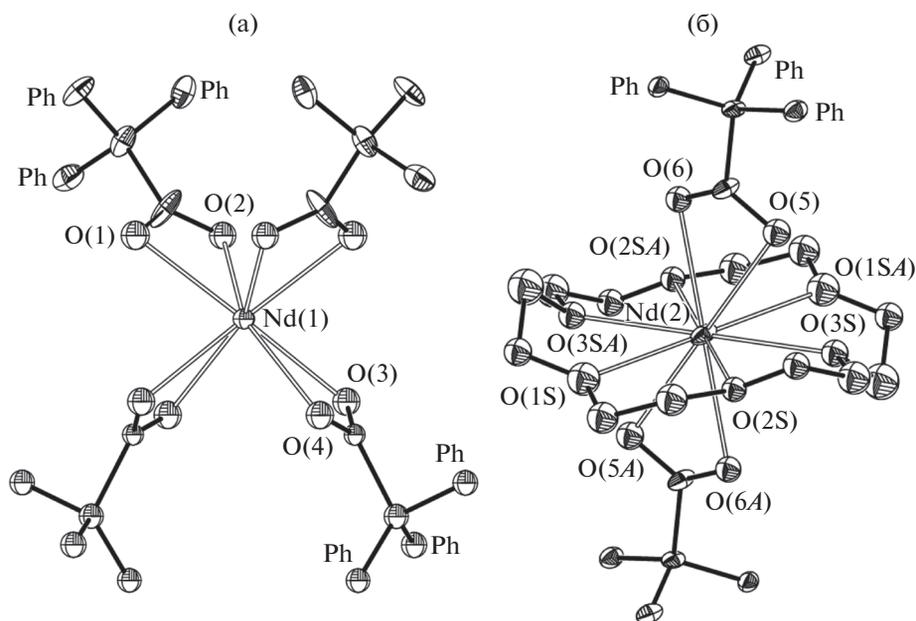


Рис. 4. Катионный (а) и анионный (б) фрагменты в кристалле V. Разупорядоченность не показана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01357).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.-C.G.* // *Acc. Chem. Res.* 2006. V. 39. P. 53.
2. *Cui Y.J., Chen B.L., Qian G.D.* // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 273–274. P. 76.
3. *Bojer D., Neumann B., Stammler H.G. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. P. 3791.
4. *Le Roux E., Nief F., Jaroschik F. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 4866.
5. *Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Lyssenko K.A. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 487. P. 153.
6. *Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A. et al.* // *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 1272.
7. *Spek A.L.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
8. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. P. 112.
9. *Bojer D., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W.* // *Chem. Eur. J.* 2011. V. 17. P. 6239.
10. *Köhn R.D., Pan Z., Kociok-Köhn G., Mahon M.F.* // *Dalton Trans.* 2002. P. 2344.
11. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* Органические растворители. М.: ИЛ, 1958. 519 с.
12. *Nicolo F., Planeherel D., Claude J., Bünzli G.* // *Helv. Chim. Acta.* 1987. V. 70. P. 1978.
13. *Rogers R.D., Rollins A.N., Etzenhoussr R.D. et al.* // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. P. 3451.
14. *Bünzli J.-C.G., Klein B., Wessner D.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1981. V. 54. P. L43.
15. *Bünzli J.-C.G., Klein B., Wessner D.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1980. V. 44. P. L147.
16. *Backer-Dirks J.D., Cooke J.E., Galas A.M.R et al.* // *Dalton Trans.* 1980. P. 2191.
17. *Bünzli J.-C.G., Wessner D.* // *Helv. Chim. Acta.* 1978. V. 61. P. 1454.