

Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла – макроциклический полиэфир

В.К.Бельский, Б.М.Булычев

Государственный научный центр Российской Федерации

«Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова»

103064 Москва, ул. Обуха, 10, факс (095)975–2450

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–3181

Рассмотрено свыше 200 кристаллических и молекулярных структур комплексов галогенидов металлов с кислородсодержащими краун-эфирами. Выделены основные типы комплексов. Обсуждены особенности формирования комплексов и координационных фрагментов.

Библиография — 143 ссылки.

Оглавление

I. Введение	136
II. Системы с галогенидами элементов второго периода	136
III. Системы с галогенидами элементов третьего периода	137
IV. Системы с галогенидами элементов четвертого периода	139
V. Системы с галогенидами элементов пятого периода	144
VI. Системы с галогенидами элементов шестого периода	146
VII. Системы с галогенидами актиноидов	149
VIII. Заключение	150

I. Введение

Структурные аспекты химии комплексов макроциклических полиэфиров с солями металлов рассмотрены в нескольких обзорах и монографиях (см., например,^{1–3}). Наиболее полно такие сведения суммированы в монографии², содержащей библиографические ссылки вплоть до 1989 г. За прошедшие годы в научной литературе появилось большое число публикаций по структурным исследованиям краун-соединений, в которых помимо солей щелочных и щелочноземельных металлов (основной массив структурных данных за все годы изучения соединений этого типа) рассматривалось также строение краун-соединений с галогенидами металлов, полученных из органических сред, в том числе и не содержащих молекул воды. Результаты изучения строения этих соединений в целом подтверждают существование нескольких структурных типов комплексов краун-соединений, предложенных сначала в работе⁴ и позднее в статье⁵. Прежде всего выделены комплексы с внутри- и внеполостной координацией в

которых все атомы кислорода краун-эфира (КЭ) координируют атом металла (тип А), затем комплексы, в которых лишь часть атомов кислорода входит в координационную сферу атома металла (тип В); следующие — комплексы с внеполостным расположением атома металла, не связанного непосредственно с атомами кислорода КЭ (тип С). И, наконец, известны комплексы «полусэндвичевого» типа со значительным выходом атома металла из средней плоскости атомов кислорода КЭ (тип D).

Основу классификации структур краун-соединений, предложенной в работах^{2,3}, составляют собственно КЭ. Это было вполне оправдано, так как структурно охарактеризованных краун-соединений к тому времени было немного. В настоящее время использование подобной классификации представляется затруднительным. В данном обзоре особенности строения и составы краун-соединений металлов рассматриваются в порядке возрастания их атомных номеров. При этом из обсуждения намеренно исключены комплексы КЭ с галогенидами натрия и наиболее тяжелых щелочных металлов, строение которых достаточно тривиально и многократно описано.

II. Системы с галогенидами элементов второго периода

1. Галогениды лития

При взаимодействии безводного хлорида лития с 12-краун-4 (12C4) образуется молекулярный комплекс состава $[(LiCl) \cdot (12C4)]$ (1).⁶ Атом лития координирован атомом хлора ($Li-Cl = 2.290 \text{ \AA}$) и четырьмя атомами кислорода

В.К.Бельский. Доктор химических наук, профессор, заведующий рентгеновской лабораторией ГНЦ РФ НИФХИ.
Телефон: (095)916–3146.

Б.М.Булычев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией энергоемких и каталитически активных веществ кафедры химии и физики высоких давлений МГУ.
Телефон: (095)939–3691.

Область научных интересов авторов: координационная и металлоорганическая химия, химия высоких давлений.

Дата поступления 22 мая 1998 г.

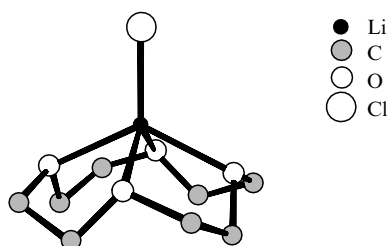


Рис. 1. Структура комплекса 1.

(Li—O = 2.128 Å) и выходит из среднеквадратичной плоскости последних на 0.929 Å (рис. 1).

Продуктом реакции дигидрата LiCl·2H₂O с 18-краун-6 (18C6) в сухом диэтиловом эфире⁷ является молекулярный биядерный комплекс состава [(H₂O)₂·(LiCl)₂·(18C6)] (2). Таким образом, молекула КЭ с большой внутренней полостью является «хозяином» сразу для двух атомов лития, каждый из которых координирован по мотиву сильно искаженного тетраэдра двумя атомами кислорода полиэфира, атомом кислорода молекулы воды и атомом хлора. При такой координации образуются малые пятичленные циклы с расстояниями Li—O_{cr} = 1.980 и 2.065 Å, Li—O_w = 1.865 Å, Li—Cl = 2.277 Å (рис. 2). Пятичленные металлоциклы в 2 имеют конформацию конверта.

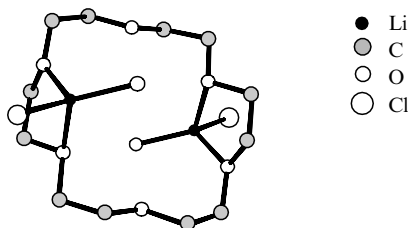


Рис. 2. Структура комплекса 2.

Проведение этой же реакции в обычном неабсолютно-растворителе⁸ дает иной, столь же уникальный по строению, но ионный комплекс состава {[Li]₂·(H₂O)₄·(18C6)]²⁺ + 2X[−]}, где X = Cl (3), Br (4). В этих соединениях «гостями» также являются два атома лития, но расположены они уже асимметрично относительно центра молекулы КЭ. Оба катиона имеют тригонально-бипирамидальное окружение (рис. 3), причем один из них координирован тремя атомами кислорода молекулы эфира и двумя атомами кислорода молекулы воды, другой, наоборот — двумя атомами кислорода молекулы эфира и тремя атомами кислорода молекул воды. Бипирамиды объединены за счет общего ребра, образованного мостиковыми атомами кислорода. Длины связей Li—O_{cr} изменяются от 1.88 до 2.12 Å, а Li—O_w — от 1.90 до 2.00 Å. В структуре реализуется сложная трехмерная сетка межмолекулярных водородных связей OH...O и OH...X.

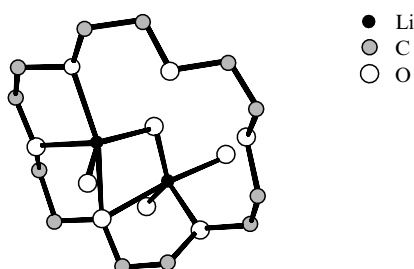


Рис. 3. Структура катиона в комплексе 3.

2. Хлорид бериллия

Структурно изучен лишь один комплекс BeCl₂ с краун-эфирами — [(BeCl₂)·(15C5)] (5), полученный в реакции безводного хлорида бериллия с полиэфиром в абсолютном диэтиловом эфире.⁹ Атом бериллия сохраняет типичную для него тетраэдрическую координацию, созданную двумя атомами кислорода молекулы краун-эфира (Be—O_{cr} = 1.64 и 1.73 Å) и двумя атомами хлора (Be—Cl = 1.88 и 2.0 Å) (рис. 4). Таким образом, этот комплекс является типичным представителем соединений типа В. Валентные углы в тетраэдре O₂BeCl₂ изменяются от 90 до 118°, что связано со стерическими затруднениями, вызванными координацией двух близко расположенных атомов кислорода полиэфира.

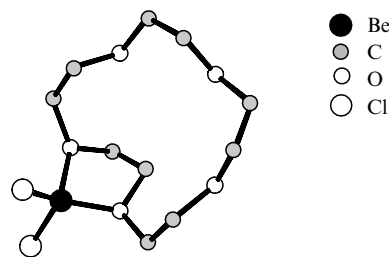


Рис. 4. Структура комплекса 5.

3. Трифторид бора

К настоящему времени известны два комплекса BF₃ с 18C6, полученные в реакции эфирата трифторида бора с полиэфиром. В работе¹⁰ описан комплекс состава {[BF₃]·(H₂O)] + (18C6)} (6), сольватированный толуолом. При отношении BF₃:КЭ = 2:1 образуется {2[BF₃]·(H₂O)] + (18C6) + (H₂O)₂} (7).¹¹ Оба соединения — комплексы типа С: взаимодействие тетраэдрических борсодержащих фрагментов с КЭ осуществляется за счет водородных связей между координированными молекулами воды и атомами кислорода молекулы краун-эфира. В структуре 6 во взаимодействии «гость-хозяин» участвуют только два атома кислорода молекулы эфира, в структуре 7 — все шесть.

Реакция комплекса BF₃·Et₂O с дициклогексил-18-краун-6 (DCHex18C6) в присутствии влаги воздуха¹¹ приводит к продукту состава {[BF₃]·(H₂O)₂] + (DCHex18C6)} с межфрагментными Н-связями, аналогичными таковым в структуре 7.

III. Системы с галогенидами элементов третьего периода

1. Хлориды магния

В соединении {[Mg]·(H₂O)₆]²⁺ + (12C4) + 2Cl[−]} (8) (рис. 5), образующемся при взаимодействии MgCl₂·6H₂O с 12C4, атом металла не участвует в прямых связях с атомами

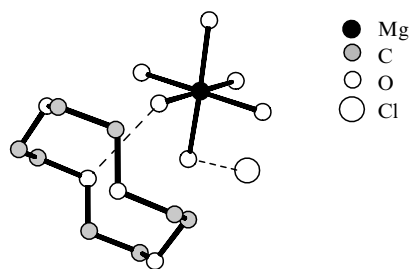


Рис. 5. Структура комплекса 8.

кислорода КЭ,¹² поэтому комплекс следует отнести к типу С. Октаэдры $[(Mg) \cdot (H_2O)_6]$, молекулы КЭ и ионы хлора объединяются в структуре **8** сложной системой водородных связей $OH \cdots O$ и $OH \cdots Cl$. Расстояния $Mg-O_w$ в катионе изменяются от 2.052 до 2.082 Å.

При взаимодействии слабо гидратированного хлорида магния с 15C5 в ацетонитриле или хлороформе получаются однотипные соединения состава $\{[(H_2O) \cdot (MgCl) \cdot (15C5)]^+ + Cl^-\} \cdot (L)$, где $L = CH_3CN$ (**9**), $CHCl_3$ (**10**). Атом магния расположен внутри полости молекулы КЭ (комплекс типа А) и координирован по мотиву пентагональной бипирамиды.¹³ В экваториальной плоскости полиэдра находятся пять атомов кислорода краун-эфира ($Mg-O_{cr} = 2.11-2.23$ Å), в аксиальных позициях — молекулы воды ($Mg-O_w = 2.05$ и 2.06 Å) и атомы хлора ($Mg-Cl = 2.42$ и 2.44 Å) (рис. 6). Координированная молекула воды образует межмолекулярные водородные связи с ионами хлора ($OH \cdots Cl^- = 3.10-3.11$ Å).

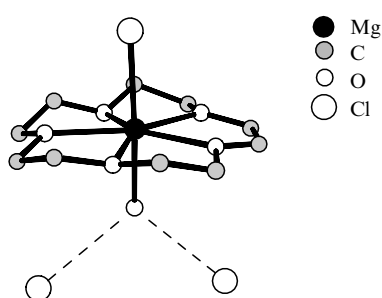


Рис. 6. Структура комплекса **9**.

При полной гидратации описанных выше комплексов, которая достигается при их хранении в атмосфере со 100%-ной влажностью,¹⁴ аксиальный атом хлора замещается на вторую молекулу воды и состав комплекса отвечает формуле $\{[(Mg) \cdot (H_2O)_2 \cdot (15C5)]^{2+} + 2Cl^- + (H_2O)\}$ (**11**). Расстояния $Mg-O_{cr}$ изменяются в пределах от 2.086 до 2.225 Å, $Mg-O_w = 2.045$ Å. В этом кристалле реализуется более сложная по сравнению с **9** и **10** система водородных связей $O_wH \cdots O_w$ и $OH \cdots Cl$.

Реакция безводного хлорида магния с 18C6 в абсолютном тетрагидрофуране¹⁵ протекает с образованием молекулярного комплекса $[(MgCl_2) \cdot (18C6)]$ (**12**) (рис. 7). Атом магния имеет координационный многогранник в виде пентагональной бипирамиды и к.ч. 7, совершенно нетипичное для этого металла. Расстояния $Mg-O$ в **12** изменяются в пределах от 2.220 до 2.331 Å. Необычной является и конформация молекулы КЭ, возникающая из-за координации к металлу лишь пяти из шести атомов кислорода. Аналогичную координацию атом магния приобретает и в комплексе $\{[(MgCl_2) \cdot (18C6)] \cdot (HCl)_2\}$ (**13**) (рис. 8),¹⁶ который получен в реакции

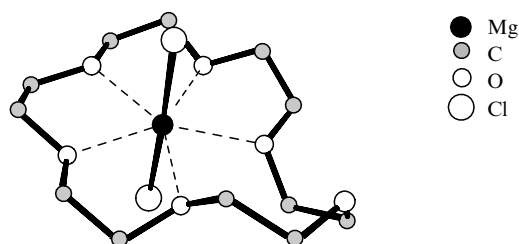


Рис. 7. Структура комплекса **12**.

$MgCl_2$ с клатратом состава $\{[(H_3O) \cdot (18C6)]^+ + [HCl_2]^- \}$. Авторы работы¹⁶ трактуют эту структуру как чисто ионную $\{[(Mg) \cdot (18C6)]^{2+} + 2[HCl_2]^- \}$. Однако расстояния $Mg-Cl$ в **13** (2.428 и 2.454 Å) и в **12** (2.429 Å) близки к сумме ковалентных радиусов обоих элементов, и, с нашей точки зрения, оба соединения целесообразнее описывать как молекулярные.

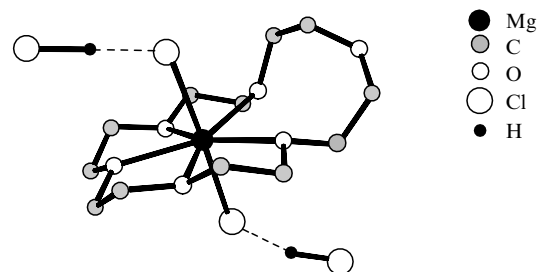


Рис. 8. Структура комплекса **13**.

2. Хлорид алюминия

Комплекс состава $\{[(AlCl_2) \cdot (15C5)]^+ + [AlCl_4]^- \}$ (**14**) является продуктом реакции безводного $AlCl_3$ с 15C5 в абсолютном эфире.¹⁷ Координационное число атома алюминия в катионе равно 7, координационный многогранник — пентагональная бипирамида с атомами кислорода краун-эфира в экваториальной плоскости и атомами хлора — в аксиальных позициях. Данный тип многогранника и найденное координационное число не характерны для соединений алюминия. Расстояния $Al-O$ изменяются от 2.081 до 2.142 Å, а $Al-Cl$ равны 2.188 и 2.210 Å. Молекула краун-эфира в **14** располагается на плоскости зеркального отражения со статистической разупорядоченностью (рис. 9). Аналогично построен и комплекс $AlEtCl_2$ с бензо-15-краун-5 (**15**).¹⁸

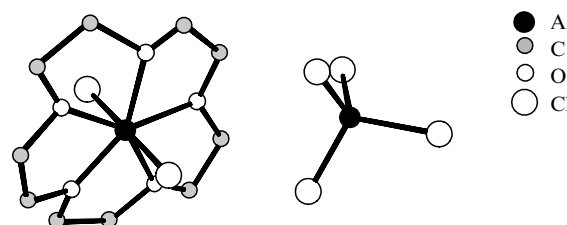


Рис. 9. Структура комплекса **14**.

При полной гидратации комплекса **14** получается соединение состава $\{[(Al) \cdot (H_2O)_6]^{3+} + (15C5) + 3Cl^- + (H_2O)_4\}$ (**16**),⁷ в котором металл уже не координирован атомами кислорода краун-эфира, а отдельные фрагменты структуры объединены сложной сеткой водородных связей $OH \cdots O$ и $OH \cdots Cl$.

3. Тетрафторид кремния

Единственный известный к настоящему времени кремний-содержащий комплекс с КЭ — продукт реакции SiF_4 с 18C6.¹⁹ Соединение имеет состав $\{[(SiF_4) \cdot (H_2O)_2] + (18C6) + (H_2O)_2\}$ (**17**) и относится к комплексам типа С. Атом кремния находится в октаэдрическом окружении, а связь между изолированными фрагментами структуры осуществляется за счет межмолекулярных водородных связей $OH \cdots O$ с участием молекул воды и КЭ.

IV. Системы с галогенидами элементов четвертого периода

1. Хлорид кальция

Взаимодействие краун-эфира 12C4 с раствором хлорида кальция в воде приводит к образованию соединения состава $\{[(Ca) \cdot (12C4) \cdot (H_2O)_4]^{2+} + 2Cl^- + (H_2O)_2\}$ (**18**).²⁰ Атом кальция расположен над средней плоскостью макроцикла и координирован всеми четырьмя атомами кислорода КЭ и четырьмя молекулами воды (рис. 10). Расстояния Ca—O изменяются от 2.380 до 2.540 Å. В структуре реализуется сложная система межмолекулярных водородных связей OH...O и OH...Cl с участием всех молекул воды.

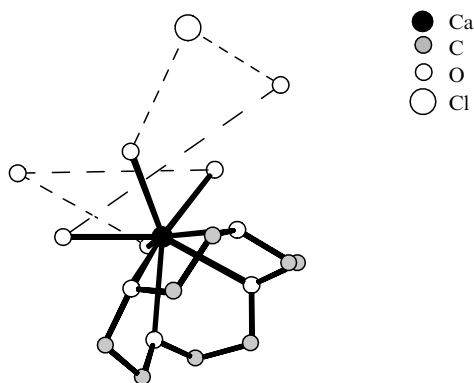
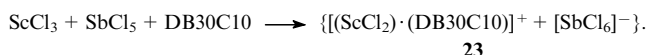
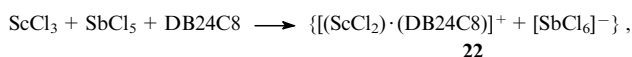
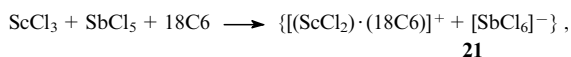
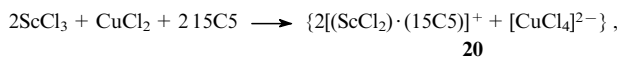


Рис. 10. Структура комплекса **18**.

В реакции плавленого $CaCl_2$ с 18C6 в ацетоне получен⁷ комплекс состава $\{[(Ca) \cdot (18C6) \cdot (H_2O)_2]^{2+} + 2Cl^- + (H_2O)_2\}$ (**19**), являющийся типичным представителем краун-соединений типа А. Атом кальция находится точно в центре полости молекулы КЭ (Ca—O_{cr} = 2.555–2.604 Å) и дополнительно координирован двумя молекулами воды (Ca...O_w = 2.29 Å), находящимися над и под средней плоскостью макроцикла.

2. Хлорид скандия

В литературе отсутствуют сведения о гомометаллических комплексах галогенидов скандия с молекулами КЭ. В работах^{21–23} исследовано строение гетерометаллических галогенидов, полученных в реакциях



В соединениях **20–23** атом скандия располагается в центре полости молекулы КЭ и имеет бипирамидальную координацию. Расстояния Sc—O изменяются от 2.09 до 2.30 Å.

3. Хлориды титана

Состав и строение комплексов $TiCl_4$ с различными КЭ отражают общую тенденцию взаимодействия галогенидов металлов в высших степенях окисления с полиэфирами, связанную с деструкцией последних и образованием различных активных кислородсодержащих фрагментов.

Известен лишь один комплекс $TiCl_4$ с 12C4, образующийся при взаимодействии в ацетонитриле смеси $TiCl_4$ и $SbCl_5$ (см.²⁴). Возникающий при этом промежуточный комплекс состава $\{[(TiCl_3) \cdot (CH_3CN)_3]^+ + [SbCl_6]^{-}\}$ после обработки 12C4 в хлористом метиле дает соединение состава $\{[(TiCl)(\mu_2-O) \cdot (12C4)]_2^+ + [SbCl_6]^{-} + (CH_2Cl_2)\}$ (**24**). Мостиковые атомы кислорода в этой структуре, вероятно, появились благодаря деструкции части молекул КЭ. Строение Ti-содержащего фрагмента представлено на рис. 11. Расстояния Ti—O_μ, равные 1.81 и 1.82 Å, — средние между величинами двойной связи в титанилхлориде и координационной связи; расстояния Ti—O_{cr} изменяются от 2.12 до 2.38 Å, т.е. неэквивалентны; координационное число атома Ti равно 7, координационный многогранник — искаженная пентагональная бипирамида с атомами кислорода и хлора в апикальных позициях.

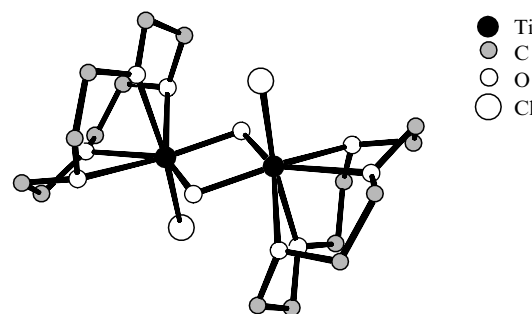


Рис. 11. Строение фрагмента $[(TiCl)(\mu_2-O) \cdot (12C4)]_2^+$ в комплексе **24**.

Аналогичный процесс деструкции КЭ с промежуточным образованием титанилхлорида, по-видимому, происходит и при взаимодействии $TiCl_4$ с 15C5 в ацетонитриле.²⁵ Образующийся при этом комплекс имеет состав $[(TiCl) \cdot (15C5) \cdot (\mu_2-O)(TiCl_3)]$ (**25**) (рис. 12). В отличие от предыдущего соединения расстояния Ti—O_μ существенно не эквивалентны (1.691 и 2.014 Å), что свидетельствует в пользу преимущественного образования двойной связи Ti(1)—O и координационного взаимодействия Ti(2)—O за счет неподеленной пары электронов мостикового атома кислорода. Расстояния Ti—O_{cr} изменяются от 2.073 до 2.140 Å. Координационный многогранник атома Ti(1) — пентагональная бипирамида, атома Ti(2) — обычный октаэдр.

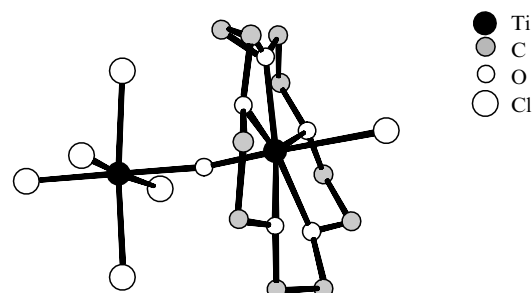


Рис. 12. Структура комплекса **25**.

В работе²⁵ показано, что деструкция КЭ подавляется при введении в зону реакции галогенидов металлов, способных к легкой ионизации связи M—X, но не склонных к аутокомплексобразованию. Так, взаимодействие $TiCl_4$ с 15C5 в присутствии $MgCl_2$ в ацетонитриле приводит практически к количественному выходу комплекса $\{[(Mg) \cdot (CH_3CN)_2 \cdot (15C5)]^{2+} + [TiCl_6]^{2-}\}$ (**26**), в котором, как и в **9–11**, атом магния имеет пентагонально-бипирамидальное окружение.

Анион имеет обычное октаэдрическое строение с расстояниями Ti—Cl, изменяющимися от 2.324 до 2.354 Å. При взаимодействии TiCl₃ и AlCl₃ с 15C5 в тетрагидрофуране²⁵ наблюдается образование комплекса состава $\{[(TiCl_2) \cdot (15C5)]^+ + [AlCl_4]^- \}$ (27), в котором атом титана находится в центре полости молекулы КЭ, расстояния Ti—O = 2.12–2.20 и Ti—Cl = 2.38 Å. Строение аниона аналогично строению аниона в комплексе 14.

По опубликованным данным взаимодействие TiCl₄ с 18C6 не приводит к деструкции КЭ. Так, в статье²⁶ описан комплекс четко выраженного типа В состава $[(TiCl_4) \cdot (18C6)]$ (28). Полиэдр у атома титана в этом соединении — октаэдр, построенный из четырех атомов хлора и двух атомов кислорода молекулы КЭ (Ti—O = 2.125 и 2.145 Å), молекула КЭ при этом сильно искажена (рис. 13). В реакции TiCl₄ с 18C6 в этиловом спирте²⁷ образуется сложный комплекс типа С состава $[(TiCl_3) \cdot (OC_2H_5) \cdot (C_2H_5OH)_2 \cdot (18C6)_2]$ (29). Атом титана имеет октаэдрическое окружение (рис. 14) из трех атомов хлора (Ti—Cl = 2.337–2.387 Å), атома кислорода этоксигруппы (Ti—O = 1.726 Å) и двух координационно связанных молекул этанола (Ti—O = 2.030 и 2.033 Å). Последние взаимодействуют с молекулами макроциклов за счет водородных связей OH...O, длины которых 2.63 и 2.64 Å.

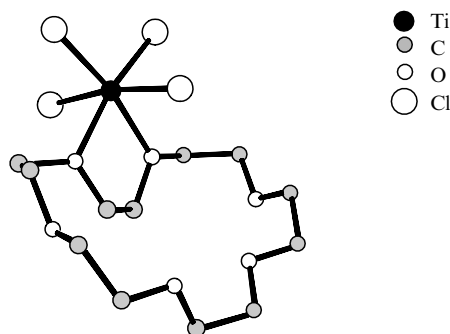


Рис. 13. Структура комплекса 28.

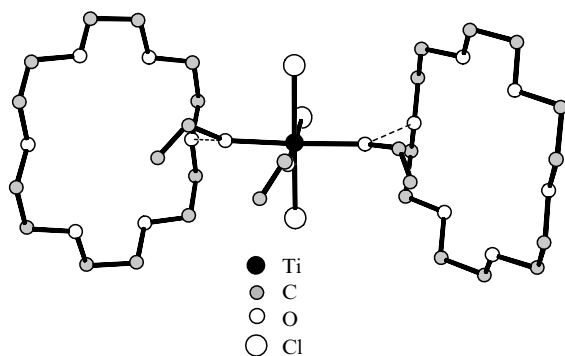


Рис. 14. Структура комплекса 29.

4. Хлориды ванадия

Реакция VCl₄ с 15C5 в ацетонитриле в присутствии воды протекает с диспропорционированием галогенида и образованием комплекса состава $\{[(V^{III}Cl_2) \cdot (15C5)]^+ + [V^{VO}Cl_4]^- \}$ (30).²⁸ В катионе атом ванадия имеет пентагонально-бипирамидальную координацию с пятью атомами кислорода макроцикла (V—O = 2.08–2.11 Å) и двумя апикальными атомами хлора (V—Cl = 2.34, 2.35 Å). В анионе атом ванадия окружен по мотиву тетрагональной пирамиды четырьмя атомами хлора (V—Cl = 2.23–2.26 Å) и атомом кислорода (V—O = 1.548 Å).

Известна также структура комплекса, полученного при взаимодействии VOCl₂ с 18C6 в водном растворе этанола.^{29,30} Это комплекс типа С, его состав описывается формулой $\{[(VOCl_2) \cdot (H_2O)_2] + [(18C6) \cdot (H_2O)]\}$ (31). Атом ванадия имеет слегка искаженную координацию тетрагональной пирамиды (V—O = 1.573, V—O_w = 1.964 и 2.024, V—Cl = 2.215 и 2.362 Å). Оба фрагмента структуры объединяются межмолекулярными водородными связями OH...O с участием молекул воды и КЭ.

5. Трихлорид хрома

К настоящему времени известна лишь одна структура хром-содержащего комплекса состава $[(CrCl_3) \cdot (H_2O) \cdot (15C5)]$ (32), образующегося при взаимодействии CrCl₃ с 15C5 в водном ацетонитриле (рис. 15).³¹ Атом хрома в мономолекулярном комплексе типа В координирован по октаэдрическому мотиву тремя атомами хлора, атомом кислорода молекулы воды и двумя (из пяти) атомами кислорода молекулы КЭ (Cr—O_{cr} = 2.05–2.10 Å).

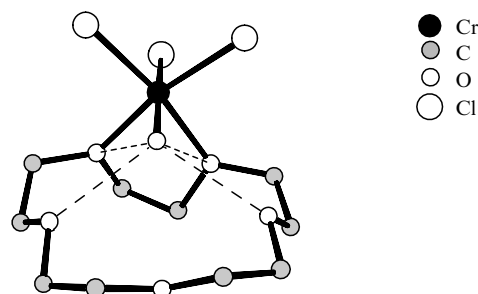


Рис. 15. Структура комплекса 32.

6. Галогениды марганца

При взаимодействии бис(трибромид) марганца с 12C4 образуется комплекс сэндвичевого типа $\{[(Mn) \cdot (12C4)_2]^{2+} + 2Br_3^-\}$ (33) (рис. 16).³² Расстояния Mn—O изменяются от 2.241 до 2.369 Å.

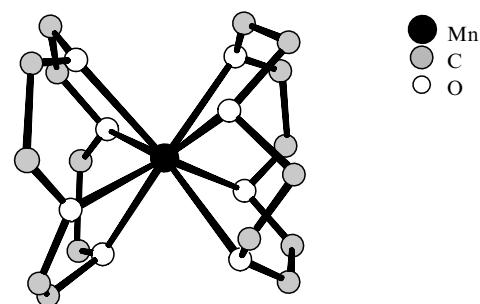
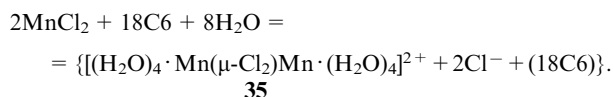


Рис. 16. Строение катиона $[(Mn) \cdot (12C4)_2]^{2+}$ в комплексе 33.

Одним из продуктов взаимодействия MnCl₂ с 18C6 в тетрагидрофуране является соединение состава $\{2[(H_3O) \cdot (18C6)]^+ + [MnCl_4]^{2-} \}$ (34), образование которого можно объяснить только протеканием в растворе реакции частичного гидролиза или использованием реагентов, содержащих воду.³³ Ион оксония в 34 находится в центре полости молекулы КЭ; в практически правильной тетраэдрической анионе расстояния Mn—Cl составляют 2.35–2.37 Å. Интересно, что в аналогичной реакции, проведенной в присутствии избытка воды, продукты гидролиза не фиксируются, происходит полная ионизация соли и гидратация катиона.^{34,35} При этом

строение Mn-содержащего фрагмента усложняется, а молекула КЭ остается во второй координационной сфере.



Отдельные фрагменты структуры **35** (рис. 17) связаны сложной системой водородных связей $\text{OH} \cdots \text{O}$ и $\text{OH} \cdots \text{Cl}$.

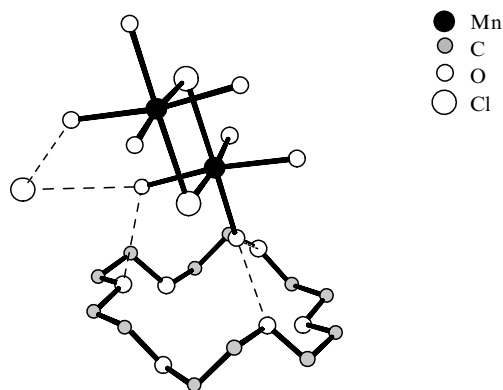


Рис. 17. Структура катиона $[(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Mn}(\mu\text{-Cl}_2)\text{Mn} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ в комплексе **35**.

7. Галогениды железа

Продуктом взаимодействия FeBr_2 с **15C5** в сухом хлористом метиле является комплекс типа А состава $\{[(\text{FeBr}_2) \cdot (\text{15C5})] + (\text{CH}_2\text{Cl}_2)\}$ (**36**) с пентагонально-бипирамидальным окружением атома железа. Расстояния $\text{Fe}-\text{O} = 2.18-2.26 \text{ \AA}$ в экваториальной плоскости и $\text{Fe}-\text{Br} = 2.623-2.628 \text{ \AA}$ в апикальных позициях.³⁶

Реакция FeCl_3 с **15C5** в сухом тетрагидрофуране протекает аналогично реакции хлористого алюминия с этим КЭ (см. получение **14**). Процесс заканчивается образованием ионного комплекса состава $\{[(\text{FeCl}_2) \cdot (\text{15C5})]^+ + [\text{FeCl}_4]^- \}$ (**37**).³⁷ В катионе расстояния $\text{Fe}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.112 до 2.192 $\text{\AA}$.

Взаимодействие FeCl_3 или FeBr_3 с **18C6** в обычном тетрагидрофуране, содержащем воду, напоминает рассмотренную выше реакцию MnCl_2 с **18C6**, т.е. протекает как реакция гидролиза и приводит к образованию комплексов типа С состава $\{[\text{FeX}_4]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{18C6})]^+ \}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**38**), Br (**39**)), в которых роль «гостя» играет ион оксония; катионы имеют строение уплощенных тетраэдров.^{38,39} Аналогичная реакция, проведенная в смеси сухих тетрагидрофурана и диэтилового эфира дает необычный сэндвичевый комплекс типа В состава $\{[(\text{FeCl}) \cdot (\text{18C6})_2]^{2+} + 2[\text{FeCl}_4]^- \}$ (**40**) (рис. 18).⁴⁰ В кристалле этого комплекса присутствуют дикатионы $[(\text{FeCl}) \cdot (\text{18C6})_2]^{2+}$ с пентакоорди-

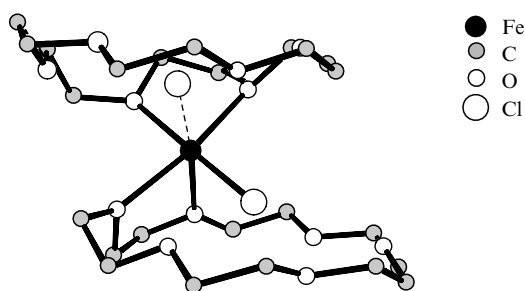


Рис. 18. Структура катиона $[(\text{FeCl}) \cdot (\text{18C6})_2]^{2+}$ в комплексе **40**.

нированным атомом железа в двух равновероятных ориентациях. В его структуре атом железа в катионе окружен по мотиву искаженного октаэдра двумя атомами хлора (позиции статистически разупорядочены (50%)) и четырьмя из шести атомами кислорода КЭ (расстояния $\text{Fe}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.156 до 2.209 $\text{\AA}$); анион имеет строение уплощенного тетраэдра.

Интересное строение у продукта реакции эквимольярной смеси FeCl_2 и FeCl_3 с **18C6** в тетрагидрофуране.⁴¹ В комплексе типа В атомы Fe^{II} образуют комплексный катион $\{2[(\text{Fe}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \cdot (\text{18C6})](\mu^2\text{-Cl}_2)\}^{2+}$ (**41**) (рис. 19). Координационный полиэдр атомов металла — октаэдр. В экваториальной плоскости октаэдра находятся два атома хлора ($\text{Fe}-\text{Cl} = 2.43-2.47 \text{ \AA}$) и два атома кислорода КЭ ($\text{Fe}-\text{O}_{\text{cr}} = 2.14-2.18 \text{ \AA}$), в апикальных позициях атом кислорода молекулы воды (2.06 $\text{\AA}$) и молекулы тетрагидрофурана (2.13 $\text{\AA}$). Атомы Fe^{III} образуют тетраэдрические анионы $[\text{FeCl}_4]^-$.

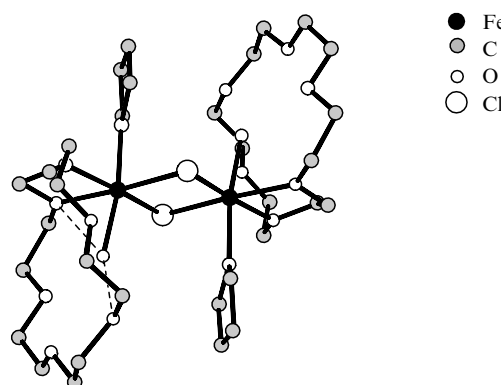


Рис. 19. Структура катиона $\{2[(\text{Fe}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \cdot (\text{18C6})](\mu^2\text{-Cl}_2)\}^{2+}$ в комплексе **41**.

8. Хлориды кобальта

В серии работ⁴²⁻⁴⁷ исследовано взаимодействие CoCl_2 с **15C5**. В реакциях, проведенных в ацетонитриле, всегда образовывались внутривольностные катионы $\{[(\text{Co}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot (\text{15C5})]^{2+} + 2\text{Cl}^- \}$, но в зависимости от концентрации CoCl_2 состав аниона комплекса изменялся от $[(\text{CoCl}_3) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]^-$ (**42**) и $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (**43**) (моноядерные тетраэдрические) до $[\text{Co}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (**44**) (бидерный мостиковый). Присутствие в органических растворителях воды приводит только к гидратации комплекса, но не гидролизу соли. При этом наблюдается замещение молекул ацетонитрила в апикальных позициях пентагональной бипирамиды координационного многогранника атома кобальта на молекулы воды при сохранении типа структуры катиона $\{[(\text{Co}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{15C5})]^{2+} + 2\text{Cl}^- \}$ (см.⁴⁴). В качестве анионов в этом случае выступают только свободные ионы Cl^- (**45**) или тетраэдрические анионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (**46**). Координационный многогранник атома кобальта во всех рассматриваемых структурах — пентагональная бипирамида. Расстояния $\text{Co}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.07 до 2.40 $\text{\AA}$.

Комплекс типа А состава $\{[(\text{Co}) \cdot (\text{EtOH})_2 \cdot (\text{15C5})]^{2+} + 2[\text{CoCl}_4]^{2-} \}$ (**47**) образуется в реакции безводного CoCl_2 с **15C5** в этаноле.⁴⁵ Расстояния $\text{Co}-\text{O}_{\text{Et}}$ изменяются от 2.11 до 2.13 $\text{\AA}$.

При взаимодействии CoCl_2 с **15C5** в присутствии эквимольного количества MgCl_2 в ацетонитриле получается внутривольностной комплекс магния с КЭ состава $\{[(\text{Mg}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot (\text{15C5})]^{2+} + [\text{CoCl}_4]^{2-} + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (**48**).⁴² Одним из продуктов гидратации этого соединения является гомометаллический комплекс состава $\{[(\text{Co}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{15C5})]^{2+} + 2\text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_{2,5}\}$ (**49**) с обычной пентагонально-бипирамидальной координацией атома кобальта и системой

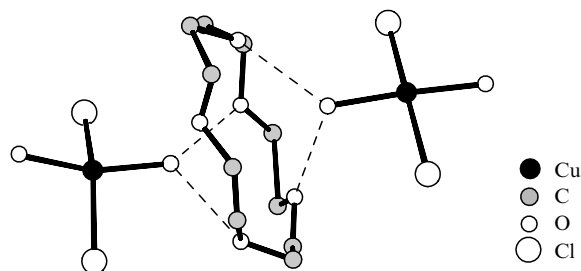
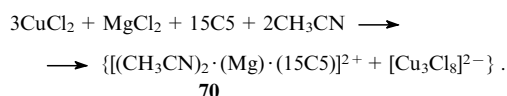
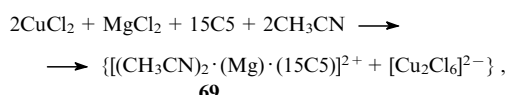
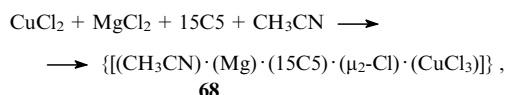


Рис. 23. Структура комплекса 65.

·(H₂O)₂·(CH₃OH)] + (15C5)} (66) с квадратно-пирамидальной координацией атома меди.⁵⁸ В структуре комплекса реализуются межмолекулярные водородные связи OH...O с участием молекул воды, метанола и КЭ. В результате реакции CuBr₂ с 15C5 получается комплекс состава {[(H₂O)₂·(CuBr₂)] + (15C5)} (67). Координационный многогранник у атома меди — сильно уплощенный тетраэдр.⁵⁹

В работе⁶⁰ описаны структуры целого ряда продуктов, получающихся в реакциях CuCl₂ и MgCl₂ с 15C5 в ацетонитриле при разных соотношениях и концентрациях реагентов.



Структура 68 построена из мономолекулярных фрагментов (рис. 24), две другие структуры являются ионными. Во всех трех соединениях атом магния располагается в центре полости молекулы КЭ с пентагонально-бипирамидальной координацией. В соединении 70 цепочный анион аналогичен найденному в структуре 63. Продуктами гидратации парами воды соединений 68–70 являются комплексы состава {[(H₂O)₂·(Mg)·(15C5)]²⁺ + [CuCl₄]²⁻} (71) и {[Cu₃Cl₈·(H₂O)₂]²⁻ + [(Mg)·(H₂O)₆]²⁺ + (15C5)₂} (72). Строение катиона 71 аналогично строению катиона 11. Катион 72 имеет октаэдрическую координацию, в анионе центральный атом меди окружен по октаэдру двумя атомами кислорода воды и четырьмя атомами хлора, а концевые атомы меди имеют тетраэдрическое окружение. Взаимодействие между фрагментами определяется водородными связями OH_w...O_{cr} и OH_w...Cl.

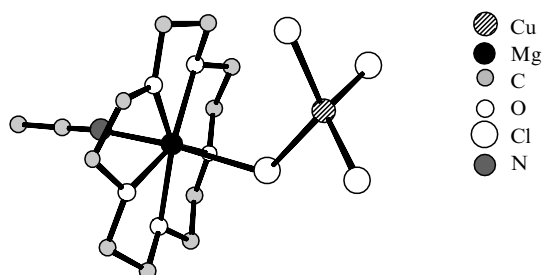
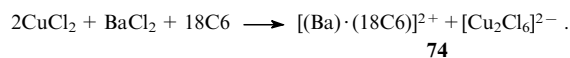
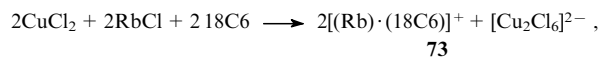


Рис. 24. Структура комплекса 68.

В работе⁶¹ показано, что при взаимодействии хлорида меди с 18C6 в присутствии галогенидов щелочных или

щелочноземельных металлов образуются комплексы, в которых последние координированы молекулам КЭ, а атомы меди образуют анионы [Cu₂Cl₆]²⁻.



Известна также структура продукта реакции CuCl₂ с бензо-15-краун-5 (B15C5) в хлороформе.⁶² Состав продукта — {[(CuCl₂)·(B15C5)] + (CHCl₃)} (75). Атом меди находится в центре полости молекулы КЭ и имеет пентагонально-бипирамидальную координацию. Эта же реакция в ацетонитриле в присутствии NaCl приводит к образованию комплекса {2[(Na)·(B15C5)]⁺ + [Cu₂Cl₆]²⁻} (76).⁶³ Аналогичный продукт состава {2[(Na)·(DB18C6)]⁺ + [Cu₂Cl₆]²⁻} (77) образуется, если полиэфиром является DB18C6.⁶³ В реакции с KCl и нафто-15-краун-5 (N15C5) образуется близкое по составу соединение, содержащее молекулу кристаллизационной воды, — {2[(K)·(N15C5)]⁺ + [Cu₂Cl₆]²⁻ + (H₂O)} (78).⁶⁴

11. Галогениды цинка

Продуктами реакции безводного ZnCl₂ с 15C5 в среде различных растворителей являются комплексы типа А состава {[(Zn)·(L₁)·(L₂)·(15C5)]²⁺ + [Zn₂Cl₆]²⁻}, где L₁ = Cl, L₂ = (CH₃)₂CO (79), L₁ = Cl, L₂ = H₂O (80) в ацетоне, L₁ = L₂ = C₄H₈O (81) в тетрагидрофуране, L₁ = L₂ = CH₃CN (82) в ацетонитриле.^{65,66} Во всех структурах атом цинка находится внутри полости молекулы КЭ и имеет пентагонально-бипирамидальную координацию, расстояния Zn—O_{cr} изменяются от 2.13 до 2.27 Å.

При взаимодействии дигидрата хлорида цинка с 15C5 в метаноле получается типичный комплекс типа С состава {[(H₂O)₂·(ZnCl₂)] + (15C5)} (83) с тетраэдрическим окружением атома цинка и водородными связями OH...O между фрагментами структуры.⁶⁷

При переходе от 15C5 к 18C6 состав и строение комплексов хлорида цинка становятся более разнообразными. Так, реакция в тетрагидрофуране^{66,68} приводит к образованию комплекса типа В состава [(H₂O)·(ZnCl₂)·(18C6)] (84). Атом цинка координирован по тетраэдру двумя атомами хлора (Zn—Cl = 2.20 и 2.23 Å), молекулой воды (Zn—O_w = 1.97 Å) и одним атомом кислорода молекулы КЭ (Zn—O_{cr} = 2.08 Å). В свою очередь молекула воды образует внутримолекулярную водородную связь с другим атомом О_{cr} (2.77 Å), что вызывает сильное искажение макроцикла (рис. 25).

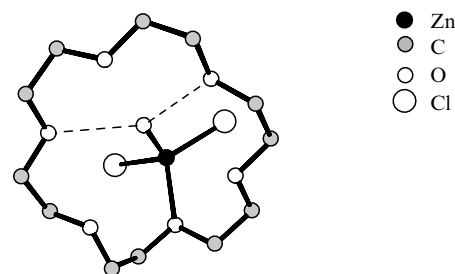


Рис. 25. Структура комплекса 84.

В работе⁶⁹ найдено, что при взаимодействии ZnCl₂ с 18C6 в диэтиловом эфире образуется комплекс типа В состава {2[(H₂O)·(ZnCl)·(18C6)]⁺ + [Zn₂Cl₆]²⁻} (85), в котором атом цинка координирован атомом хлора, атомом кислорода молекулы воды и тремя (из шести) атомами кислорода молекулы КЭ.⁶⁹ Перекристаллизация этого соединения из

смеси ацетона и CCl_4 приводит к образованию комплекса типа С состава $\{[(\text{Zn}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2[(\text{ZnCl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^- + (18\text{C}6) + ((\text{CH}_3)_2\text{CO})\}$ (86), в структуре которого реализуется сложная система межмолекулярных водородных связей. Реакция ZnCl_2 с 18C6 в тетрагидрофуране дает продукт состава $\{[\text{ZnCl}_4]^{2-} + 2[(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C}6)]^+\}$ (87) с ионом оксония в центре полости молекулы КЭ.³² В аналогичных условиях ZnI_2 с 18C6 образуют соединение $\{[(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{ZnI}_2)]^+ + (18\text{C}6)_2 + (\text{H}_2\text{O})\}$ (88), где тетраэдрические цинксодержащие фрагменты располагаются каждый между двумя молекулами КЭ и связаны с ними водородными связями $\text{OH} \cdots \text{O}$ (рис. 26).

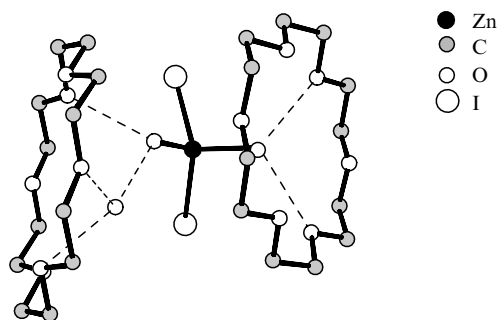


Рис. 26. Структура комплекса 88.

12. Галогениды галлия

В работе⁷⁰ показано, что комплексы, образующиеся при взаимодействии галогенидов галлия с 15C5 имеют состав $\{[(\text{GaX}_2) \cdot (15\text{C}5)]^+ + [\text{GaX}_4]^- \}$, где $\text{X} = \text{Cl}$ (89) и Br (90). Они изоструктурны комплексу алюминия (14).

В реакции GaCl_3 с 18C6 в ацетонитриле образуются соединения $\{[\text{GaCl}_4]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C}6)]^+\}$ (91) с ионом оксония в центре молекулы КЭ. Строение этого комплекса аналогично строению комплекса марганца (34).

13. Галогениды мышьяка

В работе⁷¹ описано строение молекулярных комплексов $[(\text{AsCl}_3) \cdot (12\text{C}4)]$ (92) (рис. 27) и $[(\text{AsCl}_3) \cdot (15\text{C}5)]$ (93). Установлено, что расстояния $\text{As} \cdots \text{O}_{\text{cr}}$ в этих соединениях изменяются от 2.776 до 2.915 Å и от 2.944 до 3.156 Å соответственно, это лишь немногим меньше величин ван-дер-ваальсовых радиусов. В принципе аналогично построена структура комплекса бромиды мышьяка с 15C5,⁷² однако связи $\text{As} \cdots \text{O}$ в ней не равнозначны: четыре связи изменяются от 3.12 до 3.29 Å, а пятая — существенно длиннее и равна 3.85 Å.

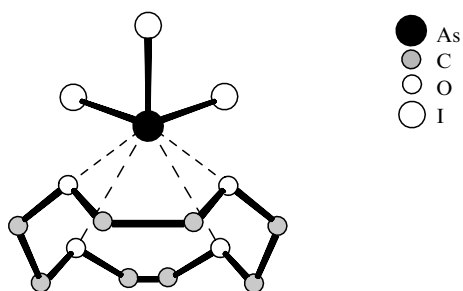


Рис. 27. Структура комплекса 92.

V. Системы с галогенидами элементов пятого периода

1. Тетрахлорид циркония

В реакциях галогенидов металлов в высших степенях окисления с КЭ происходит деструкция последних. Типичным примером может служить взаимодействие ZrCl_4 с 18C6 в тетрагидрофуране.⁷³ Образующийся при этом продукт (рис. 28) имеет состав $\{[(\text{ZrCl}_5) \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]^- + [(\text{ZrCl}_2) \cdot (\text{O}_5\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl})]^+\}$ (94). Расстояния $\text{Zr} \cdots \text{O}$, составляющие 1.93 и 2.24–2.33 Å в катионе, свидетельствуют о сосуществовании в структуре ковалентного и координационного взаимодействий между атомами циркония и кислорода.

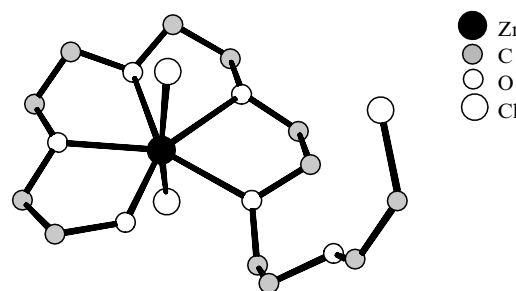


Рис. 28. Строение катиона $[(\text{ZrCl}_5) \cdot (\text{O}_5\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl})]^+$ в комплексе 94.

2. Галогениды молибдена

При взаимодействии MoCl_5 с 15C5 в 1,2-диметоксиэтаноле (L) в присутствии силицида натрия Mo^{V} восстанавливается до Mo^{IV} (см.⁷⁴). Образующийся при этом комплекс типа С имеет состав $\{[(\text{MoCl}_4) \cdot (\text{L})] + (15\text{C}5)\}$ (95). Координационный многогранник атома молибдена — искаженный октаэдр, расстояния $\text{Mo} \cdots \text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.14 до 2.18 Å.

Продуктом реакции MoCl_5 с 15C5 в ацетонитриле в присутствии AlCl_3 является соединение $\{[(\text{MoOCl}_4) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]^- + [(\text{AlCl}_2) \cdot (15\text{C}5)]^+ + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (96). Авторы работы⁷⁵ предполагают, что оксихлорид образуется в результате расщепления молекулы КЭ при действии на него сильной кислоты Льюиса — MoCl_5 . Координация атома молибдена в анионе 96 — октаэдрическая, строение катиона аналогично строению катиона комплекса 14.

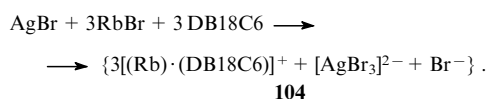
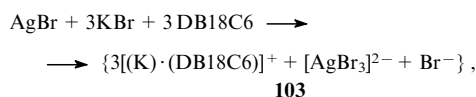
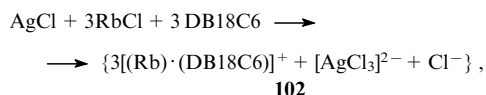
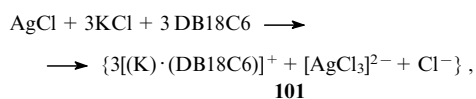
При взаимодействии оксихлорида $\text{Mo}^{\text{V}}\text{OCl}_3$ с 12C4 и 18C6 образуются комплексы с октаэдрическими анионами $[(\text{MoOCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^-$ и оксонийсодержащими катионами типа $[(\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{C})]^+$ — соответственно $\{[(\text{MoOCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (12\text{C}4)]^+\}$ (97) и $\{[(\text{MoOCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C}6)]^+\}$ (98).^{76, 77} Расстояния $\text{Mo} \cdots \text{O}$ и $\text{Mo} \cdots \text{O}_{\text{w}}$ в этих комплексах равны 1.641 (1.654) и 2.285 (2.355) Å. Отдельные фрагменты структуры объединяются системой водородных связей $\text{OH} \cdots \text{O}$ и $\text{OH} \cdots \text{Cl}$. Структуру аналогичного типа образует и MoOBr_3 — $\{[(\text{MoOBr}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C}6)]^+\}$ (99).⁷⁸

3. Хлорид палладия

В реакции PdCl_2 с 18C6 в солянокислом растворе тетрагидрофурана образуется биядерный комплекс $\{[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-} + 2[(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C}6)]^+\}$ (100) типа С.³⁸ В плоском анионе атомы палладия имеют квадратную координацию с расстояниями $\text{Pd} \cdots \text{Cl} = 2.326$ Å (для концевой связи) и 2.668 Å (для мостиковой).

4. Галогениды серебра

В работе⁷⁹ изучено взаимодействие галогенидов серебра с DB18C6 в диметилформамиде в присутствии галогенидов щелочных металлов.



Во всех случаях зарегистрировано образование комплексов, содержащих планарные анионы галогенидов серебра (рис. 29).

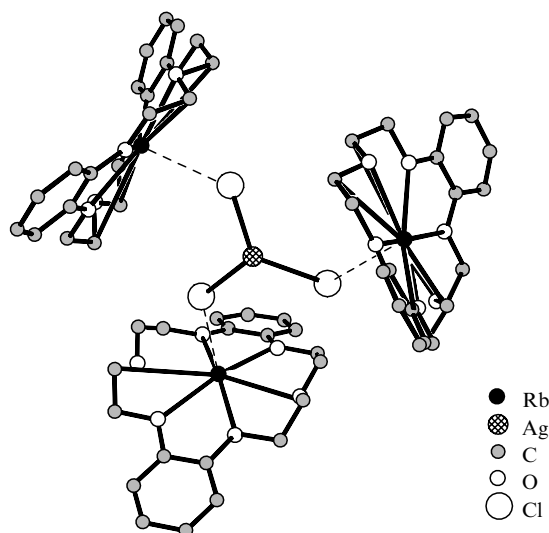


Рис. 29. Структура комплекса 102.

5. Галогениды кадмия

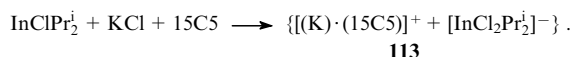
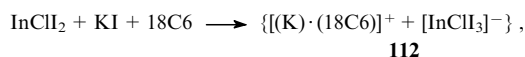
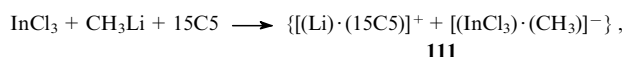
Галогениды кадмия в реакции с 18C6 дают типичные комплексы типа А состава $[(\text{CdCl}_2) \cdot (18\text{C6})]$ (**105**), $[(\text{CdBr}_2) \cdot (18\text{C6})]$ (**106**) и $[(\text{CdI}_2) \cdot (18\text{C6})]$ (**107**), в которых атом кадмия находится в центре полости молекулы КЭ и имеет гексагонально-бипирамидальную координацию.^{80, 81} Расстояния $\text{Cd}-\text{O}_{\text{cr}}$ в комплексах изменяются от 2.36 до 2.75 Å.

6. Галогениды индия

Взаимодействие гидратированных галогенидов индия(III) с 15C5 и 18C6 всегда приводит к образованию комплексов типа С, в которых отсутствуют непосредственные контакты $\text{In}-\text{O}_{\text{cr}}$. Так, продуктом реакции $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 15C5 является комплекс $\{[(\text{InCl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] + (15\text{C5})\}$ (**108**).⁸² Атом индия в нем имеет слегка искаженную тригонально-бипирамидаль-

ную координацию, расстояния $\text{In}-\text{O}_{\text{w}}$ находятся в интервале 2.201–2.218 Å, между фрагментами реализуются водородные связи $\text{O}_{\text{w}}\text{H} \cdots \text{O}_{\text{cr}}$. Аналогичная реакция с 18C6 приводит к комплексу $\{[(\text{InCl}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3] + (18\text{C6})\}$ (**109**). В этом соединении атом индия имеет октаэдрическое окружение с расстояниями $\text{In}-\text{O}_{\text{w}}$, изменяющимися от 2.23 до 2.25 Å.

В работе³⁸ отмечено, что в реакции InCl_3 с 18C6 в тетрагидрофуране образуется соединение $\{[\text{InCl}_4]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C6})]^+\}$ (**110**), изоструктурное комплексу **38**. Образование тетраэдрических анионов такого же типа наблюдается и при взаимодействии смешанных галогенидов индия с галогенидами и алкилами щелочных металлов.^{83–85}



7. Хлориды олова

Известен единственный пример реакции комплексообразования SnCl_2 с КЭ (18C6), проведенной в метаноле, насыщенном хлористым водородом.⁸⁶ Продукт этой реакции — комплекс $\{[(\text{SnCl}) \cdot (18\text{C6})]^+ + [\text{SnCl}_3]^- \}$ (**114**) весьма необычного строения (рис. 30). Атом олова в катионе имеет редкую гексагонально-пирамидальную координацию с расстояниями $\text{Sn}-\text{O}$, изменяющимися от 2.59 до 2.88 Å, а атом олова в анионе — пирамидальную координацию, он находится в средней плоскости основания пирамиды. При окислении SnCl_2 в водном метаноле, содержащем 15C5, при 120 К кислородом воздуха, образуется комплекс типа С состава $\{[(\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] + (15\text{C5})\}$ (**115**).⁸⁷ Координационный полиэдр атома олова — октаэдр, расстояния $\text{Sn}-\text{O}_{\text{w}}$ варьируют от 2.107 до 2.125 Å. Взаимодействие между фрагментами в этом соединении осуществляется за счет водородных связей $\text{O}_{\text{w}} \cdots \text{O}_{\text{cr}}$.

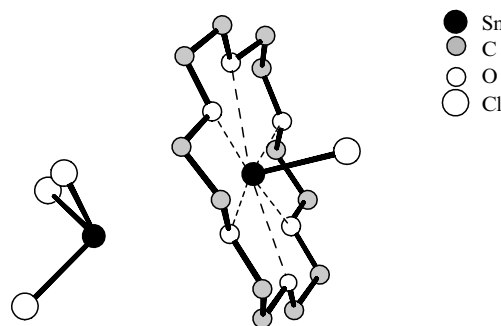


Рис. 30. Структура комплекса 114.

Реакция SnCl_4 с 15C5 в ацетонитриле приводит к расщеплению молекулы КЭ.⁸⁸ При этом две связи $\text{C}-\text{O}$ разрываются, одно звено $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ переходит в раствор в виде молекулы дихлорэтана, а два терминальных атома кислорода координируют два атома олова по μ_2 -типу. Образующийся при этом комплекс имеет состав $\{[(\text{SnCl}_4) \cdot (\text{O}_5\text{C}_8\text{H}_{16}\text{SnCl}_2)] + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (**116**) (рис. 31). Атом $\text{Sn}(1)$ окружен по мотиву пентагональной бипирамиды с длинами координационных связей $\text{Sn}(1)-\text{O}_{\text{cr}} = 2.237-2.239$ Å и длинами ковалентных связей $\text{Sn}(1)-\text{O}_{\mu} = 2.074$ Å. Атом $\text{Sn}(2)$ имеет октаэдрическое окружение с расстояниями $\text{Sn}(2)-\text{O}_{\mu} = 2.149$ Å.

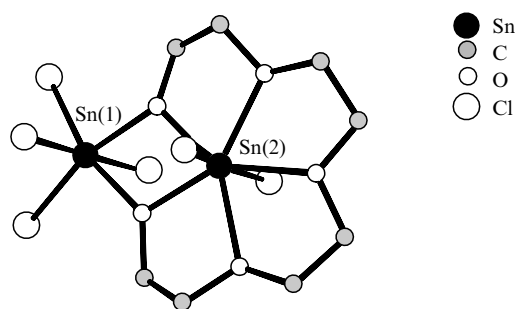


Рис. 31. Структура комплекса 116.

Реакция SnCl_4 с 18C6 в хлороформе дает комплекс типа С состава $\{[(\text{SnCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] + (18\text{C6}) + (\text{CHCl}_3) + (\text{H}_2\text{O})\}$ (117).^{89,90} Октаэдрический оловосодержащий фрагмент объединяется с молекулой КЭ за счет водородных связей $\text{O}_w\text{H} \cdots \text{O}_{\text{Cr}}$. Помимо этого в структуре реализуются Н-связи между молекулами координированной и кристаллизационной воды.

8. Галогениды сурьмы

Комплекс $[(\text{SbCl}_3) \cdot (12\text{C4})]$ (118)^{71,91} имеет строение, аналогичное строению 92. Продуктом взаимодействия смеси SbCl_3 , SbCl_5 с 12C4 в ацетонитриле является соединение состава $\{[(\text{Sb}^{\text{III}}) \cdot (12\text{C4})_2]^{3+} + 3[\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^- + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (119).⁹² В его «сэндвичевом» катионе расстояния $\text{Sb} - \text{O}_{\text{Cr}}$ изменяются от 2.325 до 2.530 Å.

В реакции SbCl_3 с 15C5 образуется мономолекулярный комплекс $[(\text{SbCl}_3) \cdot (15\text{C5})]$ (120).⁹³ Пирамидальная молекула SbCl_3 как бы «зависает» над средней плоскостью КЭ, и обращена к ней неподеленной парой электронов атома сурьмы. Расстояния $\text{Sb} - \text{O}_{\text{Cr}}$ изменяются от 2.787 до 2.997 Å. Аналогичные структуры образуются и при взаимодействии SbBr_3 с 15C5 (121)⁹⁴ и SbCl_3 с DB18C6 (122) в хлороформе (рис. 32).[†]

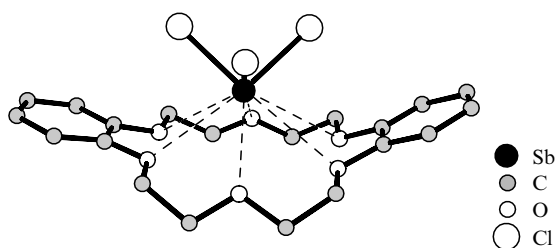


Рис. 32. Структура комплекса 122.

В реакции 18C6 со смесью хлоридов трех- и пятивалентной сурьмы в ацетонитриле получается соединение состава $\{[(\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_2) \cdot (18\text{C6})]^+ + [\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_6]^- \}$ (123).⁹⁵ В котором атом сурьмы(III) координирован двумя атомами хлора и только двумя атомами кислорода молекулы КЭ. Координационный многогранник этого атома (с учетом неподеленной пары электронов) — тригональная бипирамида. Анион в 123 имеет обычное октаэдрическое строение.

9. Тетрахлорид теллура

При взаимодействии TeCl_4 и смеси SbCl_5 с 15C5 образуется биметаллический ионный комплекс состава $\{[(\text{TeCl}_3) \cdot (15\text{C5})]^+ + [\text{SbCl}_6]^- \}$ (124) с расстояниями $\text{Te} - \text{O}_{\text{Cr}}$, изменяющимися от 2.66 до 2.79 Å.⁹⁶

[†] В.К.Бельский. Неопубликованные результаты.

VI. Системы с галогенидами элементов шестого периода

1. Бромид бария

Известна лишь одна структура комплекса, образующегося при взаимодействии гидрата хлорида бария с 15C5, состава $\{[(\text{Ba}) \cdot (15\text{C5})_2]^{2+} + 2\text{Br}^- + (\text{H}_2\text{O})_2\}$ (125).⁹⁷ Ион бария находится в центре «сэндвича» из молекул КЭ с расстояниями $\text{Ba} \cdots \text{O} = 2.749 - 2.880$ Å. Анионы Br^- и молекулы воды образуют сетку межмолекулярных водородных связей $\text{OH} \cdots \text{Br} = 3.326 - 3.493$ Å.

2. Галогениды лантаноидов и иттрия

В работах^{98,99} описаны структуры комплексов гидратированных галогенидов лантаноидов с 12C4, кристаллизующихся из смешанного растворителя метанол:ацетонитрил. В зависимости от природы металла и температуры синтеза получены соединения с тремя различными типами структур. Для хлоридов лантаноидов и иттрия состав и структуры образующихся комплексов однотипны — $\{[(\text{Ln}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5 \cdot (12\text{C4})]^{3+} + 3\text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_2\}$, где Ln = Ce (126) (рис. 33), Nd (127), Sm (128), Eu (129), Gd (130), Dy (131), Y (132), Ho (133), Er (134), Yb (135). Атом металла в них координирован по мотиву одношапочной тетрагональной антипризмы четырьмя атомами кислорода молекулы КЭ и пятью атомами кислорода молекулы воды (расстояния $\text{Ln} - \text{O}_{\text{Cr}} = 2.42 - 2.63$ и $\text{Ln} - \text{O}_w = 2.23 - 2.51$ Å). Все молекулы воды (как координированные, так и кристаллизационные) и ионы хлора участвуют в образовании сложной системы межмолекулярных водородных связей типа $\text{OH} \cdots \text{Cl}$.

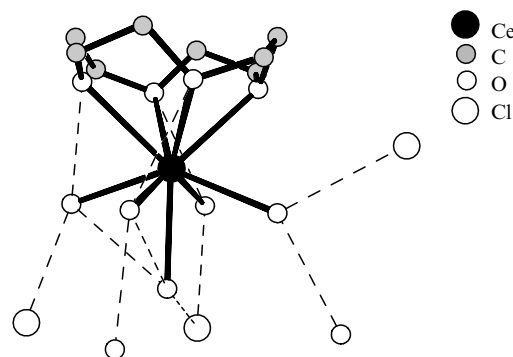


Рис. 33. Структура комплекса 126.

В комплексах состава $\{[(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{LnCl}_2) \cdot (12\text{C4})]^+ + \text{Cl}^- \}$, где Ln = Ho (136), Er (137), Tm (138), Yb (139), Lu (140) (рис. 34) атом металла координирован четырьмя атомами

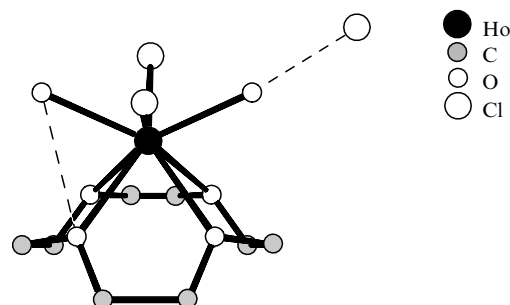


Рис. 34. Структура комплекса 136.

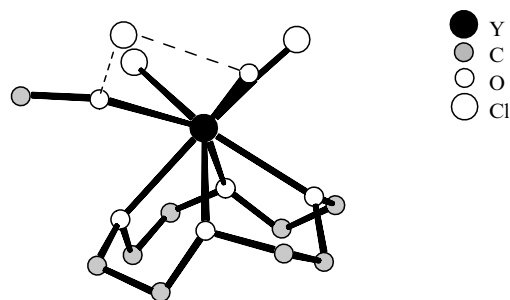


Рис. 35. Структура комплекса 141.

кислорода молекулы КЭ, двумя атомами кислорода молекул воды и двумя атомами хлора по мотиву двухшапочной тригональной призмы. Фрагменты структуры связаны друг с другом системой водородных связей $\text{OH}\cdots\text{Cl}$.

В реакции хлорида иттрия с 12С4 получен комплекс состава $\{[(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{YCl}_2)\cdot(\text{CH}_3\text{OH})\cdot(12\text{C}_4)]^+ + \text{Cl}^-\}$ (141), в котором одна из молекул воды замещена на молекулу метанола. При сохранении у атома иттрия к.ч. 8, координационный многогранник принимает другую форму — форму квадратной антипризмы (рис. 35).

В работе¹⁰⁰ описаны также комплексы празеодима состава $\{[(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{PrCl}_3)\cdot(12\text{C}_4)] + (12\text{C}_4) + (\text{CH}_3\text{OH})\}$ (142) и $\{[(\text{CH}_3\text{OH})\cdot(\text{PrCl}_3)\cdot(12\text{C}_4)]\}$ (143). В обеих структурах атом металла имеет координацию тетрагональной антипризмы с расстояниями $\text{Pr}-\text{O}_{\text{cr}} = 2.56-2.63$, $\text{Pr}-\text{O}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2.51$ и $\text{Pr}-\text{O}_{\text{w}} = 2.48$ Å. В комплексе 142 взаимодействие между фрагментами осуществляется за счет водородных связей $\text{O}_{\text{w}}\text{H}\cdots\text{O}_{\text{cr}}$ (рис. 36).

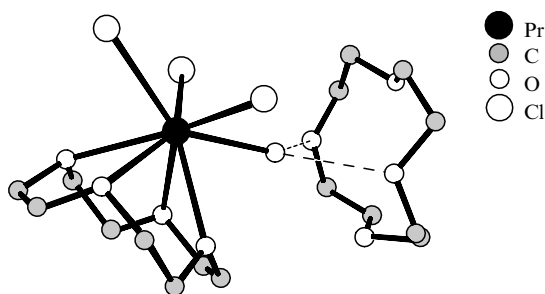
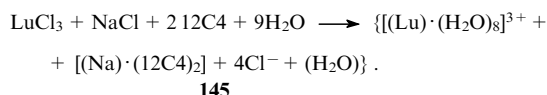
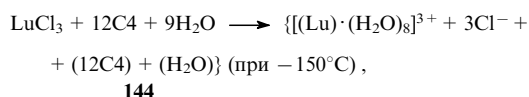


Рис. 36. Структура комплекса 142.

Продуктом полной гидратации комплексов хлорида лутетия с 12С4 являются 8-координационные (квадратная антипризма) ионы октааквалентности^{101, 102}



В реакциях LnCl_3 с 15С5 обычно образуются комплексы двух типов. Комплексы первого типа $\{[(\text{LnCl}_3)\cdot(15\text{C}_5)]\}$ получаются при использовании безводных хлоридов празеодима (146), неодима (147), самария (148).^{103, 104} Строение этих комплексов аналогично строению комплексов трехвалентных галогенидов элементов V группы (см., например, структуру 93): пирамидальная молекула LnCl_3 располагается над средней плоскостью КЭ, расстояния $\text{Ln}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.50 до 2.75 Å. В работе¹⁰⁵ проведены расчеты устойчивости таких комплексов методом INDO.

Второй тип комплексов имеет состав $\{[(\text{Ln})\cdot(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + (15\text{C}_5) + 3\text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_n\}$. Такие соединения выделены при проведении реакций с гидратированными хлоридами в водных растворителях или при гидратации солей лантаноидов водяным паром. Получены комплексы, где $\text{Ln} = \text{Y}$ (149), Gd (150), Lu (151).¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ Во всех случаях координационный полиэдр атома металла — искаженный додекаэдр; в структурах реализуются сложные системы водородных связей $\text{OH}\cdots\text{O}$ и $\text{OH}\cdots\text{Cl}$.

Продукты комплексообразования хлоридов редкоземельных элементов с 18С6 характеризуются различными типами кристаллических структур.^{110, 111} В реакциях, проводившихся в растворе метанола и ацетонитрила, взятых в отношении 1:3, получены комплексы состава $\{[(\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{LnCl})\cdot(18\text{C}_6)]^{2+} + 2\text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_2\}$, где $\text{Ln} = \text{Nd}$ (152), Sm (153), Gd (154), Tb (155), Pr (156), Eu (157). Атом металла координирован шестью атомами кислорода КЭ, одним атомом хлора «над» и двумя молекулами воды «под» средней плоскостью КЭ (рис. 37).

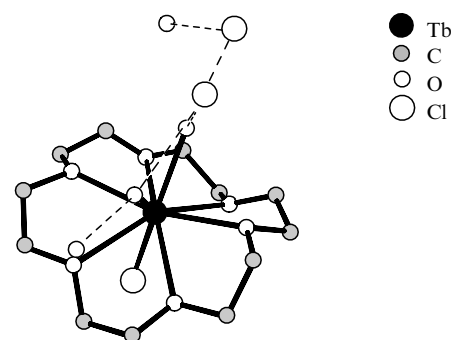


Рис. 37. Структура комплекса 155.

Расстояния $\text{Ln}-\text{O}_{\text{cr}}$ и $\text{Ln}-\text{O}_{\text{w}}$ равны 2.53–2.55 и 2.36–2.45 Å соответственно. Во всех случаях координационный многогранник атома лантаноида — трехшапочная тригональная призма. Такую же координацию имеют атомы лантаноидов в другом типе комплексов, в которых одна из молекул координационной воды заменена на атом хлора или молекулу метанола:¹¹¹ $\{[(\text{CH}_3\text{OH})\cdot(\text{LaCl}_2)\cdot(18\text{C}_6)]^+ + \text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}$ (158), $\{[(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{LaCl}_2)\cdot(18\text{C}_6)]^+ + \text{Cl}^-\}$ (159), $\{[(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{CeCl}_2)\cdot(18\text{C}_6)]^+ + \text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_2\}$ (160).

Безводный комплекс лантана $[(\text{LaCl}_3)\cdot(18\text{C}_6)]$ (161) получен кристаллизацией при 70°C.¹¹¹ Координационный полиэдр в 161 также близок к трехшапочной тригональной призме (шесть атомов кислорода молекулы КЭ и три атома хлора).

Добавка к раствору $\{[(\text{GdCl}_3)\cdot(\text{H}_2\text{O})_6 + (18\text{C}_6)]\}$ в метаноле высаливающего реагента LiCl приводит к образованию более сложного комплекса состава $\{[\text{GdCl}_6]^{3-} + 3[(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{GdCl}_2)\cdot(18\text{C}_6)]^+ + (\text{CH}_3\text{OH})_2\}$ (162).¹¹¹ Атомы хлора и молекулы воды в катионе статистически разупорядочены. Строение комплекса 162 аналогично строению соединений 159 и 160.

В реакции гексагидратов $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 18С6 в смеси растворителей метанол:ацетонитрил в атмосфере аргона¹¹² образуются комплексы состава $\{[(\text{H}_2\text{O})_7\cdot(\text{Ln})\cdot(\text{CH}_3\text{OH})]^{3+} + 2[(\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{LnCl})\cdot(18\text{C}_6)]^{2+} + 7\text{Cl}^- + (\text{H}_2\text{O})_2\}$, где $\text{Ln} = \text{Y}$ (163), Dy (164) (съемка при -150°C). Строение двухзарядных катионов аналогично строению катионов в 152–157. Трехвалентный катион имеет октаэдрическое окружение. Все молекулы воды, метанола и некоординированные ионы хлора участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей.

В литературе описаны еще два типа комплексов DyCl_3 с 18С6. Один из них образуется в ацетонитриле и имеет состав $\{[(\text{Dy})\cdot(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + (18\text{C}_6) + 3\text{Cl}^-\}$ (165).¹¹³ Координационный полиэдр атома диспрозия — двухшапочная тригональ-

ная призма. В комплексе с триэтиленгликолем (L) состава $\{[(\text{DyCl}_3) \cdot (\text{L})] + (18\text{C6})\}$ (**166**) атом диспрозия имеет пентагонально-бипирамидальное окружение.¹¹⁴

3. Хлориды тантала

Выше отмечалось, что при действии на КЭ сильных кислот Льюиса (галогенидов металлов в высших степенях окисления) довольно часто наблюдаются реакции раскрытия и расщепления макроцикла с появлением в системе больших количеств воды, хлористого водорода (за счет реакции гидролиза), группировок $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ и продуктов их взаимодействий. В настоящее время лучше всего изучены продукты реакции безводного TaCl_5 с 15C5 .¹¹⁵ При взаимодействии этих реагентов в сухом ацетонитриле образуется смесь нескольких веществ. Так, при комнатной температуре из продуктов реакции выделены кристаллы ионного комплекса состава $\{[(\text{TaCl}_2) \cdot (\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5)]^+ + [\text{TaCl}_6]^- \}$ (**167**). Катион этого вещества (рис. 38) построен по типу, обнаруженному для комплекса **116**. Атом Ta(1) находится в центре среднечетвертичной плоскости, образованной пятью атомами кислорода молекулы КЭ, однако, как и в **116**, он связан с тремя атомами кислорода (O(1), O(4) и O(4a)) донорно-акцепторными связями ($\text{Ta}-\text{O} = 2.24-2.27 \text{ \AA}$) и с двумя атомами (O(7) и O(7a)) — ковалентными связями ($\text{Ta}-\text{O} = 1.89 \text{ \AA}$).

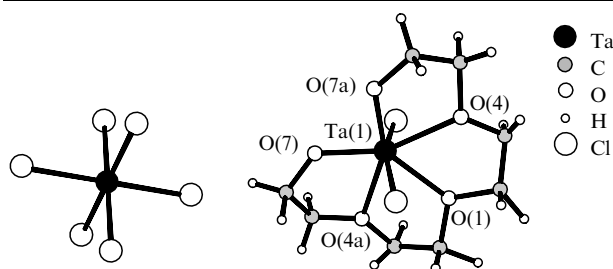


Рис. 38. Структура комплекса **167**.

Координация атома тантала — слегка искаженная пентагональная бипирамида, угол $\text{Cl}-\text{Ta}-\text{Cl}$ равен 162° .

При нагревании реакционной смеси до $35-40^\circ\text{C}$ авторами работы¹¹⁵ получен комплекс состава $\{[\text{TaCl}_6]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C6})]^+ \}$ (**168**). Строение катиона в этом соединении аналогично строению катионов, например, в комплексах **34**, **87**, **91**. Появление в системе $\text{TaCl}_5-15\text{C5}-\text{CH}_3\text{CN}$ нового КЭ (18C6) объяснено процессами глубокой деструкции 15C5 , наращиванием цепочки открытоцепного полиэфира и ее замыканием. Видимо, одновременно происходит образование молекул воды и гидролиз TaCl_5 . На это указывает присутствие иона оксония в составе **168** и параллельное образование комплексов состава $\{[(\text{H}_2\text{Cl}) \cdot (15\text{C5})_2]^+ + [\text{TaCl}_6]^- \}$ (**169**) и $\{[(15\text{C5}) \cdot (\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{NH}_2)]^+ + [\text{TaCl}_6]^- \}$ (**170**). В катионе последнего соединения взаимодействие между фрагментами происходит за счет водородных связей $\text{NH} \cdots \text{O}$ (рис. 39).

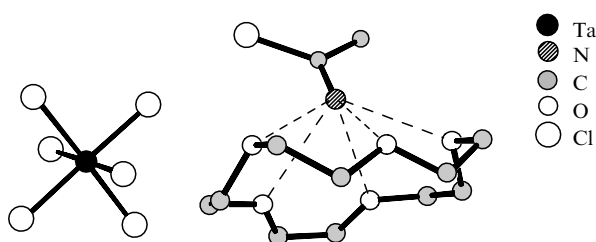


Рис. 39. Структура комплекса **170**.

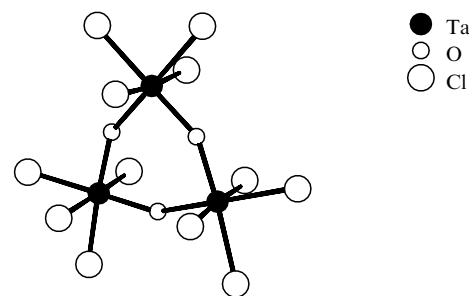


Рис. 40. Строение фрагмента $\text{Ta}_3\text{O}_3\text{Cl}_{12}$ в комплексе **172**.

При введении в систему $\text{TaCl}_5-15\text{C5}$ — ацетонитрил еще одного компонента — третичного амина или четвертичной аммонийной соли образуются комплексы $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}] \cdot (15\text{C5})^+ + [\text{TaCl}_6]^- \}$ (**171**), в котором взаимодействие в катионе осуществляется посредством водородных связей $\text{NH} \cdots \text{O}$, и сложный оксихлорид тантала состава $\{[\text{Ta}_3\text{O}_3\text{Cl}_{12}]^{3-} + 3[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (**172**), не содержащий в структуре молекул КЭ. Строение аниона в **172** иллюстрирует рис. 40.

При взаимодействии TaCl_5 с 15C5 в ацетонитриле в присутствии LiCl получают комплексы, в структуре которых «гостем» для КЭ является атом лития, а тантал, в зависимости от соотношения молекул галогенидов, образует анионы различного строения.¹¹⁶ В этой реакции идентифицированы два продукта состава $\{[(\text{TaCl}_5)_2\text{O}]^{2-} + 2[(\text{Li}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN}) \cdot (15\text{C5})]^+ \}$ (**173**) (рис. 41) и $\{[\text{TaCl}_6]^- + [(\text{Li}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN}) \cdot (15\text{C5})]^+ \}$ (**174**). Строение катионов в обоих соединениях одинаково, атом лития имеет пентагонально-пирамидальную координацию, «выходит» на $0.45 \text{ \AA}$ из средней плоскости атомов кислорода молекулы КЭ, расстояния $\text{Li}-\text{O}_{\text{ср}}$ изменяются от 2.08 до 2.39 , $\text{Li}-\text{N} = 2.11 \text{ \AA}$.

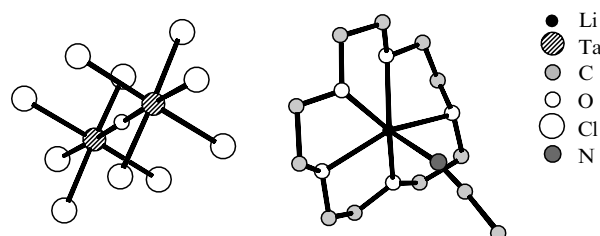


Рис. 41. Строение комплекса **173**.

4. Галогениды рения

Продуктом взаимодействия ReOCl_3 и ReOBr_3 с 12C4 и 18C6 в присутствии воды являются комплексы состава $\{[(\text{ReOX}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (12\text{C4})]^+ \}$, где $\text{X} = \text{Cl}$ (**175**), Br (**176**); в реакции ReOCl_2 с 18C6 образуется комплекс $\{[(\text{ReOCl}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})]^- + [(\text{H}_3\text{O}) \cdot (18\text{C6})]^+ \}$ (**177**).^{76, 117} Строение анионов в соединениях **175–177** аналогично строению анионов в комплексе **98**.

Реакция смеси ReCl_4 и LiCl с 12C4 в ацетонитриле дает продукт состава $\{[(\text{ReCl}_5) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]^- + [(\text{Li}) \cdot (12\text{C4})_2]^+ + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (**178**) с анионом, имеющим октаэдрическое окружение.¹¹⁷

5. Трихлорид золота

При взаимодействии трихлорида золота и хлорида калия с 15C5 получено соединение состава $\{[(\text{K}) \cdot (15\text{C5})_2]^+ + [\text{AuCl}_4]^- \}$ (**178**), в котором анион $[\text{AuCl}_4]^-$ имеет тетраэдрическое строение.

6. Галогениды ртути

В реакции HgCl_2 и HgBr_2 с $18\text{C}6$ образуются типичные комплексы типа А состава $[(\text{HgX}_2) \cdot (18\text{C}6)]$, где $\text{X} = \text{Cl}$ (**180**), Br (**181**). Атом ртути находится внутри полости молекулы КЭ и имеет гексагонально-бипирамидальную координацию (расстояния $\text{Hg}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.31 до 2.86 Å).^{81, 118}

7. Галогениды таллия

При взаимодействии TlCl и SbCl_5 с $12\text{C}4$ формируется бимолекулярный комплекс состава $\{[\text{SbCl}_6]^- + [(\text{Tl}) \cdot (12\text{C}4)_2]^+\}$ (**182**).¹¹⁹ Атом таллия в «сэндвичевом» катионе располагается между двумя молекулами КЭ, расстояния $\text{Tl}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.865 до 2.904 Å. В реакции эквимолекулярной смеси TlBr_3 и RbBr с $15\text{C}5$ образуется комплекс состава $\{[\text{TlBr}_4]^- + [(\text{Rb}) \cdot (15\text{C}5)_2]^+\}$ (**183**) с атомом таллия в тетраэдрическом анионе и атомом рубидия в «сэндвичевом» катионе.⁴⁹

Реакции смесей TiX и TiX_3 с $18\text{C}6$ в присутствии галогенидов двухвалентных меди или марганца заканчиваются образованием однотипных комплексов состава $\{4(\text{Ti}^I) \cdot (18\text{C}6)\}^+ + 2[\text{Ti}^{\text{III}}\text{X}_4]^- + [\text{MX}_4]^{2-}$, где $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**184**), Br (**185**); $\text{M} = \text{Mn}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**186**).^{49, 61, 120} Во всех структурах атом таллия(I) выходит из средней плоскости атомов кислорода молекулы КЭ на ~ 0.9 Å, расстояния $\text{Ti}-\text{O}_{\text{cr}}$ изменяются от 2.93 до 3.01 Å.

8. Галогениды свинца

Реакция дибромидов свинца с $18\text{C}6$ в горячем водном растворе приводит к образованию комплекса типа А $\{[(\text{PbBr}_2) \cdot (18\text{C}6)] + (\text{H}_2\text{O})\}$ (**187**), в котором атом свинца имеет к.ч. 8 (расстояния $\text{Pb}-\text{O}_{\text{cr}}$ у шести атомов кислорода молекулы КЭ варьируют от 2.77 до 2.80 Å, $\text{Pb}-\text{Br} = 2.924$ и 2.927 Å).¹²¹ Взаимодействие между комплексами осуществляется за счет межмолекулярных водородных связей $\text{OH} \cdots \text{Br} = 3.37$ Å с участием молекул воды. Аналогичное строение имеют комплексы $[(\text{PbI}_2) \cdot (18\text{C}6)]$ (**188**)¹²² и $[(\text{PbCl}_2) \cdot (\text{DCHex}18\text{C}6)]$, где $\text{DCHex}18\text{C}6$ — дициклогексил-18-краун-6 (**189**).¹²³ Реакцией смеси PbCl_2 и пентахлорида сурьмы (1:2) с $18\text{C}6$ в ацетонитриле получено соединение состава $\{[(\text{CH}_3\text{CN})_3 \cdot (\text{Pb}) \cdot (18\text{C}6)]^{2+} + 2[\text{SbCl}_6]^- \}$ (**190**), в котором атом свинца также располагается в центре полости молекулы КЭ и дополнительно координирован тремя молекулами ацетонитрила (одна «над» и две «под» средней плоскостью макроцикла).¹²⁴

9. Галогениды висмута

Комплексы BiCl_3 с $12\text{C}4$ (**191**) и BiBr_3 с $12\text{C}4$ (**192**) аналогичны по строению соответствующему комплексу мышьяка (**92**).^{125, 126} Смесью BiCl_3 и SbCl_3 (1:1) реагирует в ацетонитриле с $12\text{C}4$ с образованием продукта состава $\{[(\text{Bi}) \cdot (12\text{C}4)_2]^{3+} + 3[\text{SbCl}_6]^- + (\text{CH}_3\text{CN})\}$ (**193**).⁹² Изоструктурного соединению сурьмы **119**.

Реакция смеси BiCl_3 и SbCl_5 (1:1) с $15\text{C}5$ в ацетонитриле приводит к появлению комплекса $\{[(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot (\text{BiCl}_2) \cdot (15\text{C}5)]^+ + [\text{SbCl}_6]^- \}$ (**194**), в котором фрагмент $[(\text{BiCl}_2) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]$ находится над средней плоскостью атомов кислорода КЭ.¹²⁷ Аналогичная реакция смеси три- и пентахлоридов висмута и сурьмы (1:2) с $18\text{C}6$ дает продукт состава $\{[(\text{CH}_3\text{CN})_2 \cdot (\text{BiCl}) \cdot (18\text{C}6)]^{2+} + 2[\text{SbCl}_6]^- \}$ (**195**), в котором атом висмута координирован атомом хлора, двумя атомами азота и четырьмя (из шести) атомами кислорода молекулы КЭ.¹²⁷

VII. Системы с галогенидами актиноидов

При взаимодействии оксихлорида урана(VI) с $12\text{C}4$ в тетрагидрофуране, содержащем воду, образуется соединение состава $\{[(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{UO}_2\text{Cl}_2) \cdot (12\text{C}4)] + (12\text{C}4)\}$ (**196**).^{128, 129} В котором атом урана координирован двумя атомами кислорода молекул воды ($\text{U}-\text{O}_w = 2.41$ Å), двумя атомами хлора ($\text{U}-\text{Cl} = 2.68-2.71$ Å), двумя атомами кислорода уранила (1.76 Å) и одним атомом кислорода молекулы КЭ ($\text{U}-\text{O}_{\text{cr}} = 2.55$ Å) по мотиву пентагональной бипирамиды (рис. 42).

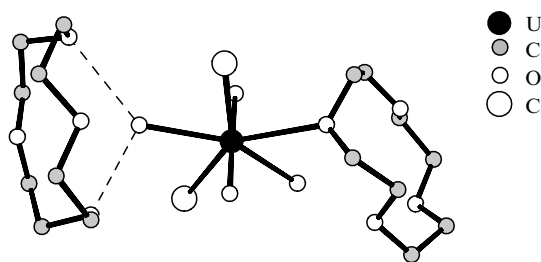
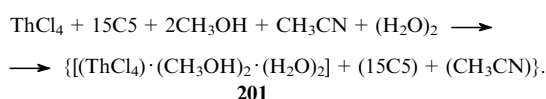
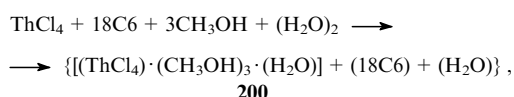
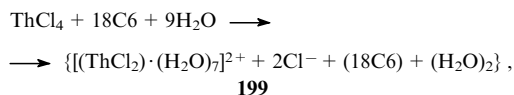


Рис. 42. Структура комплекса **196**.

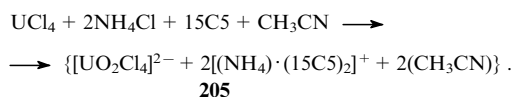
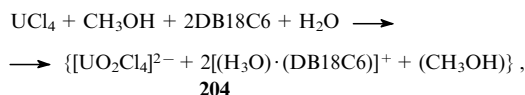
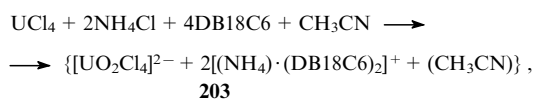
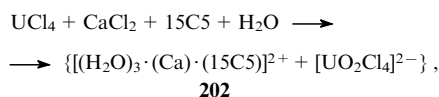
Продуктом взаимодействия уранилхлорида с $12\text{C}4$ в присутствии NaCl является комплекс $\{[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-} + 2[(\text{Na}) \cdot (12\text{C}4)]^+\}$ (**197**) с октаэдрическим анионом.^{130, 131} Аналогично протекает и его реакция с бензо-15-краун-5 ($\text{B}15\text{C}5$).¹³² Образующееся при этом соединение имеет состав $\{[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-} + 2[(\text{Na}) \cdot (\text{B}15\text{C}5)]^+\}$ (**198**).

Тетрахлориды тория с различными КЭ в среде растворителей, содержащих воду, образуют комплексы типа С, в которых атом тория непосредственно не связан с атомами кислорода молекул КЭ.¹³³⁻¹³⁵



Координационный многогранник атома тория в **199** — трехшапочная тригональная призма, в **200** — квадратная антипризма, в **201** — искаженный додекаэдр.

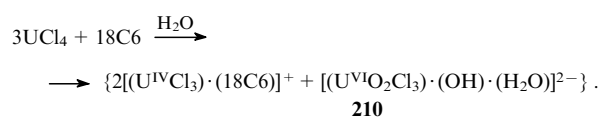
Реакции UCl_4 на воздухе с краун-эфирами $15\text{C}5$, $\text{DB}18\text{C}6$, $\text{DCHex}18\text{C}6$ протекают с окислением U^{+4} до U^{+6} (см. ^{131, 136-138}).



Без доступа воздуха реакция UCl_4 с B15C5 в присутствии NH_4Cl протекает с образованием октаэдрического аниона $[\text{UCl}_6]^{2-}$ и катиона $[(\text{NH}_4) \cdot (\text{B15C5})]^+$ (206).¹³¹ В зависимости от условий взаимодействие тетрахлорида урана с DCHex18C6 приводит к формированию соединений состава $\{[\text{UCl}_6]^{2-} + 2[(\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{DCHex18C6})]^+\}$ (207)¹³⁷ и $\{[\text{UCl}_6]^{2-} + 2[(\text{UCl}_3) \cdot (\text{DCHex18C6})]^+\}$ (208).¹³⁹ Атом урана в катионе 208 имеет к.ч. 9 и координирован тремя атомами хлора и всеми шестью атомами кислорода молекулы КЭ.

Реакция смеси UCl_4 и NH_4Cl (1 : 1) с 18C6 в ацетонитриле проходит с образованием соединения состава $\{[\text{UCl}_6]^{2-} + 2[(\text{NH}_4) \cdot (\text{18C6})]^+ + (\text{CH}_3\text{CN})_2\}$ (209).¹⁴⁰

Интересный пример окислительно-восстановительного процесса, протекающего при взаимодействии UCl_4 с 18C6 в тетрагидрофуране, приведен в работе¹⁴¹. Продукт реакции содержит уран(IV) и уран(VI).



Атом урана(VI) в анионе имеет пентагонально-бипирамидальное окружение, атом урана(IV) в катионе координирован всеми шестью атомами кислорода молекулы КЭ ($\text{U}-\text{O}_{\text{cr}} = 2.48-2.61 \text{ \AA}$) и тремя атомами хлора.

VIII. Заключение

К настоящему времени получены и структурно охарактеризованы краун-соединения галогенидов большинства металлов и полуметаллов в высших степенях окисления. Однако практически отсутствует информация о строении соединений этого класса с галогенидами металлов в низших степенях окисления. Структуры подавляющего большинства краун-соединений, как это отмечалось во Введении, действительно можно классифицировать по трем основным типам — А, В и С и их вариациям. К исключениям или, быть может, к самостоятельному типу D следует отнести гомоядерные молекулярные комплексы краун-эфиров с галогенидами таких полуметаллов, как As, Sb, Bi, а также комплексы, природа связи в которых остается не вполне ясной.

Геометрическое соответствие размера атома металла (d_m) размеру полости (d_n) краун-эфира является необходимым, но далеко не достаточным условием для образования внутрисполостных краун-соединений. Принцип такого соответствия фактически запрещает синтез данных соединений только в случае, если $d_m > d_n$. Небольшие по размеру атомы металлов смещаются внутри полости к двум–трем атомам кислорода или «находят» иные возможности образования комплексов (см., например, комплексообразование галогенидов лития, бериллия, металлов подгруппы мышьяка и лантаноидов).^{142, 143} При этом, как правило, атомы металла находятся вне полости молекулы КЭ. Необходимо отметить, что необычные и нетипичные значения к.ч. металлов, находящихся внутри полости молекулы КЭ (например, для атома алюминия в краун-соединении с 15C5) не следует воспринимать как нарушение хорошо известных структурных принципов, поскольку данные отклонения «навязаны» атому металла макроциклической природой полиэфира.

Очевидно, что к необходимым условиям получения краун-соединений с внутрисполостным расположением атома металла следует отнести возможность протекания в растворе реакций ионизации и(или) аутокомплексообразования соли. Все рассмотренные выше внутрисполостные краун-соединения получены в растворителях донорного типа, а так как процессы ионизации или аутокомплексообразования в таких растворителях крайне затруднены, то комплексы с галогенидами металлов в низших степенях окисления весьма слабо изучены. Следует отметить, что такие металлы обычно образуют достаточно прочные полимерные структуры.

Для проведения реакций в направлении образования внутрисполостных комплексов в раствор солей вводят акцепторы галогенид-ионов. Однако при этом всегда получаются гетеро- или гомоядерные, но разновалентные ионные комплексы, в которых внутрисполостной катион образован ионом металла с наименьшим сродством к атому галогена (более слабая кислота Льюиса). В этом отношении показателен пример перехода комплексов на основе SbX_3 в присутствии SbX_5 из типа D в тип А.

Введение в систему универсального растворителя — воды, — как правило, препятствует образованию внутрисполостных краун-соединений или разрушает их, т.е. приводит к переходу от типа А к типам В или С, в которых фрагменты объединяются системой водородных связей. Нам известны только три случая, когда в присутствии воды атом металла остается в полости макроцикла — это комплексы, образующиеся при взаимодействии 15C5 с CoCl_2 (см.⁴²) и с MgCl_2 (см.¹⁴), а также CaCl_2 с 18C6 .⁷

Появление воды в системе соль–КЭ–органический растворитель резко изменяет характер взаимодействия между компонентами. При этом происходит либо гидратация катиона, сопровождающаяся вытеснением из его координационной сферы молекул органического растворителя, либо гидролиз, сопровождающийся появлением в растворе галогенводорода, иона оксония, оксидов, гидроксидов и ряда других продуктов. Однако причины появления воды в зоне реакции в большинстве работ остаются за рамками специального обсуждения. Конечно, случаи, связанные с использованием кристаллогидратов или обычных (не осушенных) растворителей, вполне понятны и не требуют разъяснений, тем более что гидратированные соединения образуются в этих условиях с достаточно большими выходами.

Менее однозначна ситуация, когда в реакциях используются абсолютные растворители и тщательно обезвоженные соли, но из растворов выделяются монокристаллы гидратированных комплексов. Поскольку их выход не превышает 5–8% (см., например,^{7, 14, 41}) гидратацию солей можно отнести за счет остаточных следов влаги в исходных веществах и растворителях, а также за счет аномальной гидрофильности солей некоторых двухвалентных металлов.

И, наконец, наиболее сложным для объяснения является случай появления воды в реакциях краун-эфиров с некоторыми безводными галогенидами металлов в высших степенях окисления, например с MoCl_5 (см.⁷⁵) и TaCl_5 .^{115, 116} Образующиеся при таком взаимодействии комплексы никогда не имеют и, видимо, не могут иметь строения классических внутрисполостных краун-соединений, так как для этого катион должен иметь как минимум заряд $3+$, чего не наблюдается ни в одной из описанных выше структур. Но в данных реакциях всегда образуется целая гамма различных веществ, в том числе и продуктов гидролиза, причем их выход достигает 20–30%. Такой выход намного превышает выход, рассчитанный с учетом всех возможных источников остаточной влаги, которые могли бы находиться в зоне реакции. В связи с этим мы не видим иного объяснения протекания реакций гидролиза, кроме глубокого расщепления молекулы полиэфира, сопровождающегося образованием больших количеств воды. При этом остаточная влага, вносимая в зону реакции с исходными веществами и растворителем, может играть роль инициатора реакции расщепления макроцикла. Учитывая указанные выше особенности поведения солей, нам представляются весьма сомнительными не только результаты экспериментов по экстракции и разделению галогенидов металлов (а, возможно, и соединений других типов) с использованием краун-эфиров, но и сама идеология этих работ.

Изучение реакций сольватации и комплексообразования — основная задача координационной химии, — хотя эти же реакции в явном или неявном виде участвуют во многих процессах, далеких от изучаемых данной областью

химии. В этом отношении химия макроциклических соединений (особенно ее структурный аспект), безусловно, полезна для развития общих модельных представлений о взаимодействии компонентов сложных систем, которые могут быть использованы в различных разделах химии.

Например, известны продукты внедрения в межслоевое пространство графита солей акцепторного типа (обычно галогенидов металлов, кислот Льюиса), так называемые соединения внедрения графита (СВГ). Большую часть среди них составляют соединения, образованные галогенидами металлов MX_n , которые внедряются в графит только в присутствии свободного галогена или галогенидов металлов в высших степенях окисления M^*X_m (гетеро-СВГ). Если рассматривать графитовую сетку как полилиганд, подобное поведение солей MX_n легко объясняется с позиций образования гетеро-краун-соединений, т.е. в предположении протекания реакций ионизации, аутокомплексобразования и, наконец, внедрения в межслоевое пространство ионных солей типа $\{[\text{M}^*\text{X}_{m-1}]^+[\text{MX}_{n+1}]^-\}$ или $\{[\text{X}^+[\text{MX}_{n+1}]^-\}$.

Другой пример связан с химией каталитических систем Циглера–Натта, нанесенных на минеральные носители, поверхностный слой которых, в принципе, также можно рассматривать как полилиганд. Известно, что введение в состав катализаторов $\text{AlRR}'\text{R}''-\text{TiXX}'\text{X}''$, где $\text{R} = \text{Alk}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{Hal}$; $\text{X} = \text{Hal}$, $\text{X}' = \text{Alk}$, $\text{X}'' = \text{C}_5\text{H}_5$ и т.д., солей магния, например MgCl_2 , на несколько порядков увеличивает их активность в реакции полимеризации олефинов. Соли алюминия и титана могут формировать как катионную, так и анионную составляющую комплексов, а магний в комплексах с КЭ входит только в состав катиона. Таким образом, магний является эффективным конкурентом первым двум металлам в образовании катионов, «заставляя» их образовывать анионы. Можно ожидать, что и соли других металлов, способные к ионизации, но не склонные к реакции аутокомплексобразования (например, ScCl_3), будут так же, как и MgCl_2 , эффективными в качестве промоторов реакции полимеризации.

Литература

- М.Хираока. *Краун-соединения*. Мир, Москва, 1986. 363 с.
- А.Ю.Цивадзе, А.А.Варнек, В.Е.Хуторский. *Координационные соединения металлов с краун-лигандами*. Наука, Москва, 1991. 397 с.
- Н.Р.Стрельцова, А.А.Варнек, А.С.Глебов, В.К.Бельский. В кн. *Проблемы кристаллохимии*, Наука, Москва, 1989. С.47
- N.K.Dalley. In *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*. (Ed. R.M.Izatt). Academic Press, New York, 1978. P.200
- N.S.Poonia. In *Progress in Macrocyclic Chemistry. Vol. 1*. (Ed. R.M.Izatt). Interscience, New York, 1979. P.115
- F.Gingl, W.Hiller, J.Strahle, H.Borgholte, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **606**, 91 (1991)
- В.К.Бельский, Н.Р.Стрельцова, Б.М.Булычев, Л.В.Ивакина, П.А.Стороженко. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2676 (1992)
- T.Chang, M.Zhao, N.Hu, Z.Jin. *Rev. Chim. Miner.*, **24**, 382 (1987)
- В.К.Бельский, Б.М.Булычев, Н.Р.Стрельцова, Л.В.Ивакина, П.А.Стороженко. *Журн. общ. химии*, **59**, 1806 (1989)
- S.G.Bott, A.Alvanipour, J.L.Atwood. *J. Inclusion Phen.*, **10**, 153 (1991)
- Ю.А.Симонов, В.О.Гельмбольдт, Э.В.Ганин, А.А.Дворкин, М.С.Фонарь, Л.В.Остапчук, Я.Липковский. *Координац. химия*, **21**, 760 (1995)
- М.С.Фонарь, Ю.А.Симонов, М.Д.Мазус, Э.В.Ганин, В.О.Гельмбольдт. *Кристаллография*, **42**, 858 (1997)
- M.Newman, E.C.Steiner, F.P. van Remoortere, F.P.Boer. *Inorg. Chem.*, **14**, 734 (1975)
- Н.Р.Стрельцова, Б.М.Булычев, В.К.Бельский, О.К.Киреева. *Журн. общ. химии*, **61**, 795 (1991)
- Н.Р.Стрельцова, Л.В.Ивакина, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев, В.К.Бельский. *Докл. АН СССР*, **291**, 1373 (1986)
- J.L.Atwood, S.G.Bott, C.M.Means, A.W.Coleman, H.Zhang, M.T.May. *Inorg. Chem.*, **29**, 467 (1990)
- Н.Р.Стрельцова, В.К.Бельский, Л.В.Ивакина, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев. *Координац. химия*, **13**, 1101 (1987)
- S.G.Bott, H.Elgamal, J.L.Atwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1796 (1985)
- В.О.Гельмбольдт, Э.В.Ганин, Ю.А.Симонов, Л.В.Остапчук, М.С.Фонарь, Я.Липковский, А.А.Дворкин, А.А.Эннан. *Координац. химия*, **21**, 183 (1995)
- P.P.North, E.C.Steiner, F.P. van Remoortere, F.P.Boer. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32**, 370 (1976)
- G.R.Willey, M.T.Lakin, N.W.Alcock. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1619 (1992)
- Н.Р.Стрельцова, В.К.Бельский, Б.М.Булычев, О.К.Киреева. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1822 (1992)
- G.R.Willey, P.R.Meehan, M.D.Rudd, M.G.B.Drew. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3173 (1995)
- G.R.Willey, J.Palin, N.W.Alcock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1117 (1992)
- В.К.Бельский, Б.М.Булычев, Н.Р.Стрельцова. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1531 (1992)
- S.G.Bott, H.Prinz, A.Alvanipour, J.L.Atwood. *J. Coord. Chem.*, **16**, 303 (1987)
- Н.Р.Стрельцова, Л.В.Ивакина, В.К.Бельский, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев, А.И.Горбунов. *Журн. общ. химии*, **58**, 861 (1988)
- G.Frenzen, W.Massa, T.Ernst, K.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1393 (1990)
- В.С.Сергиенко, В.К.Борзунов. *Координац. химия*, **17**, 1072 (1991)
- X.Jin, Z.Pan, M.Shao, D.Huang, Z.Tai, J.Zhang. *Kexue Tongbao (Chin.)*, **29**, 319 (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 31470 (1984)
- T.Ernst, K.Dehnicke, H.Goessmann, D.Fenske. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 967 (1990)
- B.B.Hughes, R.C.Haltiwanger, C.G.Pierpont, M.Hampton, G.L.Blackmer. *Inorg. Chem.*, **19**, 1801 (1980)
- R.Chenevert, D.Chamberland, M.Simard, F.Brisse. *Can. J. Chem.*, **68**, 797 (1990)
- X.Jin, Z.Pan, Y.Tang, D.Huang, Z.Tai, J.Zhang. *Kexue Tongbao (Chin.)*, **27**, 1044 (1982); *Chem. Abstr.*, **97**, 206031 (1983)
- X.Jin, Z.Pan, Y.Tang, D.Huang, Z.Tai, J.Zhang. *Kexue Tongbao (Chin.)*, **28**, 1334 (1983)
- S.B.Larson, S.H.Simonsen, J.N.Ramsden, J.J.Lagowski. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **46**, 1930 (1990)
- Л.В.Ивакина, Н.Р.Стрельцова, В.К.Бельский, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев, А.Б.Тарасов. *Журн. общ. химии*, **57**, 1600 (1987)
- R.Chenevert, D.Chamberland, M.Simard, F.Brisse. *Can. J. Chem.*, **67**, 32 (1989)
- U.Russo, G.Valle, G.J.Long, E.O.Schlemper. *Inorg. Chem.*, **26**, 665 (1987)
- Л.В.Ивакина, Н.Р.Стрельцова, В.К.Бельский, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев, А.И.Горбунов. *Журн. общ. химии*, **58**, 349 (1988)
- Н.Р.Стрельцова, А.Б.Тарасов, В.К.Бельский, Б.М.Булычев. *Журн. общ. химии*, **60**, 2337 (1990)
- Н.Р.Стрельцова, В.К.Бельский, Б.М.Булычев, О.К.Киреева. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1815 (1992)
- О.К.Киреева, В.М.Булычев, Н.Р.Стрельцова, В.К.Бельский, А.Г.Дунин. *Polyhedron*, **11**, 1801 (1992)
- N.R.Streltsova, V.K.Belsky, B.M.Bulychev, O.K.Kireeva. *Inorg. Chim. Acta*, **189**, 111 (1991)
- Н.Р.Стрельцова, Л.В.Ивакина, П.А.Стороженко, В.К.Бельский, Б.М.Булычев, А.И.Горбунов. *Журн. общ. химии*, **59**, 40 (1989)
- В.М.Булычев, О.К.Киреева, В.К.Бельский, Н.Р.Стрельцова. *Polyhedron*, **11**, 1809 (1992)
- W.Massa, T.Ernst, K.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 563 (1990)
- T.B.Vance Jr., E.M.Holt, C.G.Pierpont, S.L.Holt. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, 150 (1980)
- N.S.Fender, S.S.Finegan, D.Miller, M.Mitchell, I.A.Kahwa, F.R.Fronczek. *Inorg. Chem.*, **33**, 4002 (1994)

50. K.Ruhland-Senge, U.Mueller. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 995 (1990)
51. J.Jarrin, F.Dawans, F.Robert, Y.Jeannin. *Polyhedron*, **1**, 409 (1982)
52. N.P.Rath, E.M.Holt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 665 (1985)
53. J.P.Jasinski, N.R.Rath, E.M.Holt. *Inorg. Chim. Acta*, **97**, 91 (1985)
54. F.P.van Remoortere, F.P.Boer, E.C.Steiner. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 1420 (1975)
55. D.Fenske, H.Goesmann, T.Ernst, K.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 101 (1990)
56. V.K.Belsky, N.R.Streltsova, O.K.Kireeva, B.M.Bulychev, T.A.Sokolova. *Inorg. Chim. Acta*, **183**, 189 (1991)
57. Н.П.Стрельцова, В.К.Бельский, Б.М.Булычев, О.К.Киреева. *Журн. неорг. химии*, **36**, 2024 (1991)
58. F.Dejehet, R.Debuyt, M.Spirlet, J.-P.Declercq, M.van Meerssche. *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.*, **80**, 819 (1983)
59. J.Feneau-Dupont, J.-P.Declercq, G.Germain, M.van Meerssche, E.Arte. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 1215 (1979)
60. T.B.Rubtsova, O.K.Kireeva, B.M.Bulychev, N.R.Streltsova, V.K.Belsky, B.P.Tarasov. *Polyhedron*, **11**, 1929 (1992)
61. I.A.Kahwa, D.Miller, M.Mitchel, F.R.Fronczek, R.G.Goodrich, D.J.Williams, C.A.O'Mahoney, A.M.Z.Slawin, S.V.Ley, C.J.Groombridge. *Inorg. Chem.*, **31**, 3963 (1992)
62. T.Sakurai, K.Kobayashi, S.Tsuboyama. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **39**, 206 (1983)
63. W.Dreissig, Z.Dauter, A.Cygan, J.F.Biernat. *Inorg. Chim. Acta*, **96**, 21 (1985)
64. J.F.Biernat, A.Cygan, E.Luboch, Yu.A.Simonov, T.I.Malinovski, V.K.Belsky, N.F.Bolotina. *J. Inclus. Phen.*, **15**, 369 (1993)
65. Л.В.Ивакина, В.К.Бельский, Н.П.Стрельцова, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев. *Журн. структ. химии*, **30**, (3), 161 (1989)
66. V.K.Belsky, N.R.Streltsova, B.M.Bulychev, P.A.Storozhenko, L.V.Ivakina, A.I.Gorbunov. *Inorg. Chim. Acta*, **164**, 211 (1989)
67. F.Dejehet, R.Debuyt, J.-P.Declercq. *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.*, **83**, 85 (1986)
68. В.К.Бельский, Л.В.Ивакина, Н.П.Стрельцова, П.А.Стороженко, Б.М.Булычев. *Журн. структ. химии*, **30**, (4), 188 (1989)
69. K.M.Doxsee, J.R.Hagadorn, T.J.R.Weakley. *Inorg. Chem.*, **33**, 2600 (1994)
70. Н.П.Стрельцова, М.Г.Иванов, С.Д.Вашенко, В.К.Бельский, И.И.Калиниченко. *Координац. химия*, **17**, 786 (1991)
71. N.W.Alcock, M.Ravindran, G.R.Wiley. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **49**, 507 (1993)
72. V.Borgsen, F.Weller, K.Dehnicke. *Chem.-Ztg.*, **114**, 111 (1990)
73. H.Prinz, S.G.Bott, J.L.Atwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2113 (1986)
74. E.Hey-Hawkins, H.G.von Schnering. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **46**, 307 (1991)
75. Б.М.Булычев, В.К.Бельский, Н.П.Стрельцова. *Журн. неорг. химии*, **38**, 72 (1993)
76. В.С.Сергиенко, А.Б.Илюхин, А.В.Лузикова, М.А.Порай-Кошиц. *Координац. химия*, **17**, 1489 (1991)
77. В.С.Сергиенко, Л.Х.Миначева, Н.Х.Ашурова, М.А.Порай-Кошиц, К.Г.Якубов, В.К.Сахарова. *Координац. химия*, **17**, 381 (1991)
78. В.С.Сергиенко, Л.Х.Миначева, Г.Г.Садиков, Н.Х.Ашурова, В.В.Минин, К.Г.Якубов, В.М.Щербаков. *Координац. химия*, **18**, 346 (1992)
79. G.Helgesson, S.Jagner. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1069 (1993)
80. C.R.Paige, M.F.Richardson. *Can. J. Chem.*, **62**, 332 (1984)
81. A.C.Hazell. In *The 14th International Congress on Crystallography. (Abstracts of Reports)*. Netherlands, 1988. P.180
82. Н.П.Стрельцова, М.Г.Иванов, С.Д.Вашенко, В.К.Бельский, И.И.Калиниченко. *Координац. химия*, **17**, 646 (1991)
83. P.C.Stark, M.Huff, E.A.Babaiian, L.M.Barden, D.C.Hrneir, S.G.Bott, J.L.Atwood. *J. Inclus. Phen.*, **5**, 683 (1987)
84. E.A.Babaiian, L.M.Barden, D.C.Hrneir, W.E.Hunter, J.L.Atwood. *J. Inclus. Phen.*, **5**, 605 (1987)
85. B.Neumueller, F.Gahlmann, M.Schaefer, S.Magull. *J. Organomet. Chem.*, **440**, 263 (1992)
86. M.G.B.Drew, D.G.Nicholson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1543 (1986)
87. E.Hough, D.G.Nicholson, A.K.Vasudevan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2335 (1986)
88. В.К.Бельский, Б.М.Булычев, Н.П.Стрельцова, П.А.Стороженко, Л.В.Ивакина. *Докл. АН СССР*, **303**, 1137 (1988)
89. P.A.Cusack, B.N.Patel, P.J.Smith, D.W.Allen, I.W.Nowell. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1239 (1984)
90. G.Valle, A.Cassol, U.Russo. *Inorg. Chim. Acta*, **82**, 81 (1984)
91. M.Takahashi, T.Kitazawa, M.Takeda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1779 (1993)
92. R.Garbe, B.Vollmer, B.Neumuller, J.Pebler, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **619**, 271 (1993)
93. E.Hough, D.G.Nicholson, A.K.Vasudevan. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 427 (1987)
94. M.Schaefer, J.Pebler, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **611**, 149 (1992)
95. A.Neuhaus, G.Frenzen, J.Pebler, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **618**, 93 (1992)
96. M.Schaefer, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **614**, 21, 1992
97. J.Feneau-Dupont, E.Arte, J.-P.Declercq, G.Germain, M.van Meerssche. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 1217 (1979)
98. R.D.Rogers. *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 175 (1987)
99. R.D.Rogers, A.N.Rollins, M.M.Benning. *Inorg. Chem.*, **27**, 3826 (1988)
100. R.D.Rogers, L.Nunez. *Inorg. Chim. Acta*, **172**, 173 (1990)
101. R.D.Rogers. *J. Coord. Chem.*, **16**, 415 (1988)
102. R.D.Rogers, E.J.Voss. *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 181 (1987)
103. L.Nunez, R.D.Rogers. *J. Cryst. Spectr. Res.*, **22**, 265 (1992)
104. N.Hu, Z.Li, Q.Zhou, B.Yang, Z.Jin, J.Ni. *Yingong Huaxue*, **4** (6), 22 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 141082 (1987)
105. Z.Li, J.Ni, G.Xu, J.Ren. *Kexue Tongbao*, **31**, 956 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 9525 (1987)
106. R.D.Rogers, L.K.Kurihara. *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 277 (1987)
107. R.D.Rogers, L.K.Kurihara. *Inorg. Chim. Acta*, **130**, 131 (1987)
108. R.D.Rogers, L.K.Kurihara. *Inorg. Chim. Acta*, **116**, 171 (1986)
109. R.D.Rogers, L.K.Kurihara. *J. Less-Common Met.*, **127**, 268 (1987)
110. R.D.Rogers, L.K.Kurihara. *Inorg. Chem.*, **26**, 1498 (1987)
111. R.D.Rogers, A.N.Rollins, R.D.Etzenhouser, E.J.Voss, C.B.Bauer. *Inorg. Chem.*, **32**, 3451 (1993)
112. R.D.Rogers, L.K.Kurihara, E.J.Voss. *Inorg. Chem.*, **26**, 2360 (1987)
113. R.D.Rogers. *Inorg. Chim. Acta*, **133**, 347 (1987)
114. R.D.Rogers, R.D.Etzenhouser. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **44**, 1533 (1988)
115. Б.М.Булычев, В.К.Бельский. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1834 (1995)
116. Б.М.Булычев, В.К.Бельский. *Журн. неорг. химии*, **42**, 260 (1997)
117. H.Stenger, F.Weller, K.Dehnicke. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **606**, 109 (1991)
118. D.A.Pears, S.J.Fraser, J.Crosby, B.L.Allwood, D.J.Williams. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **42**, 51 (1986)
119. H.von Arnim, K.Dehnicke, K.Maczek, D.Fenske. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **48**, 1331 (1993)
120. I.A.Kahwa, D.Miller, M.Mitchell, F.R.Fronczek. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **49**, 320 (1993)
121. Ю.А.Симонов, В.Х.Кравцов, М.С.Фонарь, А.Ю.Назаренко. *Журн. неорг. химии*, **41**, 388 (1996)
122. A.Yu.Nazarenko, O.I.Kronikovski, M.S.Fonari, Yu.A.Simonov. *Supramol. Chem.*, **3**, 777 (1994)
123. A.Yu.Nazarenko, E.B.Rusanov. *Pol. J. Chem.*, **68**, 1233 (1994)
124. H.von Arnim, K.Dehnicke, K.Maczek, D.Fenske. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **619**, 1704 (1993)
125. N.W.Alcock, M.Ravindran, G.R.Wiley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1063 (1989)
126. R.D.Rogers, A.H.Bond, S.Aguinaga, A.Reyes. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2967 (1992)
127. M.Schaefer, G.Frenzen, B.Neumuller, K.Dehnicke. *Angew. Chem.*, **104**, 354 (1992)
128. R.D.Rogers, M.M.Benning, R.D.Etzenhouser, A.N.Rollins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1586 (1989)
129. R.D.Rogers, M.M.Benning, R.D.Etzenhouser, A.N.Rollins. *J. Coord. Chem.*, **26**, 299 (1992)
130. R.D.Rogers. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **44**, 638 (1988)
131. R.D.Rogers, L.K.Kurihara, M.M.Benning. *Inorg. Chem.*, **26**, 4346 (1987)
132. D.C.Moody, R.R.Ryan. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **8**, 933 (1979)

133. R.D.Rogers. *Lanthanide Actinide Res.*, **3**, 71 (1989)
134. R.D.Rogers, M.M.Benning. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **44**, 641 (1988)
135. R.D.Rogers, L.K.Kurihara, M.M.Benning. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 13 (1988)
136. M.M.Benning, L.K.Kurihara, R.D.Rogers. *J. Less-Common Met.*, **127**, 269 (1987)
137. P.Zheng, M.Wang, B.Wang, J.Wu, W.Wang, J.Lin. *Acta Chim. Sin.*, **46**, 837 (1988); *РЖХим.*, 6 Б 2086 (1989)
138. R.D.Rogers, A.H.Bond, W.G.Hipple. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **20**, 611 (1990)
139. G.C.de Villardi, P.Charpin, R.-M.Costes, G.Folcher, P.Plurien, P.Rigny, C.De Rango. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 90 (1978)
140. R.D.Rogers, M.M.Benning. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **44**, 1397 (1988)
141. G.Bombieri, G.De Paoli. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1889 (1978)
142. Z.Mao, Z.Zhou, Z.Hong, H.Yang, M.Zhang, B.Ruan. *Jiegou Huaxue*, **12**, 266 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 312301 (1994)
143. R.D.Rogers, A.N.Rollins, R.F.Henry, J.S.Murdoch, R.D.Etzenhouser, S.E.Huggins, L.Nunez. *Inorg. Chem.*, **30**, 4946 (1991)

STRUCTURAL AND CHEMICAL ASPECTS OF COMPLEX FORMATION IN THE METAL HALIDE – MACROCYCLIC POLYETHER SYSTEMS

V.K.Belsky, B.M.Bulychev

State Scientific Centre of Russian Federation «L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry»

10, Ul. Obukha, 103106 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)975–2450

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939–3181

Structural data for more than two hundred complexes of oxygen-containing crown ethers with metal halides are reviewed. The main types of complexes are distinguished. The characteristic features of the formation of complexes and coordination fragments are discussed.

Bibliography — 143 references.

Received 22nd Mai 1998