

УДК 47-386+541.49

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С 1,4,7-ТРИМЕТИЛ-1,4,7-ТРИАЗАЦИКЛОНОНАНОМ

© 2024 г. С. С. Дегтярева^{1,2}, Д. А. Бардонов^{1,2}, К. А. Лысенко^{2,3,*},
М. Е. Миняев^{1,4}, И. Э. Нифантьев^{1,2,3}, Д. М. Ройтерштейн^{1,2,4,**}

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

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

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

⁴Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

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

**e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 05.12.2023 г.

Взаимодействие 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононана с тетрагидрофуранатами хлоридов самария, гадолиния и тербия приводит к образованию мооядерных комплексов вида $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})_n]$ ($\text{Me}_3\text{tacn} = 1,4,7\text{-триметил-1,4,7-триазациклононан}$; $\text{Ln} = \text{Sm (I), Gd (II), } n = 1$; $\text{Ln} = \text{Tb (III), } n = 0$). Действие 1,2,4-трифенилциклопентадиенилката на комплексы I или II позволяет получить моно(циклопентадиенильные) комплексы $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LnCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ ($\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4\text{-трифенилциклопентадиенил}$; $\text{Ln} = \text{Sm (IV), Gd (V)}$). Комплексы IV и V образуются даже при использовании двухкратного избытка $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$. Молекулярное строение комплексов I–V установлено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2299485 (I), 2299487 (II), 2299486 (III), 2305352 (IV), 2306051 (V)).

Ключевые слова: лантаниды, 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононан, циклопентадиен, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24050059 EDN: NKBSRA

Координационные и металлоорганические соединения лантанидов в последние годы привлекают все большее внимание исследователей, поэтому особую важность приобретает задача получения доступных предшественников для синтеза таких соединений [1]. Наиболее широко как прекурсоры используются безводные хлориды лантанидов LnCl_3 и их аддукты с тетрагидрофураном $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ с переменным содержанием ТГФ (ТГФ = тетрагидрофуран). Однако низкая растворимость этих соединений в большинстве органических растворителей ограничивает их использование. В связи с этим многие исследователи предпринимали попытки получить мооядерные галогенидные комплексы лантанидов, иттрия и скандия с четко определенным составом и строением, типа $[\text{MCl}_3(\text{L})_n]$, где L – лиганд-донор пары электронов, координированный ионом Ln^{3+} . Среди прочих были, например, получены комплексы $[\text{LnCl}_3(\text{DME})_2]_n$, $[\text{LnCl}_3(\text{триэтиленгликоль})_n]$, $[\text{LnCl}_3(\text{THF})_2(\text{tmeda})]$, $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]$ ($\text{DME} = 1,2\text{-диметоксиэтан}$, $\text{Tmeda} = \text{тетраметилэти-$

лендиамин, $\text{Py} = \text{пиридин}$) [2–6]. Такие аддукты хлоридов РЗЭ обладают повышенной растворимостью в органических растворителях, поскольку введение полидентатных лигандов в координационную сферу препятствует образованию менее растворимых полиядерных комплексов.

Мы предположили, что использование тридентатного N-донорного лиганда 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклононана (Me_3tacn) позволит получить мооядерные комплексы типа $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})_n]$, обладающие повышенной, по сравнению с LnCl_3 и $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$, растворимостью в органических растворителях.

Известен ряд металлоорганических ($[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LnCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Tb, [7]}, [\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ [8] и $[\text{Ln}(\text{Alkyl})_{3-n}\text{Cl}_n(\text{Me}_3\text{tacn})]$ ($\text{Ln} = \text{La, Y, Sc, [9–13]}$)) и координационных ($[\text{M}(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})]$ ($\text{M} = \text{La, U, [14, 15]}, [\text{LnHal}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sc, [9, 14, 16, 17]}$)) соединений трехвалентных f-элементов с 1,4,7-три-

метил-1,4,7-триазаацетонаном. Все структурно охарактеризованные комплексы, за исключением биядерного комплекса $[\{YI_2(Me_3tacn)\}_2(\mu-O)]$ [17], содержащего мостиковый атом кислорода, являются мооядерными соединениями. Исследования комплексов с Me_3tacn были в основном сосредоточены на производных лантана, иттрия и скандия, в то время как примеры комплексов лантанидов середины 4f-ряда остаются немногочисленными.

Цель настоящей работы — синтез и изучение структуры галогенидных комплексов самария, гадолиния и тербия с триметилтриазаацетонаном, а также оценка возможности использования этих соединений в качестве синтетических предшественников циклопентадиенильных комплексов лантанидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–V проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно сушили над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над натрий-калиевой эвтектикой/бензофеноном. Тетрагидрофуран- d_8 хранили над натрий-калиевой эвтектикой в вакуумированной ампуле. $LnCl_3(THF)_3$ ($Ln = Sm, Gd, Tb$) [18] получали в соответствии с известными методиками. Соединение Cr^{Ph^3H} ($Cr^{Ph^3} = 1,2,4$ -трифенилциклопентадиенил) [19] перекристаллизовывали из абсолютного этанола и высушивали в вакууме. КН (30 вес.% дисперсия в минеральном масле) промывали абсолютным гексаном и высушивали в вакууме. Гексаметилдизалазан (99.9%, Fujifilm) перегоняли в атмосфере аргона и дегазировали. КНМДС (НМДС = гексаметилдизалазид) получали из КН и гексаметилдизалазана в толуоле. 1,4,7-Триметил-1,4,7-триазаацетонан получали по известной методике [20], высушивали над безводным сульфатом натрия и дегазировали в вакууме. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE III HD (400 МГц). Элементный анализ комплексов I–V проводили на приборе PerkinElmer 2400 Series II elemental CHNS/O analyzer. Содержание металла определяли комплексонометрическим титрованием ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым. Содержание хлорид-ионов определяли потенциометрическим титрованием стандартным раствором нитрата серебра.

Синтез $[SmCl_3(Me_3tacn)(THF)]$ (I). Раствор 0.034 г (0.2 ммоль) Me_3tacn в 4 мл ТГФ при пе-

ремешивании добавляли к суспензии 0.098 г (0.18 ммоль) $SmCl_3(THF)_4$ в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч. Раствор отделили от осадка центрифугированием (4000 об/мин, 7 мин), осадок промыли 5 мл ТГФ. К объединенному раствору осторожно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 3 сут получили бесцветные кристаллы. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход бесцветных кристаллов I 0.044 г (0.088 ммоль, 49%).

Спектр ЯМР 1H (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 0.96 с. (9H, CH_3), 3.56 (6H, CH_2), 4.46 м. (6H, CH_2). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 49.5 (CH_3), 61.6 (CH_2).

Найдено, %: C 30.98; H 5.79; N 8.24.
Для $C_{13}H_{29}N_3OCl_3Sm$
вычислено, %: C 31.22; H 5.85; N 8.40.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в ТГФ.

Синтез $[GdCl_3(Me_3tacn)(THF)]$ (II) выполняли по описанной выше методике исходя из 0.086 г (0.5 ммоль) Me_3tacn и 0.230 г (0.48 ммоль) $GdCl_3(THF)_3$. Выход бесцветных кристаллов II 0.165 г (0.327 ммоль, 68%).

Найдено, %: C 29.35; H 5.55; N 8.64; Cl 21.20; Gd 30.71.
Для $C_{13}H_{29}N_3OCl_3Gd$
вычислено, %: C 30.79; H 5.77; N 8.29; Cl 21.01; Gd 31.04.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор II в ТГФ. Заниженные данные элементного анализа по углероду могли быть следствием либо частичной диссоциации координированного ТГФ при высушивании в вакууме, либо образования карбида гадолиния при проведении элементного анализа. Для подтверждения сохранения целостности образца после высушивания в вакууме содержание металла и хлора в комплексе определяли титриметрическими методами.

Синтез $[TbCl_3(Me_3tacn)]$ (III) выполняли по описанной выше методике исходя из 0.034 г (0.2 ммоль) Me_3tacn и 0.087 г (0.18 ммоль) $TbCl_3(THF)_3$. Выход бесцветных кристаллов III 0.051 г (0.117 ммоль, 65%).

Найдено, %: C 25.02; H 4.79; N 9.63.
Для $C_9H_{21}N_3Cl_3Tb$
вычислено, %: C 24.75; H 4.85; N 9.63.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор III в ТГФ.

Синтез $[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{SmCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})](\text{THF})$ (IV). Раствор 0.040 г (0.2 ммоль) KHMDS в 1 мл толуола при перемешивании добавили к раствору 0.059 г (0.2 ммоль) $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{H}$ в 3 мл толуола. Реакционную смесь перемешивали 10 мин, выпавший осадок $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ отделяли центрифугированием (4000 об/мин, 4 мин), промывали 3 мл толуола и растворяли в 4 мл ТГФ. Раствор $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ аккуратно добавляли к раствору 0.100 г I в 6 мл ТГФ, избегая смешения слоев. Через 2 сут образовались кристаллы и дисперсный осадок. Кристаллы отделя-

ли от осадка декантацией, промывали 5 мл ТГФ и высушивали в динамическом вакууме. Выход оранжевых кристаллов IV—0.068 г (0.099 ммоль, 50%).

Найдено, %: C 56.21; H 5.18; N 6.13.
Для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Sm}$
вычислено, %: C 56.04; H 5.59; N 6.13.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии раствора $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ в ТГФ раствора I в ТГФ. Судя по данным РСА, элементарная ячейка комплекса IV содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула растворителя теряется при высушивании в вакууме.

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

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто-формула	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OCl}_3\text{Sm}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OCl}_3\text{Gd}$	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Tb}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Sm},$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Gd},$ $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
<i>M</i>	500.09	506.99	436.56	758.01	764.91
<i>T</i> , К	120(2)	120(2)	100(2)	100(2)	100.0(1)
Длина волны излучения, Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	1.54184
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>Z</i> (<i>Z'</i>)	4 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)
<i>a</i> , Å	9.7572(3)	9.7763(12)	12.6526(7)	13.7403(7)	13.7240(1)
<i>b</i> , Å	14.9777(5)	14.9323(17)	7.6238(4)	15.3557(9)	15.3412(1)
<i>c</i> , Å	12.6648(4)	12.6683(18)	15.8926(9)	15.9646(9)	16.0315(1)
β, град	91.2293(10)	91.226(4)	90.481(2)	101.431(2)	101.477(1)
<i>V</i> , Å ³	1850.41(10)	1848.9(4)	1532.96(15)	3301.6(3)	3307.82(4)
ρ(выч.), г/см ^{−3}	1.795	1.821	1.892	1.525	1.536
μ, мм ^{−1}	3.608	4.022	5.117	1.974	14.701
<i>F</i> (000)	996	1004	848	1548	1556
2θ _{max} , град (полнота)	58 (0.999)	59 (1.000)	62 (0.996)	59 (0.998)	136 (1.000)
Число измеренных отражений	18385	18229	68955	32791	48724
Число независимых отражений	4913	4920	5535	9196	6039
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3975	3787	4432	7087	5875
Количество уточняемых параметров	197	197	162	384	426
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0317	0.0373	0.0465	0.0501	0.0729
w <i>R</i> ₂ (все данные)	0.0681	0.0783	0.1212	0.1184	0.1805
GOOF	1.058	1.011	1.139	1.037	1.075
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ^{−3}	−1.302/0.623	−1.324/1.038	−2.685/1.911	−1.096/2.129	−1.106/3.893

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{GdCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})](\text{THF})$ (V) выполняли по описанной выше методике исходя из 0.100 г (0.5 ммоль) KHMDS , 0.147 г (0.5 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$ и 0.252 г (0.5 ммоль) II. Выход бесцветных кристаллов V 0.150 г (0.216 ммоль, 43%).

Найдено, %: C 54.89; H 5.46; N 5.62.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Gd}$

вычислено, %: C 55.48; H 5.53; N 6.07.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии раствора $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ в ТГФ раствора II в ТГФ. Судя по данным PCA элементарная ячейка комплекса V содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула растворителя теряется при высушивании в вакууме.

PCA комплексов I–IV проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (детектор Photon-III, MoK_α -излучение, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены по программе SAINT [21]. Учет поглощения кристаллом проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям в программе SADABS [22]. PCA комплекса V проведен на дифрактометре Rigaku Synergy S (к-геометрия, детектор HyPix6000HE, CuK_α -излучение, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены и аналитически скорректированы по программе CrysAlisPro [23]. Структуры расшифрованы прямым методом в программе SHELXT [24] и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} по программе SHELXL-2018 [25]. При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.980 Å для метильных и 0.990 Å для метиленовых атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Основные кристаллографические данные и параметры

уточнения для соединений I–V приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2299485–2299487, 2305352, 2306051, deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Действие раствора 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклонона на суспензии тетрагидрофуранатов хлоридов самария и гадолиния в ТГФ приводит к быстрому растворению осадков $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ и образованию бесцветных растворов комплексов $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (I), Gd (II); схема 1). Добавление гексана к полученным растворам приводит к образованию бесцветных кристаллов комплексов I и II. Комплексы I и II образуются даже при проведении реакции с тремя эквивалентами Me_3tacn . Оба соединения умеренно растворимы в ТГФ и пиридине, но не растворимы в углеводородных растворителях, тогда как родственный комплекс $[\text{LaI}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})]$ умеренно растворим в толуоле [14]. Для самария и гадолиния комплексы такого типа ранее не были известны.

Строение полученных соединений установлено методом PCA. Комплексы самария и гадолиния изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе $P2_1/n$. Атомы лантанидов координированы тремя атомами азота Me_3tacn , тремя хлоридными лигандами и атомом кислорода молекулы ТГФ, координационные числа равны 7 (рис. 1).

Координационные полиэдры самария и гадолиния, согласно расчетам по программе SHAPE version 2.1 [26], лучше всего описываются как одношапочные октаэдры с приблизительной симметрией C_{3v} . Значения оценок близости ко-

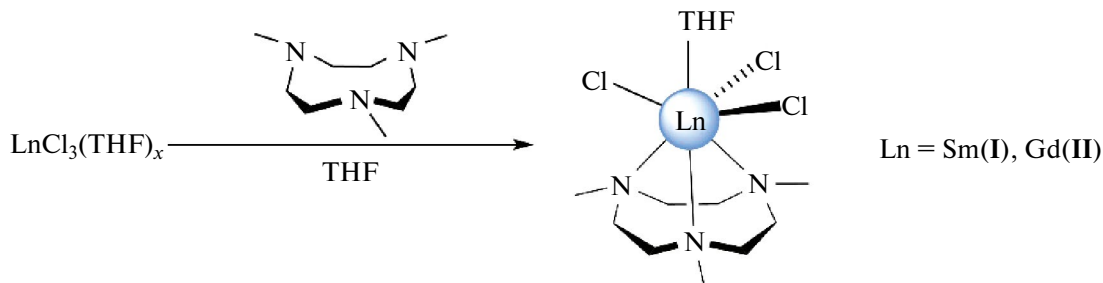


Схема 1. Синтез комплексов I и II.

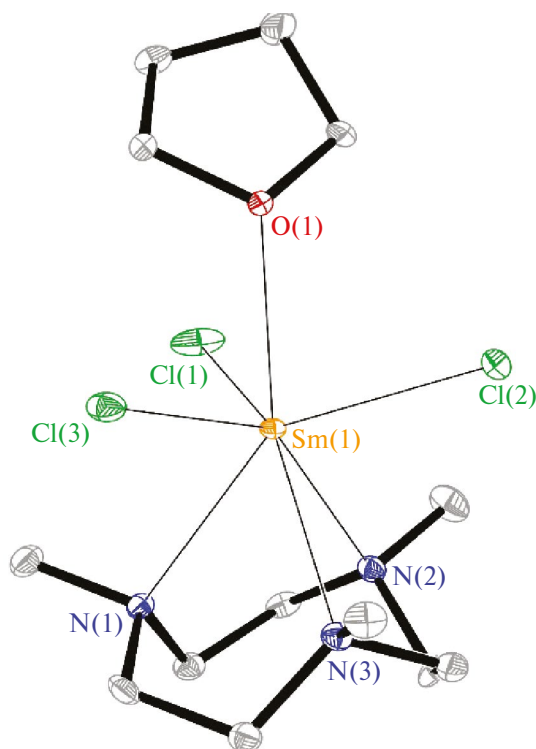


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода и разупорядоченность координированной молекулы ТГФ не показаны для упрощения рисунка.

ординационных полиэдров металлов к идеальному одношапочному октаэдру составляют 0.759 и 0.684 для I и II соответственно (при значении оценки 0 координационный полиэдр металла соответствует эталонному полиэдру, значение оценки меньше 1 отражает небольшое искажение полиэдра [26]). Если же принять, что Me_3tacn занимает одно место в координационной сфере, то координационный полиэдр каждого из ионов Ln^{3+} представляет собой искаженную тригональ-

ную бипирамиду. Длины связей $\text{Ln}-\text{N}$ находятся в достаточно узком диапазоне 2.604(3)–2.650(3) и 2.588(3)–2.624(3) Å для I и II соответственно (табл. 2).

В спектре ЯМР ^1H комплекса самария (I) наблюдаются три сигнала: синглет протонов метильных групп и два сигнала неэквивалентных протонов метиленовых групп, что свидетельствует о сохранении C_3 -симметричного строения комплекса в растворе и его структурной жесткости. Неэквивалентность протонов CH_2 -групп этилиденовых фрагментов свидетельствует о малой подвижности координированного 9-членного цикла, что очевидно обусловлено прочным связыванием лиганда с металлом, сохраняющимся даже в растворе ТГФ (рис. 2).

Взаимодействие Me_3tacn с тетрагидрофураном хлорида тербия $\text{TbCl}_3(\text{THF})_3$ в ТГФ приводит к образованию комплекса $[\text{TbCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$ (III) (схема 2). В индивидуальном виде III был получен перекристаллизацией из смеси ТГФ–гексан в соотношении 1 : 1. Комплекс III умеренно растворим в ТГФ и пиридине, но не растворим в углеводородных растворителях.

Строение комплекса III было установлено методом РСА. Комплекс III изоструктурен описанным ранее комплексам иттрия $[\text{YCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$ и скандия $[\text{ScCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$, $[\text{ScF}_2\text{Cl}(\text{Me}_3\text{tacn})]$ [16, 17]. Фрагмент $\{\text{TbCl}_3\}$ разупорядочен по двум положениям, соотношение заселенностей составляет 96 : 4. Атом тербия в III координирован тремя хлоридными лигандами и тремя атомами азота Me_3tacn , координационное число равно 6 (рис. 3). Расстояние $\text{Tb}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центроид}}$ составляет 1.882 Å, что меньше аналогичного расстояния в комплексе $[\text{CpPh}_3\text{TbCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ (1.990 Å) [7], однако соответствует ему с поправкой на умень-

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов I–V*

Параметр	I	II	III	IV	V
Длины связей $\text{Ln}-\text{N}$, Å	2.604(3)–2.650(3)	2.588(3)–2.624(3)	2.500(6)–2.530(5)	2.599(3)–2.690(3)	2.589(4)–2.677(5)
Расстояния $\text{Ln}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центроид}}$, Å	2.031	2.000	1.882	2.032	2.013
Разность расстояния $\text{Ln}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центроид}}$ и ионного радиуса Ln^{3+} , Å	1.011	1.000	0.959	0.953	0.960
Длины связей $\text{Ln}-\text{Cl}$, Å	2.6496(9)–2.6580(9)	2.621(1)–2.634(1)	2.571(2)–2.580(2)	2.618(1), 2.643(1)	2.595(1), 2.627(1)
Длины связей $\text{Ln}-\text{O}_{\text{ТГФ}}$, Å	2.559(2)	2.551(3)			
Расстояние $\text{Ln}-(\text{ClClCl})$, Å	0.683	0.681	1.144		

* Для комплекса III приведены структурные параметры фрагмента с большей заселенностью.

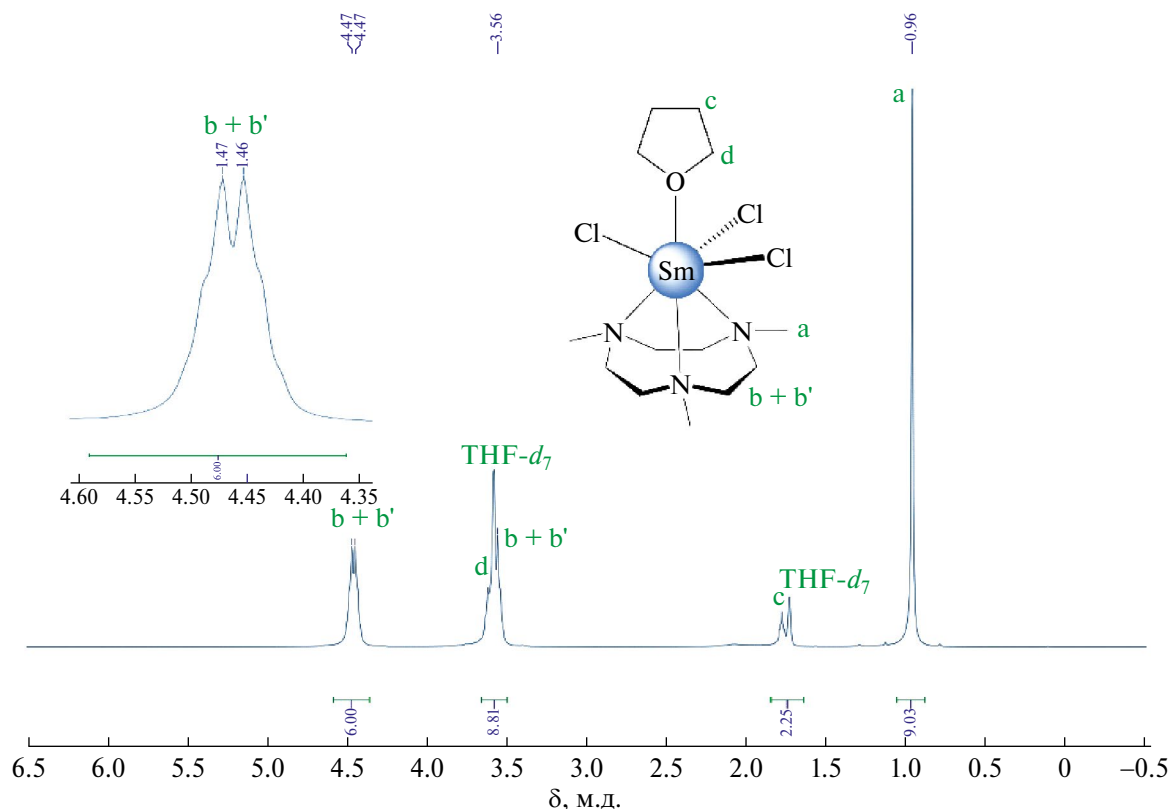


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H комплекса I. На вставке приведен укрупненный фрагмент спектра с сигналом при 4.46 м.д.

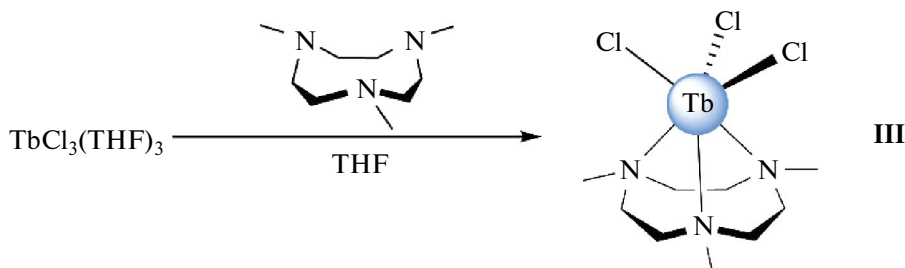


Схема 2. Синтез комплекса III.

шение координационного числа. Разности расстояний $\text{Tb}-\text{Me}_3\text{tacn}_{\text{центр}}^{\text{ид}}$ и ионных радиусов Tb^{3+} для КЧ 6 и 8 составляют 0.959 и 0.950 Å для III и $[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{TbCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ соответственно. Согласно расчетам по программе SHAPE version 2.1, координационный полиэдр тербия лучше всего описывается как искаженный октаэдр (значение оценки близости составляет 2.027 для фрагмента с большей заселенностью [26]).

От описанных выше комплексов I и II комплекс III отличается отсутствием координированного к металлу ТГФ, что, вероятнее всего, связано с меньшим радиусом иона Tb^{3+} по сравнению с ионами Sm^{3+} и Gd^{3+} .

Мы предположили, что комплексы I–III можно использовать в качестве исходных реагентов для синтеза металлоорганических производных лантанидов. Ранее комплексы типа $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})]$ использовались только для получения алкильных производных лантанидов [9, 12, 16]. По сравнению с широко используемыми тетрагидрофуранатами хлоридов лантанидов $\text{LnCl}_3(\text{THF})_x$ комплексы I–III обладают двумя существенными преимуществами: четко определенным строением и лучшей растворимостью в органических растворителях. Чтобы продемонстрировать возможность подобного применения, мы получили моно(циклопентадиенильные) комплексы исходя из соединений I и II. При действии одного эквивалента

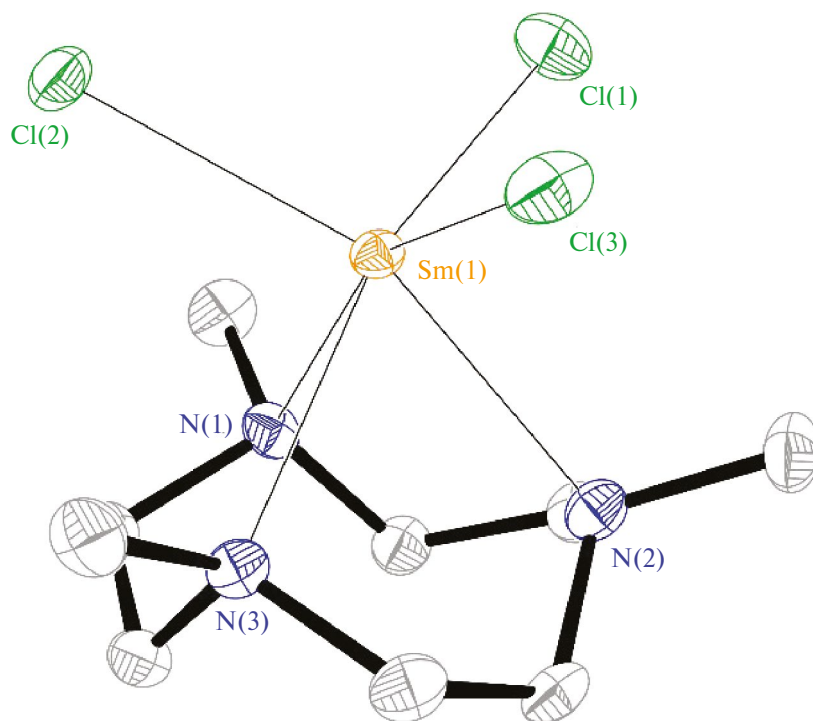


Рис. 3. Молекулярное строение комплекса III в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода и разупорядоченность фрагмента $\{\text{TbCl}_3\}$ не показаны.

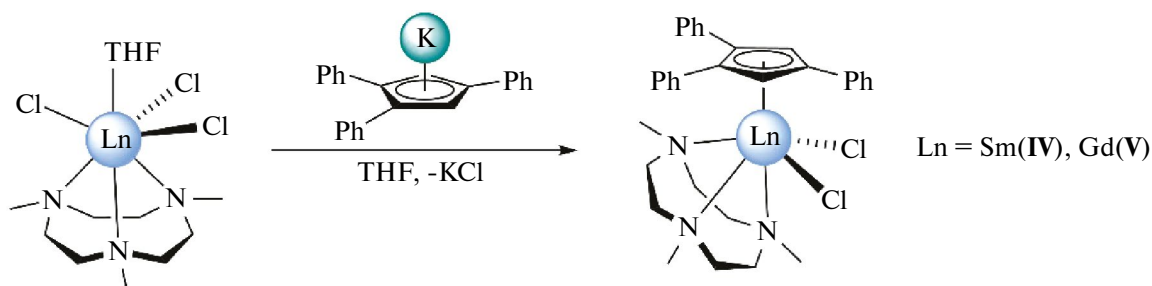


Схема 3. Синтез комплексов IV и V.

1,2,4-трифенилциклопентадиенилкалиия $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ на комплексы I и II в тетрагидрофуране образуются соответствующие моно(циклопентадиенильные) комплексы $[\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{LnCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (IV), Gd (V); схема 3). Комплексы IV и V имеют крайне низкую растворимость в ТГФ и не растворяются в других органических растворителях.

Использование двух эквивалентов $\text{Cr}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ в реакциях с I и II также приводит к получению моно(циклопентадиенильных) комплексов, бис(циклопентадиенильные) производные не образуются. Отметим, что для родственного комплекса урана $[\text{UI}_3(\text{Me}_3\text{tach})_2]$, содержащего более лабильный шестичленный гетероцикл 1,3,5-триметилтриазадициклогексан-1,3,5, реакции замещения галогенидных лигандов на ци-

клопентадиенильные не останавливаются на моно(циклопентадиенильных) производных, а протекают до образования *трис*(циклопентадиенильных) комплексов [15].

Возможность получения моно(циклопентадиенильных) комплексов типа IV и V исходя из моно(циклопентадиенил)-дихлоридных ат-комплексов лантанидов и триметилтриазадициклононана была показана нами ранее на примере комплексов неодима и тербия [7].

Строение комплексов IV и V было определено методом РСА (рис. 4), они изоструктурны описанным нами ранее комплексам неодима и тербия [7]. Расстояние $\text{Sm}-\text{Cr}_{\text{центр}}^{\text{Ph}_3}$ составляет 2.556 Å, оно заметно больше аналогичных рас-

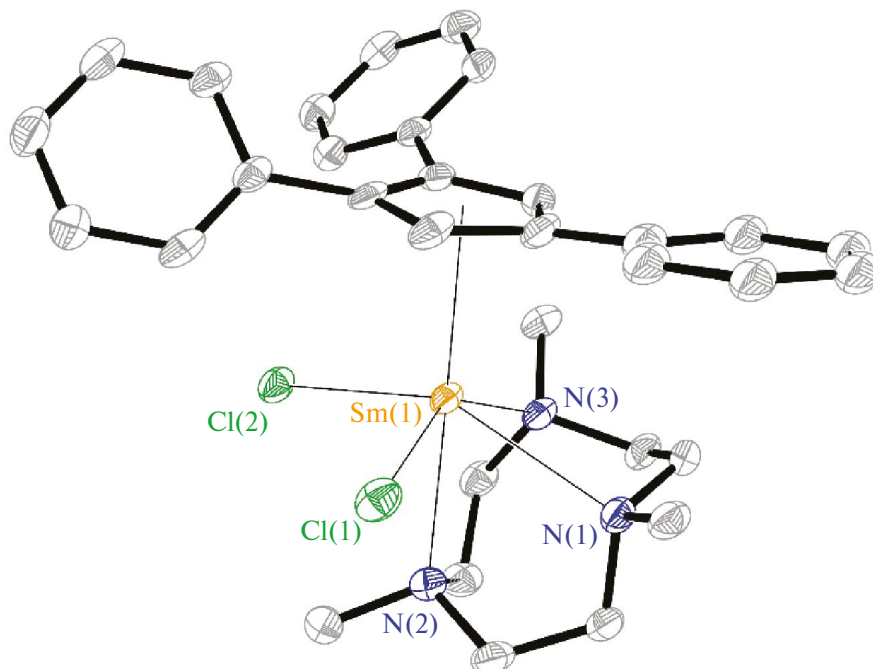


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса IV в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Атомы водорода, молекула ТГФ и разупорядоченность одного из фенильных заместителей не показаны.

стояний в других моно(циклопентадиенильных) комплексах самария (например, оно составляет $2.451 \text{ \AA}$ в $[\text{CpSmBr}_2(\text{THF})_3]$ [27], $2.463 \text{ \AA}$ в $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Sm}_{12}(\text{THF})_3]$ [28] и $2.452 \text{ \AA}$ в $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Sm}_{12}(\text{THF})_3]$ [29]), что, вероятно, связано с эффективным взаимодействием $\text{Sm}-\text{Me}_3\text{тасп}$. Более корректное сравнение можно провести для комплекса гадолиния, в нем расстояние $\text{Gd}-\text{Cr}_{\text{центроид}}$ составляет $2.546 \text{ \AA}$, тогда как в родственном моно(трифенилциклопентадиенильном) комплексе $[\{\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{GdC}_{12}(\text{THF})\}_2\text{KCl}(\text{THF})_2]$ для двух кристаллографически неэквивалентных атомов гадолиния расстояния $\text{Gd}-\text{Cr}_{\text{центроид}}$ равны $2.444 \text{ \AA}$ и $2.458 \text{ \AA}$ [30].

Значения углов разворота фенильных групп относительно циклопентадиенильного кольца в IV и V находятся в диапазоне, типичном для моно(трифенилциклопентадиенильных) комплексов лантанидов [31], для комплекса самария они составляют 38.0° и 46.9° для заместителей в положениях 1 и 2 циклопентадиена и 9.1° и 13.3° — для заместителя в положении 4 (два значения из-за разупорядоченности). Для обоих комплексов наблюдаются короткие контакты $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ между одной из метильных групп $\text{Me}_3\text{тасп}$ и *unco*- и *орто*-атомами углерода фенильного заместителя в положении 4 циклопентадиена (расстояния $\text{H}\cdots\text{C}$ находятся в диапазоне $2.39\text{--}2.50 \text{ \AA}$ для IV и $2.33\text{--}2.52 \text{ \AA}$ для V).

В результате данной работы были получены и структурно охарактеризованы комплексы хлоридов лантанидов с триазациклонановым лигандом. Комплексы самария и гадолиния, в отличие от комплекса тербия, имеющего меньший ионный радиус, содержат координированные к металлу молекулы ТГФ. На примере комплекса самария продемонстрирована структурная жесткость триазациклонановых комплексов в растворе ТГФ- d_8 , N-донорный лиганд в растворе остается координированным к металлу. На примере комплексов самария и гадолиния изучена возможность использования триазациклонановых комплексов лантанидов в качестве исходных соединений для получения циклопентадиенильных производных. Лигандный обмен между соединениями I и II, а также трифенилциклопентадиенилкалием приводит к получению моно(циклопентадиенильных) комплексов IV и V. Использование избытка $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ не приводит к образованию *бис*(циклопентадиенильных) комплексов. Эффективное взаимодействие $\text{Ln}-\text{Me}_3\text{тасп}$ в IV и V приводит к увеличению расстояний $\text{Ln}-\text{Cr}_{\text{центроид}}$ по сравнению с аналогичными моно(циклопентадиенильными) комплексами лантанидов без дополнительных лигандов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00312).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ortu F. // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 6. P. 6040.
2. Baisch U., Dell'Amico D.B., Calderazzo F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 5. P. 1538.
3. Rogers R.D., Voss E.J., Etzenhouser R.D. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 3. P. 333.
4. Gompa T.P., Rice N.T., Russo D.R. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 8030.
5. Petriček S., Demšar A., Golič L. // Polyhedron. 1998. V. 18. № 3–4. P. 529.
6. Li J.-S., Neumüller B., Dehnicke K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002. V. 628. № 1. P. 45.
7. Bardonov D.A., Komarov P.D., Ovchinnikova V.I. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.
8. Sadrtidinova G.I., Bardonov D.A., Lyssenko K.A. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. № 3. P. 357.
9. Mortis A., Maichle-Mössmer C., Anwender R. // Organometallics. 2023. V. 42. № 11. P. 1158.
10. Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P. et al. // Dalton Trans. 2005. V. 34. № 4. P. 635.
11. Lawrence S.C., Ward B.D., Dubberley S.R. et al. // Chem. Commun. 2003. V. 39. № 23. P. 2880.
12. Barisic D., Diether D., Maichle-Mössmer C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 35. P. 13931.
13. Bambirra S., Meetsma A., Hessen B. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. № 12. P. m2891.
14. Wedal J.C., Ziller J.W., Evans W.J. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 15. P. 4787.
15. Wedal J.C., Murillo J., Ziller J.W. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. № 15. P. 5897.
16. Hajela S., Schaefer W.P., Bercaw J.E. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 532. № 1–2. P. 45.
17. Curnock E., Levason W., Light M.E. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 17. P. 6059.
18. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer) / Eds. Edelmann, F.T., Herrmann, W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
19. Hirsch S.S., Bailey W.J. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
20. Madison S.A., Batal D.J. // United States Patent. 1994. № US5284944A.
21. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
22. Krause L., Herbst-Irmer G.M., Sheldrick D. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
23. CrysAlisPro. Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.42, 2023.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
26. Cirera J., Ruiz E., Alvarez S. // Organometallics. 2005. V. 24. № 7. P. 1556.
27. Stelfeldt D., Meyer G., Deacon G.B. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. № 8. P. 1252.
28. Evans W.J., Gummerschmeir T.S., Ziller J.W. // Appl. Organomet. Chem. 1995. V. 9. № 5–6. P. 437.
29. Bienfait A.M., Wolf B.M., Törnroos K.W. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. № 21. P. 3743.
30. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
31. Дегтярева С.С., Бардонов Д.А., Лысенко К.А. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 8. С. 504 (Degtyareva S.S., Bardonov D.A., Lyssenko K.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. № 8. P. 513).
<https://doi.org/10.1134/S107032842370063X>

Lanthanide Complexes with 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononane

S. S. Degtyareva^{a, b}, D. A. Bardonov^{a, b}, K. A. Lyssenko^{b, c, *}, M. E. Minyaev^{a, d},
I. E. Nifant'ev^{a, b, c}, and D. M. Roitershtein^{a, b, d, **}

^aTopchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bNational Research University, Higher School of Economics, Moscow, Russia

^cLomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^dZelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

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

**e-mail: roiter@yandex.ru

The reaction of 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane with samarium, gadolinium, and terbium chloride tetrahydrofuranates gives mononuclear complexes $[\text{LnCl}_3(\text{Me}_3\text{tacn})(\text{THF})_n]$ (Me_3tacn = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane; Ln = Sm (I), Gd (II), n = 1; Ln = Tb (III), n = 0). The treatment of complexes I or II with 1,2,4-triphenylcyclopentadienyl potassium affords mono(cyclopentadienyl) complexes $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LnCl}_2(\text{Me}_3\text{tacn})]$ (Cp^{Ph_3} = 1,2,4-triphenylcyclopentadienyl; Ln = Sm (IV), Gd (V)). Complexes IV and V are formed even when a twofold excess of $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{K}$ is used. The molecular structure of complexes I–V was established by X-ray diffraction analysis (CCDC nos. 2299485 (I), 2299487 (II), 2299486 (III), 2305352 (IV), 2306051 (V)).

Keywords: lanthanides, 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, cyclopentadiene, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

1. *Ortu, F.*, Chem. Rev., 2022, vol. 122, no. 6, p. 6040.
2. *Baisch, U., Dell'Amico, D.B., Calderazzo, F., et al.*, Inorg. Chim. Acta, 2004, vol. 357, no. 5, p. 1538.
3. *Rogers, R.D., Voss, E.J., and Etzenhouser, R.D.*, Inorg. Chem., 1988, vol. 27, no. 3, p. 333.
4. *Gompa, T.P., Rice, N.T., Russo, D.R., et al.*, Dalton Trans., 2019, vol. 48, no. 23, p. 8030.
5. *Petricek, S., Demsar, A., and Golic, L.*, Polyhedron, 1998, vol. 18, nos. 3–4, p. 529.
6. *Li, J.-S., Neumuller, B., and Dehnicke, K.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 2002, vol. 628, no. 1, p. 45.
7. *Bardonov, D.A., Komarov, P.D., Ovchinnikova, V.I., et al.*, Organometallics, 2021, vol. 40, no. 9, p. 1235.
8. *Sadrtidinova, G.I., Bardonov, D.A., Lyssenko, K.A., et al.*, Mendeleev Commun., 2023, vol. 33, no. 3, p. 357.
9. *Mortis, A., Maichle-Mossmer, C., and Anwander, R.*, Organometallics, 2023, vol. 42, no. 11, p. 1158.
10. *Bigmore, H.R., Lawrence, S.C., Mountford, P., et al.*, Dalton Trans., 2005, vol. 34, no. 4, p. 635.
11. *Lawrence, S.C., Ward, B.D., Dubberley, S.R., et al.*, Chem. Commun., 2003, vol. 39, no. 23, p. 2880.
12. *Barisic, D., Diether, D., Maichle-Mossmer, C., et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2019, vol. 141, no. 35, p. 13931.
13. *Bambirra, S., Meetsma, A., and Hessen, B.*, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2007, vol. 63, no. 12, p. m2891.
14. *Wedal, J.C., Ziller, J.W., and Evans, W.J.*, Dalton Trans., 2023, vol. 52, no. 15, p. 4787.
15. *Wedal, J.C., Murillo, J., Ziller, J.W., et al.*, Inorg. Chem., 2023, vol. 62, no. 15, p. 5897.
16. *Hajela, S., Schaefer, W.P., and Bercaw, J.E.*, J. Organomet. Chem., 1997, vol. 532, nos 1–2, p. 45.
17. *Curnock, E., Levason, W., Light, M.E., et al.*, Dalton Trans., 2018, vol. 47, no. 17, p. 6059.
18. *Edelmann, F.T. and Poremba, P.*, Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer), *Edelmann, F.T. and Herrmann, W.A.*, Eds., Stuttgart, 1997, p. 34.
19. *Hirsch, S.S. and Bailey, W.J.*, Org. Chem., 1978, vol. 43, no. 21, p. 4090.
20. *Madison, S.A. and Batal, D.J.*, US Patent 5284944A, 1994.
21. APEX-III, Madison: Bruker AXS Inc., 2019.
22. *Krause, L., Herbst-Irmer, G.M., Sheldrick, D., et al.*, J. Appl. Crystallogr., 2015, vol. 48, p. 3.
23. CrysAlisPro. Rigaku Oxford Diffraction, Version 1.171.42, 2023.
24. *Sheldrick, G.M.*, Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv., 2015, vol. 71, p. 3.
25. *Sheldrick, G.M.*, Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem., 2015, vol. 71, p. 3.
26. *Cirera, J., Ruiz, E., and Alvarez, S.*, Organometallics, 2005, vol. 24, no. 7, p. 1556.
27. *Stellfeldt, D., Meyer, G., and Deacon, G.B.*, Z. Anorg. Allg. Chem., 1999, vol. 625, no. 8, p. 1252.
28. *Evans, W.J., Gummerschmeir, T.S., and Ziller, J.W.*, Appl. Organomet. Chem., 1995, vol. 9, nos 5–6, p. 437.
29. *Bienfait, A.M., Wolf, B.M., Tornroos, K.W., et al.*, Organometallics, 2016, vol. 35, no. 21, p. 3743.
30. *Roitershtein, D.M., Puntus, L.N., Vinogradov, A.A., et al.*, Inorg. Chem., 2018, vol. 57, no. 16, p. 10199.
31. *Degtyareva, S.S., Bardonov, D.A., Lysenko, K.A., et al.*, Russ. J. Coord. Chem., 2023, vol. 49, no. 8, p. 513. <https://doi.org/10.1134/S107032842370063X>