

УДК 547-386+541.49

ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЛЮТЕЦИЯ(III) С ДИАНИОНОМ 2,2'-БИПИРИДИНА

© 2024 г. Д. А. Бардонов^{1, 2, 3}, Д. М. Ройтерштейн^{1, 2}, Д. И. Насырова^{2, 4},
М. Е. Миняев^{2, *}

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

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

*e-mail: mminyaev@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 19.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Взаимодействие циклопентадиенил-антраценидного комплекса лютеция $[(C_5H_5)Lu(C_{14}H_{10})(THF)_2]$ с 1 экв. 2,2'-бипиридина в среде ТГФ приводит к трехъядерному комплексу $\{[(\eta^5-C_5H_5)Lu]_3(\mu_2-Vipy)_3\}$ (I), содержащему дианион 2,2'-бипиридина и выделенному в виде порошка состава $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$. Перекристаллизация последнего из смеси толуол/гексан позволила получить кристаллы $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$, строение которых установлено методом РСА (моноклинная группа $P2_1/c$; CCDC № 2311508). Комплекс I демонстрирует необычную $\mu_2-k^2N^1, N^1':\eta^4N^1, C^2, C^2', N^1'$ -мостиковую координацию дианиона.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, лютеций, 2,2'-бипиридин, дианион, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24070035, **EDN:** MUOKKX

Известно, что 4n π -электронные дианионы ароматических углеводородов и их гетероатомных аналогов (L^{2-}) полностью удовлетворяют общепринятым критериям для образования кинетически стабильных металлоорганических комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Известны комплексы РЗЭ с дианионами пирена, бензантрацена, антрацена, нафталина, бензола [2], бифенила [3], 2,3-диметилхиноксалина, феназина [4], 2,2'-бипиридина (Vipy) [5–7] и его замещенных производных [8, 9]. Текущие исследования дианионных комплексов редкоземельных элементов преимущественно сосредоточены на изучении комплексов $[Ln^{3+}X^-]_2[\mu-L^{2-}]$ и им подобных (X^- — моноанионный лиганд), которые можно рассматривать как ионные тройники, где дианон L^{2-} проявляет мостиковые типы координации и формально выступает в роли двух отдельных моноанионов. Однако наиболее интересными являются малоизученные комплексы типа $[Ln^{2+}L^{2-}]_n$, $[X-Ln^{3+}L^{2-}]$, $[X_2Ln^{3+}L^{2-}]^-$ и $[Ln^{3+}L^{2-}_2]^-$, в которых в полной мере может реа-

лизоваться взаимодействие между сильно поляризующим катионом $Ln^{2+/3+}$ и легко поляризуемым дианионом L^{2-} . В подобных комплексах лиганд L^{2-} зачастую обладает значительной локализацией ВЗМО, что, например, может приводить к существенно ковалентному характеру связи $Ln-C$ [10, 11]. При этом среди комплексов с дианионами гетероатомных аналогов ароматических углеводородов структуры комплексов с РЗЭ с дианионом 2,2'-бипиридина ($Vipy^{2-}$) наименее исследованы. По-видимому, это объясняется трудностью получения и выделения последних, связанной с высокой восстановительной способностью $Vipy^{2-}$.

С другой стороны, структуры комплексов РЗЭ с анион-радикалом $Vipy^{\cdot-}$ (или имеющих одновременно два лиганда, формально $Vipy^{\cdot-}$ и $Vipy^0$) более изучены — согласно Кембриджской базе структурных данных (КБСД, версия 2022.3.0) [12, 13] установлено строение 25 таких комплексов [6, 14–25]. В этих комплексах лиганд $Vipy^{\cdot-}$,

как правило, является плоским или почти плоским, при этом наблюдается тенденция к сокращению связи $C_{ipso}-C'_{ipso}$ (средняя длина 1.42 Å) по сравнению с таковой в комплексах РЗЭ с $Bipy^0$ (более 650 структур; средняя длина $C_{ipso}-C'_{ipso}$ в комплексах РЗЭ составляет 1.48 Å) или с некоординированным $Bipy^0$ (1.49 Å).

Комплексы РЗЭ с лигандами $Bipy^{2-}$ (5 структур) или с производными $Bipy^{2-}$ (5 структур) могут быть получены несколькими способами: (1) восстановлением $Bipy^0$ или $Bipy^{\cdot-}$ непосредственно в координационной сфере металла ($[Y(Tr^{Me2})(Bipy)(THF)_2]$ [6], $[Cp^*_2Ln(Bipy)]^-$ ($Ln = Nd, Sm, Gd$) [7], $[Cp^*_2Ln\{4,4'-(Mes_2B)_2-2,2'-Bipy\}]^-$ ($Ln = Dy, Gd$), [26]), (2) обменной реакцией галогенида РЗЭ с бипиридиновым комплексом щелочного металла ($[Yb(\mu_2-Bipy)(THF)_2]_3$ [5]), (3) обменной окислительно-восстановительной реакцией $bipy^0$ с комплексами РЗЭ, имеющими в своем составе дианион (L^{2-}), являющийся более сильным восстановителем, чем $Bipy^{2-}$ ($[Yb(\mu_2-Bipy)(THF)_2]_3$ [5]), (4) реакцией алкильного комплекса РЗЭ — $[(ArNCH_2CH_2NAr)Y(THF)_2(CH_2TMS)]$ — с 2-арил-замещенным пиридином ($[(ArNCH_2CH_2NAr)(THF)Y]_2[\mu_2-3,3'-Ar'-2,2'-Bipy]$ ($Ar' = Ph, p-Tol, 4-MeOC_6H_4$) [27]). Во всех известных комплексах РЗЭ с $Bipy^{2-}$ наблюдается сокращение связи $C_{ipso}-C'_{ipso}$ до 1.41–1.35 Å.

Целью настоящей работы является исследование возможности получения комплексов типа $[Cp-Ln^{3+}(Bipy)^{2-}]$ обменной реакцией (3), исходя из антраценидного комплекса на примере $[Cp-Lu^{3+}(C_{14}H_{10})^{2-}(THF)_2]$, а также исследование особенностей координации дианиона 2,2'-бипиридина в комплексах $[Cp-Ln^{3+}(Bipy)^{2-}]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетические операции проводили в атмосфере очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над NaOH и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. $LuCl_3(THF)_3$ [28], $[CpLuCl_2(THF)_3]$ [29] и $[CpLu(C_{14}H_{10})(THF)_2]$ [30] (THF = тетрагидрофуран, $Cp = C_5H_5$) получали в соответствии с известными методиками. 2,2'-Бипиридин и антрацен очищали перед использованием сублимацией в динамическом вакууме 5×10^{-2} мм рт. ст.

ТГФ- d_8 (Sigma-Aldrich, 99.5 атом. % D) перегоняли над калий-натриевой эвтектикой, хранили над калий-натриевой эвтектикой и антраценом и конденсировали в ампулы для спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР 1H , $^{13}C\{^1H\}$, $^1H-^1H$ COSY, $^{13}C-^1H$ HSQC, 1H DOSY регистрировали на приборе Bruker AVANCE III HD (рабочая частота 400 МГц для 1H). Элементный анализ проводили на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer.

Синтез $[CpLu(Bipy)]_3(C_{14}H_{10})_{0.1}(C_7H_8)_{0.8}(I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8))$. К раствору 0.086 г (0.153 ммоль) $[CpLu(C_{14}H_{10})(THF)_2]$ в 5 мл ТГФ медленно, при перемешивании добавляли раствор 0.024 г (0.154 ммоль) $Bipy$ в 3 мл ТГФ. Цвет реакционной смеси изменялся с темно-красного на темно-коричневый. Реакционную смесь перемешивали 30 мин, центрифугировали (4000 об/мин, 5 мин) и упаривали досуха в динамическом вакууме. К твердому остатку добавляли 8 мл толуола, центрифугировали (4000 об/мин, 5 мин). К полученному раствору аккуратно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через несколько недель образовались темно-коричневые, почти черные, кристаллы. Кристаллы высушили в динамическом вакууме до постоянной массы. Получили 0.042 г (0.033 ммоль, 64%) комплекса $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$. Состав установлен на основании данных спектроскопии ЯМР 1H и элементного анализа.

Найдено, %: C 47.71; H 3.18; N 6.68.

Для $C_{52}H_{46.4}N_6Lu_3$

вычислено, %: C 48.76; H 3.65; N 6.56.

Спектр ЯМР 1H (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 2.31 (с, 2.5H, CH_3 , толуол), 5.01 (т, 6H, $^3J_{H-H} = 6.3$ Гц, CH , бипиридин), 5.94 (дд, 6H, $^3J_{H-H} = 9.7, 5.7$ Гц, CH , бипиридин), 6.00 (с, 15H, $Cp-H$), 6.50 (д, 6H, $^3J_{H-H} = 9.7$ Гц, CH , бипиридин), 6.56 (д, 6H, $^3J_{H-H} = 6.7$ Гц, CH , бипиридин), 7.05–7.22 (м, 4.5H, C_6H_5 , толуол), 7.43 (м, 0.4H, $C_{2,3,6,7}-H$, антрацен), 8.00 (м, 0.4H, $C_{1,4,5,8}-H$, антрацен), 8.45 (с, 0.2H, $C_{9,10}-H$, антрацен). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 21.6 (CH_3 , толуол), 25.5 (ТГФ- d_8), 67.6 (ТГФ- d_8), 103.8 (CH , бипиридин), 111.3 ($Cp-C$), 120.1 ($C_{ипсо}$, бипиридин), 120.8 (CH , бипиридин), 123.3 (CH , бипиридин), 126.2 ($CH_{пара}$, толуол), 129.1 ($CH_{мета}$, толуол), 129.6 ($CH_{орто}$, толуол), 141.4 (CH , бипиридин).

Пригодные для РСА кристаллы $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ получали медленной диффузией гексана в раствор I в толуоле. Согласно данным РСА, в элементарной ячейке содер-

жаты молекулы гексана, которые теряются при высушивании комплекса I в вакууме. Перекристаллизацией в указанных условиях полностью избавиться от наличия молекул антрацена в кристалле не удастся.

РСА кристаллов $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (детектор HyPix6000HE, к-геометрия, методика беззатворного ω -сканирования, микрофокусная трубка PhotonJet-S, монохроматизация с помощью системы зеркал, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности отражений были получены и аналитически скорректированы для учета поглощения излучения кристаллом в программе CrysAlisPro [31]. Структура расшифрована прямыми методами в программе SHELXT [32] и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении по F_{hk}^2 в программном комплексе Olex2 [33] с использованием программы SHELXL-2018 [34]. Положения атомов водорода комплекса найдены и уточнены с использованием разностной карты электронной плотности в изотропном приближении. Атомы водорода антрацена, гексана и толуола рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C—H = $0.950 \text{ \AA}$ — для ароматических, $0.980 \text{ \AA}$ для метильных и $0.990 \text{ \AA}$ для метиленовых атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для метильных групп и $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ для остальных атомов водорода. Использована модель вращающейся метильной группы. Поскольку молекулы толуола и антрацена имеют частичную заселенность положений и расположены в одном и том же месте (см. обсуждение результатов), для моделирования такой разупорядоченности использовались ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (инструкции SAD и EADP программы SHELXL). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2311508; (deposit@ccdc.cam.ac.uk или <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление бипиридина к цикlopentadiенил-антраценидному комплексу лютеция $[CrLu(C_{14}H_{10})(THF)_2]$ в среде ТГФ приводит к моментальному изменению цвета смеси с характерного темно-красного на темно-коричневый (схема 1). Упаривание ТГФ из реакционной смеси в вакууме приводит к порошку, содержащему комплекс $[CrLu(Bipy)]_3$ (I). Перекристаллизация порошка из смеси толуол/гексан приводит к образованию микрокристаллов соединения $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ (данные ЯМР 1H), состав которого подтвержден результатами элементного анализа. Выделенный порошок имеет среднюю растворимость в ТГФ и толуоле, но не растворяется в гексане. Попытки избавиться от антрацена в сокристаллизате $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ переосаждением или перекристаллизацией не увенчались успехом.

В спектре ЯМР 1H комплекса $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ в ТГФ- d_8 , помимо сигналов толуола и антрацена, наблюдаются синглет протонов цикlopentadiенил-аниона и четыре сигнала равной интенсивности в области 5.01–6.56 м.д., относящиеся к протонам координированного дианиона бипиридина. Сдвиг сигналов протонов $Bipy^{2-}$ в сильное поле относительно сигналов $Bipy^0$ (7.32–8.70 м.д. в $CDCl_3$ [35]) подтверждает предположение о дианионной природе лиганда в комплексе I.

Перекристаллизация порошка $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_7H_8)$ из смеси толуол/гексан позволила получить пригодные для РСА кристаллы $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$ (табл. 1).

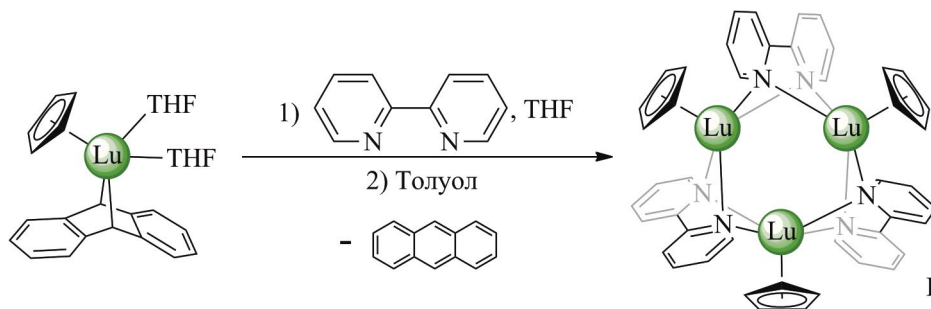


Схема 1. Синтез $[(\eta^5-C_5H_5)Lu]_3(\mu_2-Bipy)_3$.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для кристалла $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_7H_8) \cdot 0.500(C_6H_{14})$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{55}H_{53.49}N_6Lu_3$
M	1323.44
Температура, К	99.9(3)
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
a , Å	12.09591(7)
b , Å	18.07628(11)
c , Å	21.48856(13)
β , град	101.1297(6)
V , Å ³	4610.09(5)
Z/Z'	4/1
ρ (выч.), г см ⁻³	1.907
μ , мм ⁻¹	6.419
$F(000)$	2554
Размеры кристалла, мм	$0.16 \times 0.14 \times 0.10$
Цвет	Темно-фиолетовый
Габитус	Блок
Область сбора данных по θ , град	2.053–32.499
Диапазоны hkl индексов	$-18 \leq h \leq 18, -27 \leq k \leq 27, -32 \leq l \leq 32$
Число отражений собранных независимых (R_{int})	156136 16681 (0.0306)
наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$	15479
Полнота до θ_{max}	1.000
T_{max}/T_{min}	0.602/0.466
Данные/ограничения/параметры	16681/8/757
Параметр S (по F^2)	1.084
R_1/wR_2^* (для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0.0169/0.0399
R_1/wR_2^* (по всем данным)	0.0198/0.0408
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	1.777/–1.160

* $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$, $wR_2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$.

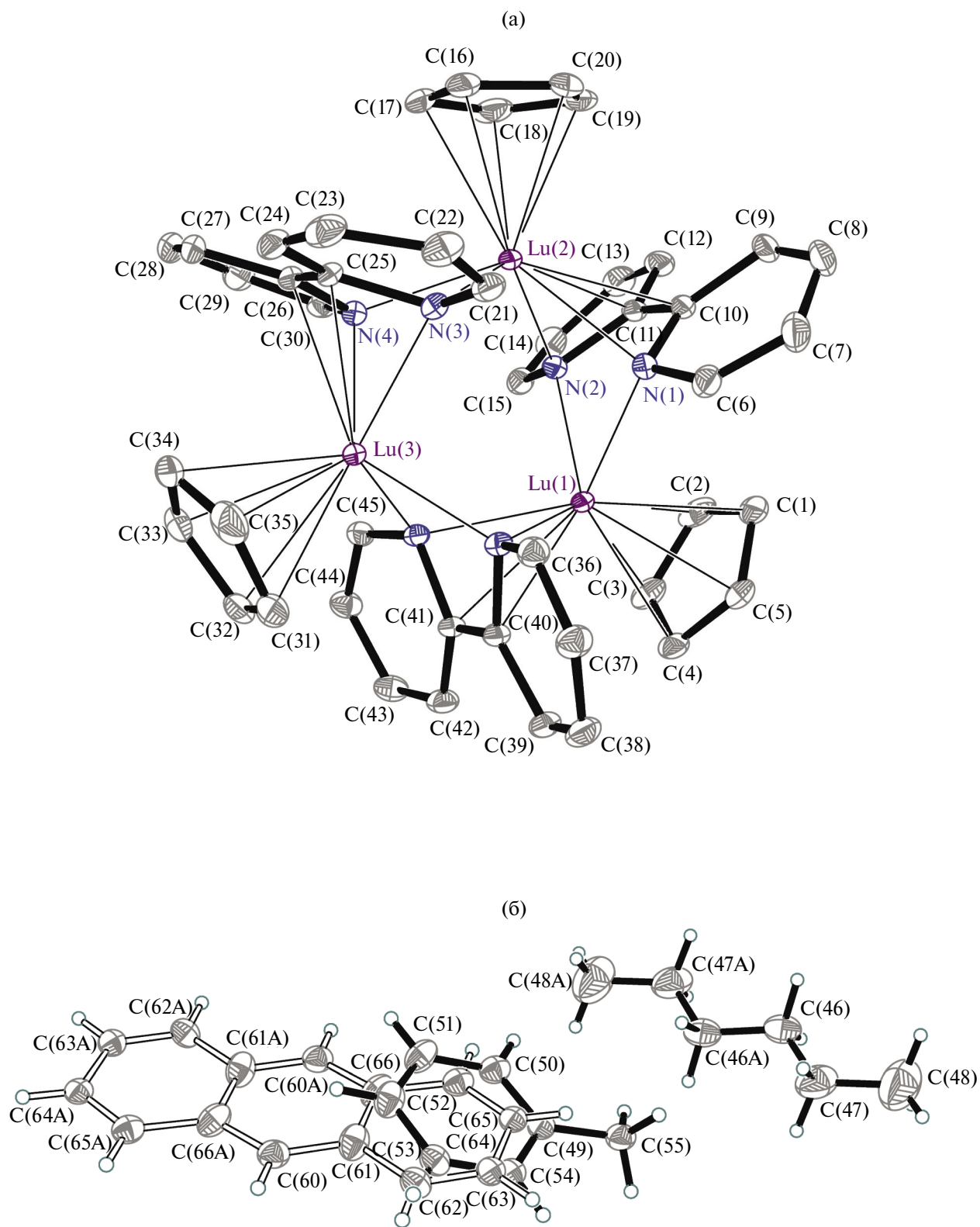


Рис. 1. Молекулярное строение $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}]_3[\mu_2\text{-}\kappa^2\text{N}^1, \text{N}^{1'}:\eta^4\text{N}^1, \text{C}^2, \text{C}^{2'}, \text{N}^{1'}\text{-Вир}]\}_3$ (I): атомы ((а), атомы водорода не показаны) и некоординирующие органические молекулы (б), минорный компонент разупорядоченности — антрацен — показан с помощью незакрашенных линий в $\text{I} \cdot 0.084(\text{C}_{14}\text{H}_{10}) \cdot 0.831(\text{C}_7\text{H}_8) \cdot 0.500(\text{C}_6\text{H}_{14})$ ($p = 50\%$).

Кристаллографически независимый фрагмент элементарной ячейки содержит комплекс I и органические молекулы (рис. 1). С вероятностью 0.831(2) элементарная ячейка содержит молекулу толуола (атомы C(49)..C(55), которая находится рядом с центром инверсии. В остальных случаях элементарная ячейка имеет в своем составе молекулу антрацена, расположенную на том же центре инверсии, при этом заселенность положений атомов C(60)..C(66) составляет 0.169(2). Молекула гексана также расположена на центре инверсии. Такое расположение молекул и дает их соотношение в кристалле 0.084(C₁₄H₁₀) : 0.831(C₇H₈) : 0.500(C₆H₁₄) на одну молекулу комплекса I.

В трехъядерном комплексе I каждый циклопентадиенид-анион симметрично η^5 -координирован с одним из катионов Lu³⁺, поскольку расстояния Lu—Ср(центроид) и Lu—Ср(плоскость) одинаковы (табл. 2). Средние длины связей С—С и С—N для координированных лигандов Вир⁰, Вир¹⁻ и Вир²⁻ проанализированы в литературе [5, 6], а наиболее показательным является расстояние C_{ipso}—C_{ipso}, которое лежит в интервале от 1.35(2) Å для мооядерного комплекса [Y(Tr^{Me2})(Вир)(THF)₂] (неплоский Вир²⁻) [6] до 1.41 Å для [Yb(μ_2 -Вир)(THF)₂]₃ (плоский Вир²⁻) [5]. В комплексе I это расстояние соответ-

ствует середине интервала — 1.382(2)—1.389(3)Å (табл. 2). Дианион Вир²⁻ в I проявляет необычную μ_2 - κ^2 N¹,N^{1'}: η^4 N¹,C²,C^{2'},N^{1'}-мостиковую координацию с Lu³⁺, обнаруженную лишь в одном комплексе — [Yb(μ_2 -Вир)(THF)₂]₃ [5]. В отличие от комплекса Yb(II), дианион в I неплоский — диэдральные углы между плоскостями пиридиновых фрагментов (C₅N) лежат в интервале 12.4°–16.2°, а C_{ipso} атом отклоняется от плоскости соседнего пиридинового фрагмента на 0.17–0.28Å, при этом торсионные углы N(1)C(2)C(2')N(1') дианиона составляют лишь 0.3°–2.3°. С учетом разворота Ср-колец и конформации дианиона, комплекс I имеет локальную симметрию C₃, но при этом расположен в общей позиции в элементарной ячейке. Среднее расстояние Lu—Lu (3.60 Å) в I на 0.09Å меньше, чем среднее расстояние Yb—Yb (3.69 Å). Несмотря на большую стерическую нагруженность I и меньший радиус катиона Lu³⁺, чем Yb²⁺ (координационное число Lu³⁺ на единицу больше; $r(\text{Yb}^{2+}) - r(\text{Lu}^{3+}) = 0.10 \text{ Å}$ [36]), катион Lu³⁺ образует такой же структурный мотив — [Ln(μ_2 - κ^2 : η^4 -Вир)]₃.

Исследования ЯМР ¹H DOSY позволили оценить усредненный гидродинамический радиус комплекса I в растворе ТГФ ($r_s = 7.5 \pm 0.3 \text{ Å}$). Однако такая оценка без непосредственного измерения коэффициента диффузии и динамической

Таблица 2. Избранные длины связей и расстояния (Å) в I

Связь	Значение		
	Lu(1)	Lu(2)	Lu(3)
Lu—N _{Вир} (κ^2)	2.3361(14), N(1)	2.3415(14), N(3)	2.3426(14), N(5)
	2.3439(14), N(2)	2.3516(14), N(4)	2.3365(14), N(6)
Lu—N _{Вир} (η^4)	2.4499(14), N(5)	2.4466(14), N(1)	2.4282(14), N(3)
	2.4365(14), N(6)	2.4155(14), N(2)	2.4240(14), N(4)
Lu—C _{Вир} (η^4)	2.5647(16), C(40)	2.5666(16), C(10)	2.5655(16), C(25)
	2.5648(16), C(41)	2.5691(16), C(11)	2.5825(15), C(26)
Атомы Ср	C(1)..C(5)	C(16)..C(20)	C(31)..C(35)
Lu—C _{ср} (средн.)	2.5834(18)	2.5851(19)	2.5910(18)
C _{ср} —C _{ср} (средн.)	1.411(3)	1.410(3)	1.409(3)
Lu—C _{ср} (центроид)	2.2878(8)	2.2901(8)	2.2976(8)
Lu—C _{ср} (плоск.)	2.2877(8)	2.2900(8)	2.2976(8)
C _{ipso} —C _{ipso}	1.389(3), C(10)—C(11)	1.386(3), C(25)—C(26)	1.382(2), C(40)—C(41)
Lu...Lu	3.59948(9), Lu(1)...Lu(2)	3.60844(9), Lu(1)...Lu(3)	3.60167(9), Lu(2)...Lu(3)

вязкости или без использования внутреннего стандарта, как правило, приводит к некоторому завышению r_s для сходных систем в ТГФ- d_8 . Основываясь на данных РСА, расчет поверхности Коннолли (поверхности доступной растворителю) для трехядерного комплекса I с характерным для ТГФ радиусом пробы 2.6 Å [37] дает оценку $r_s = 6.9$ Å. Таким образом, на основании исследований DOSY можно предполагать, что комплекс I в растворе ТГФ олигомерен.

Таким образом, в результате данного исследования впервые получен комплекс Ln(III), содержащий лиганды Cr^- и Bipy^{2-} , на примере реакции лигандного обмена $[\text{CrLu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})_2]$ и Bipy^0 . Установлено молекулярное строение комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}]_3(\mu_2\text{-}\kappa^2\text{:}\eta^4\text{-Bipy})_3$ в кристалле.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.В. Киселева за помощь в регистрации спектров ЯМР, выполненных с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00711).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans W.J. // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 803.
2. Bochkarev M.N. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2089.
3. Fryzuk M.D., Love J.B., Rettig S.J. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9071.
4. Scholz J., Scholz A., Weimann R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1994. V. 33. P. 1171.
5. Fedushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 2262.
6. Roitershtein D., Domingos A., Pereira L.C.J. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 7666.
7. Stennett C.R., Nguyen J.Q., Ziller J.W., Evans W.J. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 696.
8. Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5394.
9. Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4143.
10. Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 460. P. 39.
11. Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V. // Acta Crystallogr. C. 2018. V. 74. P. 769.
12. Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.
13. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
14. Wen Q., Feng B., Xiang L. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 13913.
15. Petrovskaya T.V., Fedushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. P. 2271.
16. Halbach R. L., Nocton G., Amaro-Estrada J.I. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12083.
17. Ortu F., Zhu H., Boulon M.-E., Mills D.P. // Inorganics. 2015. V. 3. P. 534.
18. Ortu F., Liu J., Burton M. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 2496.
19. Jacquot L., Xemard M., Clavaguera C., Nocton G. // Organometallics. 2014. V. 33. P. 4100.
20. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 524. P. 125.
21. Bochkarev M.N., Petrov B.I., Fedushkin I.L. et al. // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. P. 371.
22. Huang W., Abukhalil P.M., Khan S.I., Diaconescu P.L. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5221.
23. Tupper K.A., Tilley T.D. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 1689.
24. Quitmann C.C., Muller-Buschbaum K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2651.
25. Fedushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. P. 1869.
26. Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4143.
27. Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5394.
28. 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.
29. Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhailiyuk A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 1978.
30. Roitershtein D.M., Ellern A.M., Antipin M.Yu. et al. // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. P. 118.
31. CrysAlisPro. Vversion 1.171.42.89a. Rigaku Oxford Diffraction, 2023.
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
33. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
34. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
35. Shen W.-Z., Trötscher-Kausa G., Lippert B. // Dalton Trans. 2009. P. 8203.
36. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.
37. Schulze B.M., Watkins D.L., Zhang J. et al. // Org. Biomol. Chem. 2014. V. 12. P. 7932.

To the 85th birthday of Prof. M.N. Bochkarev

TRINUCLEAR LUTETIUM(III) CYCLOPENTADIENYL COMPLEX WITH THE 2,2'-BIPYRIDINE DIANION

D. A. Bardonov^{a, b, c}, D. M. Roitershtein^{a, b}, D. I. Nasyrova^{b, d}, and M. E. Minyaev^{b, *}

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

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

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

^d Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

*e-mail: mminyaev@ioc.ac.ru

The reaction of lutetium cyclopentadienyl anthracenide complex $(C_5H_5)Lu(C_{14}H_{10})(THF)_2$ with 1 equiv. of 2,2'-bipyridine in THF gives the trinuclear complex $[(\eta^5-C_5H_5)Lu]_3(\mu^2-Bipy)_3$ (**I**), containing a 2,2'-bipyridine dianion. The complex was isolated as a powder with the composition $I \cdot 0.1(C_{14}H_{10}) \cdot 0.8(C_6H_6)$. The recrystallization from a toluene/hexane mixture resulted in the crystals of $I \cdot 0.084(C_{14}H_{10}) \cdot 0.831(C_6H_6) \cdot 0.500(C_6H_{14})$, which were studied by X-ray diffraction (monoclinic group $P2_1/c$; CCDC no. 2311508). Complex **I** has an unusual $\mu_2-\kappa^2N^1, N^{1'}:\eta^4N^1, C^2, C^2', N^{1'}$ -bridging coordination of the dianion.

Keywords: rare earth elements, lutetium, 2,2-bipyridine, dianion, X-ray diffraction analysis

REFERENCES

1. Evans W.J. // Polyhedron. 1987. V. 6. P. 803.
2. Bochkarev M.N. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2089.
3. Fryzuk M.D., Love J.B., Rettig S.J. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9071.
4. Scholz J., Scholz A., Weimann R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1994. V. 33. P. 1171.
5. Fedushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 2262.
6. Roitershtein D., Domingos A., Pereira L.C.J. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 7666.
7. Stennett C.R., Nguyen J.Q., Ziller J.W., Evans W.J. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 696.
8. Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5394.
9. Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4143.
10. Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S. // J. Organomet. Chem. 1993. V. 460. P. 39.
11. Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V. // Acta Crystallogr. C. 2018. V. 74. P. 769.
12. Groom C.R., Allen F.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 662.
13. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171.
14. Wen Q., Feng B., Xiang L. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 13913.
15. Petrovskaya T.V., Fedyushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al. // Russ. Chem. Bull. 1998. V. 47. P. 2271.
16. Halbach R. L., Nocton G., Amaro-Estrada J.I. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 12083.
17. Ortu F., Zhu H., Boulon M.-E., Mills D.P. // Inorganics. 2015. V. 3. P. 534.
18. Ortu F., Liu J., Burton M. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 2496.
19. Jacquot L., Xemard M., Clavaguera C., Nocton G. // Organometallics. 2014. V. 33. P. 4100.
20. Bochkarev M.N., Fedushkin I.L., Nevodchikov V.I. et al. // J. Organomet. Chem. 1996. V. 524. P. 125.
21. Bochkarev M.N., Petrov B.I., Fedyushkin I.L. et al. // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. P. 371.
22. Huang W., Abukhalil P.M., Khan S.I., Diaconescu P.L. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5221.
23. Tupper K.A., Tilley T.D. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. P. 1689.
24. Quitmann C.C., Muller-Buschbaum K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. V. 631. P. 2651.
25. Fedyushkin I.L., Petrovskaya T.V., Girgsdies F. et al. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. P. 1869.
26. Chen C., Hu Z.-B., Ruan H. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. P. 4143.
27. Shibata Y., Nagae H., Sumiya S. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5394.
28. Edelmann F.T., Poremba P. // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry (Herrman/Brauer) / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A.: Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
29. Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhailyuk A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 1978.

30. *Roitershtein D.M., Ellern A.M., Antipin M.Yu. et al.* // *Mendeleev Commun.* 1992. V. 2. P. 118.
31. CrysAlisPro. Vversion 1.171.42.89a. Rigaku Oxford Diffraction, 2023.
32. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
33. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
34. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
35. *Shen W.-Z., Trötscher-Kausa G., Lippert B.* // *Dalton Trans.* 2009. P. 8203.
36. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 2. P. 751.
37. *Schulze B.M., Watkins D.L., Zhang J. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2014. V. 12. P. 7932.