

УДК 47–386+541.49

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ 1,2,4-ТРИФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-БИПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ P3Э

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

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

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

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

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

*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Взаимодействие трифенилциклопентадиенилкалия и бипиридина с тетрагидрофуранатами хлоридов лантана, празеодима, эрбия, лютеция и скандия приводит к образованию биядерных $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Pr (II)) и моноядерных $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (III), Lu (IV)), $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Sc}(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$ (V) комплексов ($\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4$ -трифенилциклопентадиенил, $\text{Bipy} =$ бипиридин). Уменьшение ионного радиуса иона P3Э в ряду $\text{La}\dots\text{Sc}$ ведет к образованию моноядерных комплексов вместо биядерных и уменьшению координационного числа центрального иона. Вследствие копланарного расположения двух различных π -систем наблюдается стэкинг-взаимодействие между трифенилциклопентадиенильным лигандом и бипиридином. Молекулярное строение комплексов I–V установлено методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2308609 (I), 2308608 (II), 2308610 (III), 2308611 (IV), 2308607 (V)).

Ключевые слова: лантаниды, трифенилциклопентадиенильный лиганд, бипиридин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24060049, EDN: MVGNFK

Арилзамещенные циклопентадиенильные лиганды играют важную роль в создании новых типов металлоорганических соединений 4*f*-элементов [1–6].

Ранее мы показали, что сочетание в координационной сфере иона редкоземельного элемента (P3Э) одновременно полифенилзамещенного циклопентадиенильного лиганда и полидентатного N-гетероциклического лиганда позволяет получать моноядерные моноциклопентадиенильные комплексы на основе три- и тетрафенилзамещенных циклопентадиенильных лигандов, чего не удастся достичь без их использования [7–9]. Ранее мы сообщали о синтезе и изучении строения трифенилцикло-

пентадиенильных и тетрафенилциклопентадиенильных комплексов середины 4*f*-ряда, а именно комплексов Nd, Tb, Gd с бипиридиновым лигандом [8]. Относительно более простое, по сравнению с полиядерными структурами, характерными для моноциклопентадиенильных соединений с полиарилзамещенными циклопентадиенильными лигандами, строение комплексов типа $[(\text{C}_5\text{H}_{5-n}\text{Ph}_n)\text{LnCl}_2(\text{Bipy})(\text{THF})_n]$ позволяет более детально проанализировать особенности их молекулярного строения и упаковки в кристаллической решетке.

Цель настоящей работы — синтез циклопентадиенил-бипиридиновых комплексов P3Э: $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}(\mu_2\text{-Cl})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (I), Pr (II)),

$[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (III), Lu (IV)), $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Sc}(\text{Bipy})\text{Cl}_2]$ (V) ($\text{Cp}^{\text{Ph}_3} = 1,2,4$ -трифенилциклопентадиенил, $\text{Bipy} =$ бипиридин) и установление различий в их строении в зависимости от величины ионного радиуса металла—комплексообразователя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–V проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушили над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. $\text{LnCl}_3(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Sc}$) получали в соответствии с методикой [10]. Бензилкалий получали по модифицированной литературной методике [11]. 1,2,4-Трифенилциклопентадиен получали по известной методике [12], перекристаллизовывали из абсолютного спирта и высушивали в динамическом вакууме, бипиридин возгоняли в вакууме перед использованием. Элементный анализ комплексов I и III выполняли на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer с добавкой оксида кобальта Co_3O_4 для полноты сгорания. Элементный анализ комплексов II, IV, V проводили на приборе Leco TruSpec Micro CHNS analyzer.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LaCl}_2(\text{Bipy})]_2$ (I). Раствор бензилкалия (0.034 г, 0.26 ммоль) в 5 мл ТГФ медленно при перемешивании добавляли к 10 мл раствора $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$ в ТГФ (0.074 г, 0.25 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1,2,4-трифенилциклопентадиенкалия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии $\text{LaCl}_3(\text{THF})_2$ (0.097 г, 0.25 ммоль) в 15 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем прибавляли раствор Bipy (0.039 г, 0.25 ммоль) в 2 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, выпавший осадок отделяли центрифугированием (4000 об/мин, 10 мин). Осадок экстрагировали ТГФ (2 × 5 мл ТГФ) для растворения остатка комплекса и снова центрифугировали. К объединенному раствору аккуратно добавляли 40 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 3 сут образовались кристаллы комплекса I. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход I 0.098 г (0.074 ммоль, 59%) в виде оранжевого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 59.66; Н 4.23; N 4.16.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{La}_2$

вычислено, %: С 60.11; Н 3.83; N 4.25.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в ТГФ. По данным РСА, элементарная ячейка комплекса I содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула теряется при высушивании в вакууме.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{PrCl}_2(\text{Bipy})]_2$ (II) выполняли по описанной выше методике исходя из 0.068 г (0.52 ммоль) PhCH_2K , 0.147 г (0.5 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$, 0.196 г (0.5 ммоль) $\text{PrCl}_3(\text{THF})_2$ и 0.078 г (0.5 ммоль) Bipy ; объединенный раствор комплекса в ТГФ после центрифугирования реакционной смеси упаривали до объема 10 мл. К сконцентрированному раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана. Выпавший через 2 сут желто-зеленый порошок растворяли в 50 мл ТГФ, к раствору аккуратно добавляли 50 мл гексана. Через 4 сут образовались кристаллы комплекса II. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход II 0.172 г (0.130 ммоль, 52%) в виде желто-зеленого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 59.53; Н 4.10; N 4.25.

Для $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Pr}_2$

вычислено, %: С 59.93; Н 3.81; N 4.24.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор II в ТГФ. По данным РСА, элементарная ячейка комплекса II содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула теряется при высушивании в вакууме.

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{ErCl}_2(\text{Bipy})(\text{THF})]$ (III) выполняли по описанной выше для I методике исходя из 0.034 г (0.26 ммоль) PhCH_2K , 0.074 г (0.25 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$, 0.122 г (0.25 ммоль) $\text{ErCl}_3(\text{THF})_3$ и 0.039 г (0.25 ммоль) Bipy . Выход III 0.114 г (0.150 ммоль, 60%) в виде оранжевого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 58.60; Н 4.39; N 3.76.

Для $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OCl}_2\text{Er}$

вычислено, %: С 58.49; Н 4.38; N 3.69.

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

Синтез $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{LuCl}_2(\text{Bipy})(\text{THF})]$ (IV) выполняли по описанной выше для I методике исходя из 0.034 г (0.26 ммоль) PhCH_2K , 0.074 г (0.25 ммоль) $\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{H}$, 0.124 г (0.25 ммоль) $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ и 0.039 г (0.25 ммоль) Bipy ; полученный при центрифугировании реакционной

смеси осадок экстрагировали 4×15 мл ТГФ. Выход IV 0.078 г (0.102 ммоль, 41%) в виде оранжевого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 57.67; Н 4.27; N 3.53.

Для $C_{37}H_{33}N_2OCl_2Lu$

вычислено, %: С 57.90; Н 4.34; N 3.65.

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

Синтез $[Cr^{Ph_3}ScCl_2(Bipy)]$ (V) выполняли по описанной выше для I методике исходя из 0.034 г (0.26 ммоль) $PhCH_2K$, 0.074 г (0.25 ммоль) $Cr^{Ph_3}H$, 0.092 г (0.25 ммоль) $ScCl_3(THF)_3$ и 0.039 г (0.25 ммоль) $Bipy$; объединенный раствор комплекса в ТГФ после центрифугирования реакционной смеси упаривали до суха. Полученный темный порошок промывали 10 мл толуола и снова растворяли в 7 мл ТГФ. К раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана. Через несколько дней образовались кристаллы комплекса V. Кристаллы сушили в динамическом вакууме. Выход V 0.117 г (0.207 ммоль, 83%) в виде желтого кристаллического порошка.

Найдено, %: С 69.77; Н 5.09; N 4.44.

Для $C_{33}H_{25}N_2Cl_2Sc$

вычислено, %: С 70.11; Н 4.46; N 4.96.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор V в ТГФ. Судя по данным РСА, элементарная ячейка комплекса V содержит одну молекулу ТГФ. Эта молекула теряется при высушивании в вакууме.

РСА комплексов I–V проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (детектор Photon-III, MoK_{α} -излучение, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены в программе SAINT [13]. Учет поглощения кристаллом проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям в программе SADABS [14]. Структуры расшифрованы прямым методом в программе SHELXT [15] и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} в программе SHELXL-2018 [16]. При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Анализ разностных синтезов электронной плотности и параметров атомных смещений показал, что в кристаллах I, II и V наблюдается сильное разупорядочение растворителя (по-видимому, преимущественно ТГФ). Вклад

данных разупорядоченных молекулы исключен из структурных факторов при помощи программы SQUEEZE [17]. Атомы водорода во всех структурах рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.980 Å для метильных, 0.990 Å для метиленовых и 1.000 Å для циклопентадиенильных атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I–V приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2308607–2308611) deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие тетрагидрофуранатов хлоридов РЗЭ $LnCl_3(THF)_x$ ($Ln = La, Pr, Er, Lu, Sc$; ТГФ = тетрагидрофуран) с трифенилциклопентадиенилкалием, а затем с бипиридином в тетрагидрофуране приводит к образованию гетеролигандных комплексов, содержащих в координационной сфере металла трифенилциклопентадиенильный и бипиридиновый лиганды.

Интересно, что подобное лигандное окружение иона РЗЭ — трифенилциклопентадиенильный и бипиридиновый лиганды в сочетании с двумя хлоридными лигандами — приводит к весьма разнообразной геометрии координационной сферы металла и, как следствие, к широкому разнообразию структур комплексов, одинаковых с точки зрения набора лигандов. В случае лантана и празеодима образуются биядерные комплексы $[Cr^{Ph_3}Ln(Bipy)Cl(\mu_2-Cl)]_2$ ($Ln = La$ (I), Pr (II); схема 1). Комплексы I и II были получены перекристаллизацией из смесей ТГФ–гексан в соотношении 1 : 1 в виде оранжево-желтых (I) и желто-зеленых (II) кристаллов мало-растворимых в THF и не растворимых в толуоле.

Строение I и II было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 1, 2). В биядерных изоструктурных комплексах I и II, молекулы которых расположены на центрах инверсии, фрагменты $[Cr^{Ph_3}Ln(Bipy)Cl]$ соединены двумя мостиковыми хлоридными лигандами. Таким образом, каждый из катионов Ln^{3+} координирован трифенилциклопентадиенил-анионом, двумя мостиковыми и одним терминальным хлоридными лигандами и двумя атомами азота бипиридинового лиганда (координационное число металла равно 8). Лиганды образуют

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

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто формула	$C_{66}H_{50}N_4Cl_4La_2, C_4H_8O$	$C_{66}H_{50}N_4Cl_4Pr_2, C_4H_8O$	$C_{37}H_{33}N_2OCl_2Er$	$C_{37}H_{33}N_2OCl_2Lu$	$C_{33}H_{25}N_2OCl_2Sc, C_4H_8O$
<i>M</i>	1390.82	1394.79	759.81	767.52	637.51
<i>T</i> , К	110(2)	120(2)	100(2)	110(2)	110(2)
Кристаллическая система	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pbca$	$Pbca$	$P2_1/c$
<i>Z</i> (<i>Z'</i>)	2 (1)	2 (1)	8 (1)	8 (1)	4 (1)
<i>a</i> , Å	17.852(2)	17.794(4)	16.4730(5)	16.4684(14)	14.746(3)
<i>b</i> , Å	10.1669(16)	10.134(2)	16.5182(5)	16.4320(18)	14.701(3)
<i>c</i> , Å	18.544(3)	18.503(4)	23.365(1)	23.306(2)	15.749(3)
β , град	109.348(4)	108.982(7)	90	90	109.49(3)
<i>V</i> , Å ³	3175.6(8)	3155.0(12)	6357.7(4)	16.4684(14)	3218.4(13)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.445	1.454	1.588	1.617	0.427
μ , мм ⁻¹	1.541	1.735	2.840	3.333	0.689
<i>F</i> (000)	1392	1400	3032	3056	1328
$2\theta_{max}$, град (полнота)	52 (0.998)	54	58 (1.000)	48 (0.994)	58 (0.993)
Число измеренных отражений	21938	16280	46953	47223	22946
Число независимых отражений	6230	6800	6258	6208	8494
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4416	3791	5019	4291	4514
Количество уточняемых параметров	202	344	388	388	343
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0678	0.0863	0.0338	0.0393	0.0597
wR_2 (все данные)	0.1668	0.2242	0.0843	0.0894	0.1596
GOOF	1.049	1.001	0.929	1.019	0.939
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	-1.745/1.882	-1.445/1.465	-0.719/0.984	-1.037/0.573	-0.354/0.342

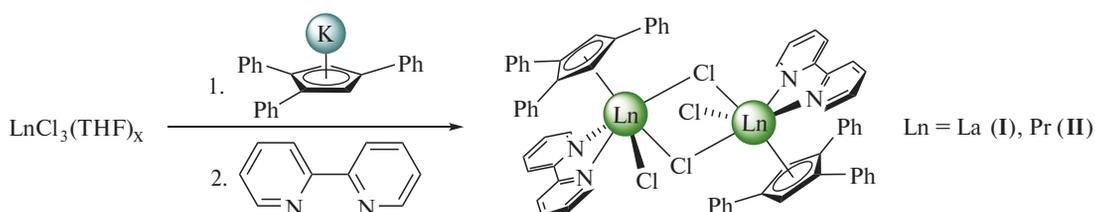


Схема 1. Получение трифенилциклопентадиенил-бипиридиновых комплексов лантана и празеодима.

вокруг металлов псевдооктаэдрическое окружение, считая, что циклопентадиенильный лиганд занимает одну из вершин октаэдра. Расстояния $Ln-Cl_{терм}$ заметно короче расстояний $Ln-Cl_{мост}$ (см. табл. 2), а значения углов $\Sigma_{центрoид} LnCl_{терм}$ в I и II составляют 105.4° и 104.7° соответственно.

Аналогичные реакции тетрагидрофуранатов эрбия, лутетия и скандия с трифенилциклопентадиенилкалием и бипиридином приводят к образованию мооядерных комплексов $[Cp^{Ph3}Ln(Bipy)Cl_2(THF)]$ ($Ln = Er$, (III) Lu (IV)), $[Cp^{Ph3}Sc(Bipy)Cl_2]$ (V) (схема 2).

В отличие от лантана и празеодима, ионы которых имеют сравнительно большие ионные радиусы, остальные члены 4*f*-ряда дают моноядерные комплексы $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})\text{Cl}_2(\text{THF})]$ (III, IV) (КЧ 8) ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$), подобные описанным нами ранее [8] аналогичным три- и тетрафенилциклопентадиенильным комплексам Nd, Gd, Tb. Для скандия же, имеющего наименьший из всех РЗЭ ионный радиус, образуется комплекс $[\text{Cp}^{\text{Ph}_3}\text{Ln}(\text{Bipy})$

$\text{Cl}_2]$ (V) (КЧ 7). Как и в описанных ранее комплексах, в полученных соединениях присутствуют стэкинг-взаимодействия между фенильными заместителями циклопентадиенильных колец и бипиридиновыми лигандами. Особенности данных взаимодействий будут рассмотрены нами далее.

Комплексы III и IV изоструктурны, катион лантанида в них координирован циклопентадие-

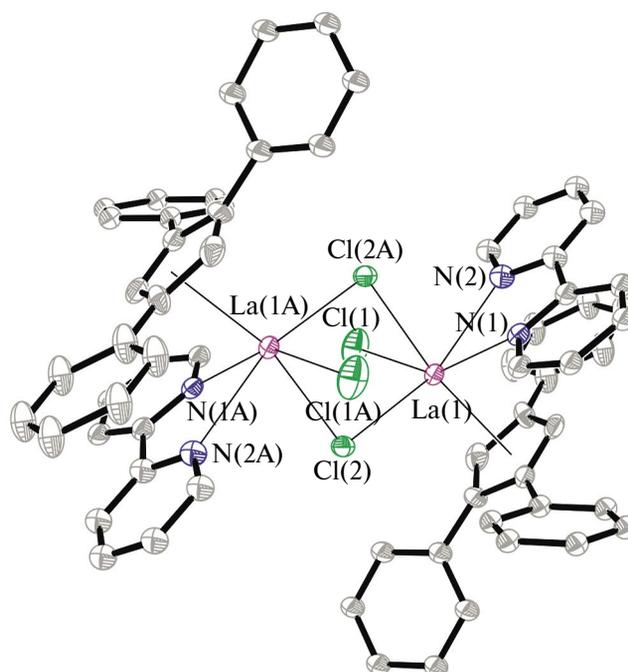


Рис. 1. Строение комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$). Здесь и далее атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Таблица 2. Основные структурные параметры трифенилциклопентадиенил-бипиридиновых комплексов

Комплекс	Длины связей Ln–Cl, Å	Длины связей Ln–N, Å	Длина связи Ln–O, Å	Расстояние Ln–C _{центрора} , Å	Угол разворота фенильного кольца в положении 4, град	Углы разворота фенильных колец в положениях 1 и 2, град	Угол NLnN, град
I	2.739(3) (терм.); 2.928(2), 2.830(2) (мост.)	2.59(1)–2.69(1)		2.60	5.9	41.4, 34.0	58.6(4)–62.3(4)
II	2.689(3) (терм.); 2.793(3), 2.886(3) (мост.)	2.59(1)		2.542	12.0	34.0, 38.1	62.6(3)
III	2.5715(9), 2.5774(9)	2.451(3)–2.456(3)	2.452(2)	2.409	7.2	22.1, 50.5	66.8(1)
IV	2.539(1), 2.546(1)	2.411–2.412 (5)	2.437(4)	2.384	6.3	21.8, 51.5	67.92(15)
V	2.315(1), 2.324 (1)	2.315(3)–2.324(2)		2.209	6.8	43.3, 39.9	69.7(1)

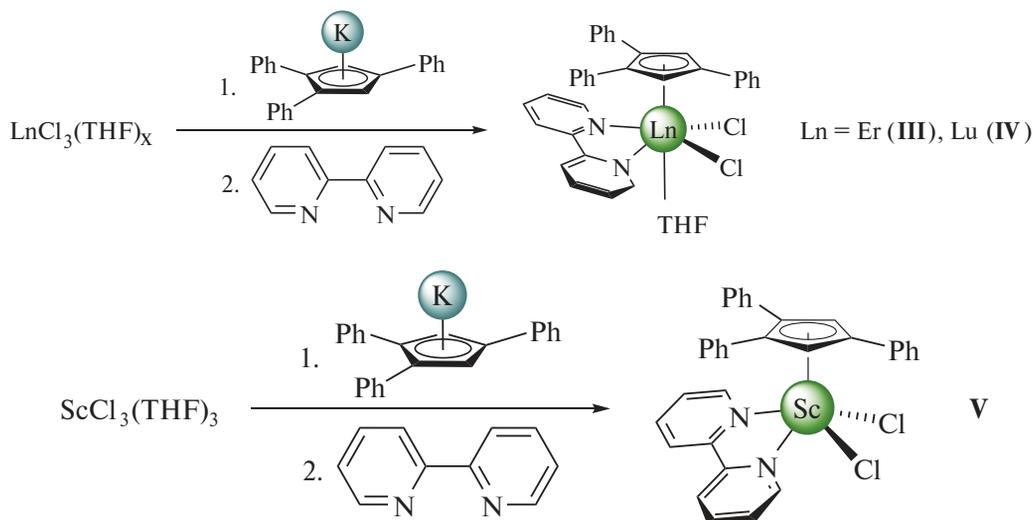
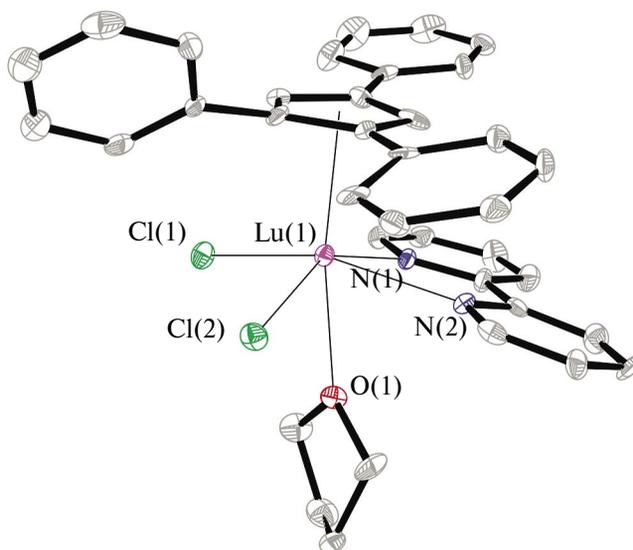


Схема 2. Синтез комплексов III–V.

Рис. 2. Строение комплекса IV в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$).

нильным анионом, двумя хлоридными лигандами, двумя атомами азота бипиридина и атомом кислорода молекулы ТГФ (рис. 2). От комплексов более легких лантанидов комплексы III и IV отличаются, в первую очередь, геометрией бипиридинового лиганда: атом лантанида практически не выходит из плоскости бипиридинового лиганда.

Комплекс V от комплексов III и IV отличается отсутствием координированного с катионом металла тетрагидрофурана, КЧ(Sc) 7 (рис. 3). Координационный полиэдр металла можно описать как искаженную тетрагональную пирамиду, в вершине которой лежит циклопентаиде-

нильный лиганд. Расстояние от скандия до плоскости C1C1NN составляет 0.896 Å. Отсутствие в координационной сфере сольватной молекулы ТГФ, которая экранирует π -систему бипиридина, приводит к несколько другой межмолекулярной упаковке. Если во всех рассмотренных выше соединениях межмолекулярные взаимодействия преимущественно являются взаимодействиями Н...Н и С...Н, то в V реализуется стэкинг-взаимодействие с расстоянием С...С 3.45 Å (рис. 4).

Как нами отмечалось выше, в кристаллах I–V во всех случаях можно предположить наличие внутримолекулярного стэкинг-взаимодействия

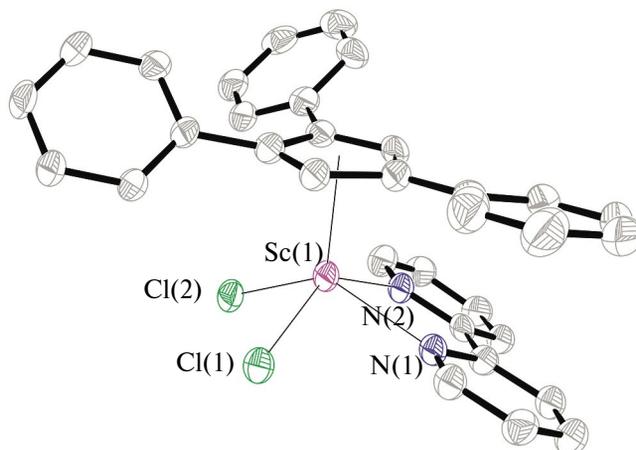


Рис. 3. Строение комплекса V в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($\rho = 50\%$).

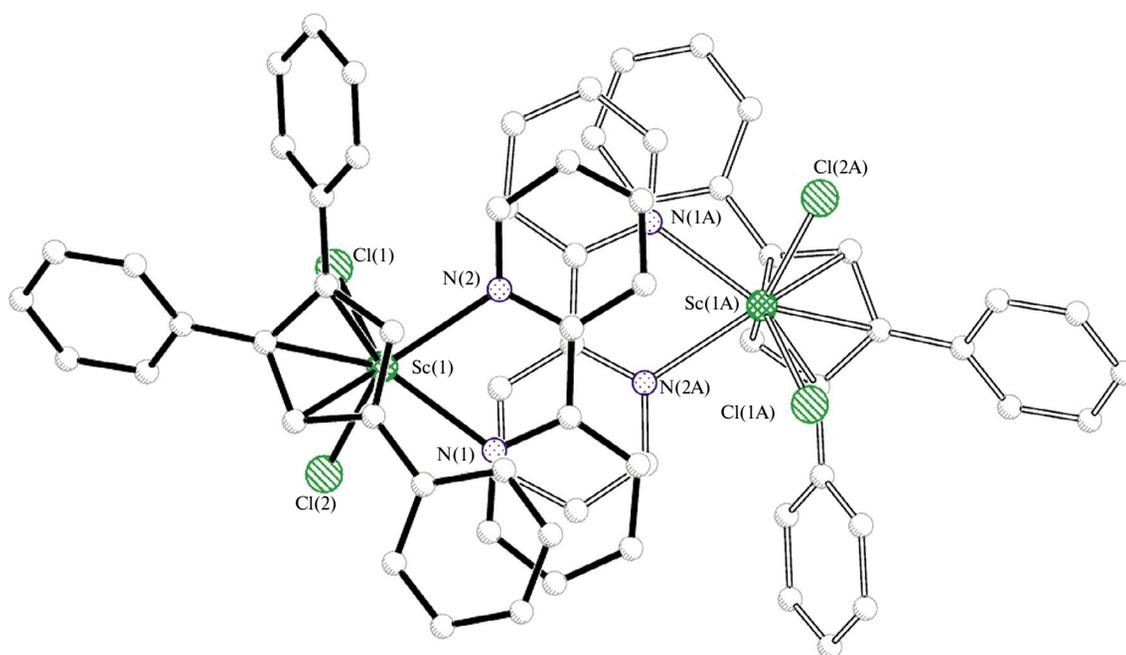


Рис. 4. Центросимметричные стэкинг-димеры в кристаллической структуре V.

(рис. 5). Данный факт обусловлен тем, что в исследуемых комплексах хлорид-анионы и атомы азота располагаются приблизительно в одной плоскости (среднеквадратическое отклонение не более 0.05 \AA). Указанная плоскость оказывается копланарной циклопентадиенильному лиганду, что, в свою очередь, способствует перекрытию π -систем фенильных заместителей и бипиридинового лиганда. Учитывая, что фенильные заместители в положениях 1 и 2 всегда развернуты по отношению к циклопентадиенильному лиганду, единственной возможной парой циклов, которые могут образо-

вывать стэкинг-взаимодействия, являются фенильный фрагмент в положении 4 циклопентадиенильного лиганда и бипиридин. Эффективность стэкинг-взаимодействия регулируется и ионным радиусом иона редкоземельного элемента.

Следует отметить, что в трех различных типах комплексов (с точки зрения кристаллической симметрии) характер перекрытия π -систем фактически не меняется, а углы между фенильным заместителем в положении 4 и пиридиновым кольцом составляют 8.6° в ком-

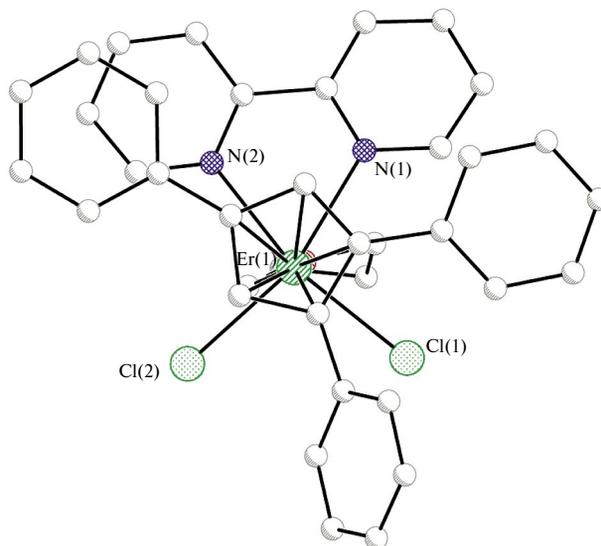


Рис. 5. Характер наложения π -систем, вовлеченных во внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия.

плексах I и II, 17° в III и IV и 19° в V. Кратчайшие расстояния между атомами углерода разных ароматических колец лежат в интервале 3.1–3.3 Å.

В результате данной работы были получены и структурно охарактеризованы моно- и биядерные гетеролигандные трифенилциклопентадиенилбипиридиновые комплексы РЗЭ, общей характеристикой которых является копланарное расположение двух различных π -систем (трифенилциклопентадиенильный лиганд и бипиридин), которые могут реализовывать стэкинг-взаимодействие. Интересно, что эта закономерность наблюдается как для моноядерных, так и для биядерных комплексов. Учитывая, что указанные π -системы могут выступать в качестве лигандов-антенн π -типа (трифенилциклопентадиенильный лиганд) и σ -типа (бипиридин), это открывает возможность получения, с использованием данного набора лигандов, также и гетерометаллических комплексов, перспективных с точки зрения фотофизических свойств.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arndt S., Okuda J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 1953.
2. Edelmann F.T. // Comprehensive Organometallic Chemistry III, Elsevier, 2007. 190 p.
3. Day B. M., Guo F. S., Layfield R.A. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 8. P. 1880.
4. Evans W.J., Davis B.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2119.
5. Harder S., Naglav D., Ruspic C. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 37. P. 12272.
6. Kelly R.P., Bell T.D.M., Cox R.P. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. № 23. P. 5624.
7. Bardonov D., Komarov P.D., Ovchinnikova V.I. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.
8. Bardonov D.A., Puntus L.N., Taidakov I.V. et al. // Mendeleev Commun. V. 32. № 2. P. 198.
9. Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
10. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer) / Eds Edelmann F.T., Herrmann W.A., Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
11. Lochmann L., Trekoval J. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. № 1. P. 1.
12. Hirsch S.S., Bailey W.J.J. // Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
13. Bruker. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.

14. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
16. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 71. P. 3.
17. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71 № 1. P. 9.

STRUCTURAL DIVERSITY OF HETEROLIGAND 1,2,4-TRIPHENYLCYCLOPENTADIENYL-BIPYRIDINE COMPLEXES OF RARE EARTH METALS

D. A. Bardonov^{a, b}, K. A. Lysenko^{b, c}, S. S. Degtyareva^{a, b}, I. E. Nifantiev^{a, c},
and D. M. Roitershtein^{a, d, *}

^a Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b National Research University, Higher School of Economics, Moscow, Russia

^c Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^d Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: roiter@yandex.ru

Abstract—The reaction of triphenylcyclopentadienyl potassium and bipyridine with lanthanum, praseodymium, erbium, lutetium, and scandium chloride tetrahydrofuranates results in the formation of binuclear [Cp^{Ph3}Ln(Bipy)Cl(μ₂-Cl)]₂ (Ln = La (I), Pr (II)) and mononuclear [Cp^{Ph3}Ln(Bipy)Cl₂(THF)] (Ln = Er (III), Lu (IV), [Cp^{Ph3}Sc(Bipy)Cl₂] (V) complexes (Cp^{Ph3} = 1,2,4-triphenylcyclopentadienyl, Bipy = bipyridine). The decrease in the REE radius in the series La...Sc results in the formation of mononuclear instead of binuclear complexes and in a decrease in the coordination number of the central ion. The coplanar arrangement of two different π-systems gives rise to stacking interactions between the triphenylcyclopentadienyl ligand and bipyridine. The molecular structure of complexes I–V was established by X-ray diffraction analysis (CCDC nos. 2308609 (I), 2308608 (II), 2308610 (III), 2308611 (IV), 2308607 (V)).

Keywords: lanthanides, triphenylcyclopentadienyl ligand, bipyridine, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

- Arndt S., Okuda J. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 1953.
- Edelmann F.T. // Comprehensive Organometallic Chemistry III, Elsevier, 2007. 190 p.
- Day B. M., Guo F. S., Layfield R.A. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. № 8. P. 1880.
- Evans W.J., Davis B.L. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 6. P. 2119.
- Harder S., Naglav D., Ruspic C. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 37. P. 12272.
- Kelly R.P., Bell T.D.M., Cox R.P. et al. // Organometallics. 2015. V. 34. № 23. P. 5624.
- Bardonov D., Komarov P.D., Ovchinnikova V.I. et al. // Organometallics. 2021. V. 40. № 9. P. 1235.
- Bardonov D.A., Puntus L.N., Taidakov I.V. et al. // Mendeleev Commun. V. 32. № 2. P. 198.
- Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 16. P. 10199.
- Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrmann/Brauer) / Eds Edelmann F.T., Herrmann W.A., Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
- Lochmann L., Trekval J. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 326. № 1. P. 1.
- Hirsch S.S., Bailey W.J.J. // Org. Chem. 1978. V. 43. № 21. P. 4090.
- Bruker. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
- Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2013. V. 71. P. 3.
- Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71 № 1. P. 9.