

УДК 546.664 + 5 47.514.72 + 547.1

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИСПРОЗИЯ МОНОМЕРНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВОГО ЛИГАНДА

© 2024 г. Д. А. Лукина¹, А. А. Скатова¹, Е. А. Козлова¹, И. Л. Федюшкин^{1, *}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 08.02.2024 г.

Принята к публикации 08.02.2024 г.

Взаимодействие $[\text{Dpp-bian})\text{DyI}(\text{Dme})_2]$ ($\text{Dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-диизопропилфенил})\text{имино}]аценафтен$; $\text{Dme} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) с Cr^*K ($\text{Cr}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) в толуоле и последующая кристаллизация из бензола приводят к образованию кристаллов 1D-координационного полимера $[(\text{Dpp-bian})\text{DyIKCr}^*]_n$ (I) $\cdot 2.6 \text{ C}_6\text{H}_6$ (26%) и кристаллов мономерного комплекса $[(\text{Dpp-bian})\text{DyCr}^*(\text{Dme})]$ (II) $\cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ (12%). Проведение этой же реакции в 1,2-диметоксиэтаноле и последующая кристаллизация из бензола позволяют выделить только комплекс II $\cdot 1.5 \text{ C}_6\text{H}_6$ с выходом 48%. Полученные соединения охарактеризованы ИК и УФ-спектроскопией, элементным и термогравиметрическим анализом. Их молекулярные структуры установлены методом РСА (CCDC № 2298407 (I), 2298408 (II)).

Ключевые слова: диспрозий, циклопентадиенил, 1,2-бис(арилимино)аценафтен, координационный полимер, редокс-активный лиганд

DOI: 10.31857/S0132344X24060024, EDN: MVSNXD

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) все больше привлекают внимание ученых благодаря наличию высокой пористости и широкому спектру практического применения [1], включая хранение газов [2], разделение сложных смесей [3, 4], а также катализ [5]. В частности, благодаря применению в составе топливных элементов и суперконденсаторов, они стали объектами активного изучения [1]. Наличие магнитных или фотоактивных центров (например, катионов *d*- или *f*-элементов, органических радикальных лигандов) в металл-органических полимерных молекулах [6] позволяет создавать молекулярные магниты [7], фотомagnетики и фотоактивные материалы на их основе [8–10], которые могут использоваться для получения новых типов носителей информации, квантовых компьютеров и различных магнито- и оптико-механических устройств.

Поскольку структура металл-органических координационных полимеров и их свойства зависят от степени окисления металла и состояния восстановления лигандов, наличие редокс-активных центров обеспечивает возможность получения МОКП с переключаемыми свойствами

[11–14]. В этом контексте возникает интерес к лигандам, которые могут отдавать или принимать электроны при координации металлоцентра в пределах структуры МОКП. 1,2-Бис(арилимино)аценафтенны имеют жесткую структуру и способны действовать как электронные, так и протонные губки. Наиболее широко используемым лигандом этого семейства является 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (**Dpp-bian**), который способен выступать в качестве резервуара электронов, образуя анион-радикал или дианион при восстановлении металлами 1-й [15], 2-й [16] и 13-й [17, 18] групп, а также лантаноидами [19–22]. В случае щелочных металлов и лантанидов возможно образование соединений с три- и тетра-анионами **Dpp-bian** [15, 23–25]. В химии редкоземельных элементов $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганды позволяют создавать молекулярные системы необычного строения, демонстрирующие интересные спектральные, магнитные и химические свойства. Недавно синтезированы комплексы двухвалентных иттербия, самария и европия с объемным лигандом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$, $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Yb}(\text{Dme})]$, $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Sm}]$ и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Eu}(\text{Thf})_2]$ ($\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-добензгидрил-4-метил-}$

фенил)имино]аценафтен) [26, 27]. Отсутствие (ограниченное присутствие) молекул растворителя в координационной сфере атомов металлов в этих соединениях вынуждает катионы металлов “координировать” фенильные кольца. Это взаимодействие носит в основном электростатический характер и сводится к взаимодействию катиона с π -системами фенильных колец. Нами впервые в комплексе редкоземельного элемента, а именно комплексе иттербия [(Dpp-bian)Yb(μ -Cl)(Dme)]₂, реализован термоиндуцированный перенос электрона металл–лиганд (валентная таутомерия) [28]. На основе редокс-активного Dpp-bian синтезирован 1D-координационный полимер [(Dpp-bian)Eu(4,4-Bipy)(Thf)₂·4(Thf)]_n [29], в котором в качестве линкера выступает 4,4-бипиридил (4,4-Bipy). Элементарное звено координационного полимера содержит три парамагнитных центра: (Dpp-bian)^{•-} ($S=1/2$), (4,4'-Bipy)⁻ ($S=1/2$) и Eu²⁺ ($S=7/2$). При низкой температуре возникает их магнитное упорядочение. Исследование полевой зависимости намагниченности показало, что полимер европия является метамагнетиком при температурах ниже 4 К. Известны также примеры 1D-координационных полимеров, содержащих лантаноиды, в которых линкерами являются циклопентадиенильные лиганды [30–34]. Показано, что реакции Cr^{*}K (Cr^{*} = C₅Me₅) с комплексами лантана [(Dpp-bian)LaI(Thf)₂]₂ [24] и самария [(Ar^{BIG}-bian)SmI(dme)] [35] в сольватирующих растворителях приводят к образованию соответствующих мономерных комплексов [(Dpp-bian)LaICr^{*}][Na(18-crown-6)(Thf)₂], [(Dpp-bian)LaCr^{*}(Thf)] [24] и [(Ar^{BIG}-bian)SmICr^{*}][K(Dme)₄] [35]. Таким образом, получение координационных полимеров на основе металлокомплексов лантаноидов, содержащих циклопентадиенильные и редокс-активные лиганды, является актуальной задачей.

В настоящей работе мы сообщаем о получении комплексов диспрозия [(Dpp-bian)DyIK-Cr^{*}]_n (I) и [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) и изучении их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I и II чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка или в атмосфере аргона (Glovebox M. Braun). Лиганд Dpp-bian получен по известной методике [36]. 1,2-Диметоксиэтан (ДМЭ), толуол и бензол сушили над комплексом натрия

с бензофенонкетилем и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ФСМ-1201. Образцы соединений готовили в инертной атмосфере аргона в виде суспензий в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли сжиганием образцов в автоматическом анализаторе Elementar Vario EL Cube. Выходы продуктов I и II рассчитаны на исходное количество Dpp-bian. УФ-спектры регистрировали на спектрометрах Termo Evolution 201 и Perkin-Elmer λ 25. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на TGA/DSC 3+ METTLER TOLEDO в диапазоне температур 40–400°C в токе азота, скорость потока 50 мл мин⁻¹, скорость нагрева 5°C мин⁻¹, массы образцов 15.858 и 9.034 мг для I и II соответственно.

Синтез [(Dpp-bian)DyIKCr^{*}]_n (I) · 2.6 C₆H₆. К избытку металлического диспрозия (30 г, 185 ммоль) в 30 мл ДМЭ добавляли 0.064 г (0.25 ммоль) I₂ и 0.25 г (0.5 ммоль) Dpp-bian. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 ч. Цвет раствора изменился с оранжевого на синий. Полученный раствор отделяли фильтрованием и меняли растворитель на толуол (15 мл). К толуольному раствору добавляли 0.09 г (0.5 ммоль) Cr^{*}K. Реакционную смесь нагревали в течение 30 мин до изменения цвета раствора на зеленый. Бесцветный осадок иодида калия отделяли центрифугированием, растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в бензоле (4 мл). Из раствора получили зеленые кристаллы соединения I · 2.6 C₆H₆, пригодные для РСА. Выход 0.15 г (26%).

Найдено, %: С 63.07; Н 6.12; N 2.23.
Для C_{61.53}H_{72.75}N₂IKDy ($M = 1168.84$)
вычислено, %: С 63.22; Н 6.27; N 2.39.

ИК-спектр (вазелиновое масло; ν , см⁻¹): 1609 сл, 1578 ср, 1306 с, 1250 ср, 1221 сл, 1208 сл, 1188 сл, 1159 сл, 1103 ср, 1055 сл, 1036 ср, 1003 сл, 933 сл, 916 ср, 887 сл, 872 сл, 822 ср, 800 ср, 777 ср, 762 ср, 675 с, 623 ср, 596 сл, 547 сл, 513 сл, 491 сл.

Последующей кристаллизацией из концентрированного маточного раствора (1 мл) получены темные, почти черные кристаллы комплекса [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) · 1.5 C₆H₆ с выходом 12% (0.06 г), пригодные для рентгеноструктурного анализа.

Синтез [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) · 1.5 C₆H₆. К избытку металлического диспрозия (30 г, 185 ммоль) в 30 мл ДМЭ добавляли 0.064 г

(0.25 ммоль) I_2 и 0.25 г (0.5 ммоль) Dpp-bian. Смесь нагревали при температуре 100°C в течение 3 ч. Цвет раствора изменился с оранжевого на синий. Котфильтрованному от избытка металла синему раствору добавляли 0.09 г (0.5 ммоль) Sr^*K . Цвет раствора изменился на зеленый. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в бензоле (5 мл), раствор отделяли от осадка иодида калия центрифугированием и декантацией. Из концентрированного раствора (2 мл) получены темные кристаллы комплекса $\text{II} \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$ с выходом 0.24 г (48%), пригодные для РСА.

Найдено, %: С 70.37; Н 7.18; N 2.51.

Для $\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{Dy}$ ($M = 1005.70$)

вычислено, %: С 70.46; Н 7.42; N 2.78.

ИК-спектр (вазелиновое масло; ν , cm^{-1} : 1612 сл, 1580 ср, 1430 с, 1300 с, 1252 ср, 1219 сл, 1208 сл, 1190 сл, 1159 сл, 1126 ср, 1099 ср, 1049 ср, 1028 ср, 1003 сл, 953 ср, 932 сл, 916 ср, 889 сл, 870 сл, 852 ср, 818 ср, 806 ср, 800 сл, 771 ср, 764 с, 675 с, 623 ср, 640 сл, 511 сл, 493 сл.

РСА полученных соединений проведен на дифрактометре Oxford Xcalibur Eos (графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программы CrysAlisPro [37]. Поправки на поглощение введены с использованием алгоритма масштабирования SCALE3 ABSPACK, реализованного в программе CrysAlisPro. Структуры решены с использованием программы SHELXT [38]

и уточнены полноматричным МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы SHELXL [39]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении с использованием модели “наездника”: $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ для метильных групп, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ для всех остальных групп.

В комплексе I изопропильный и арильный фрагменты разупорядочены по двум положениям. Инструкции RIGU, EADP и DFIX использованы для ограничения геометрических характеристик и анизотропных параметров атомных смещений при уточнении разупорядоченных фрагментов. Вклад молекул растворителя в общее рассеяние рентгеновского излучения комплекса I учтен с помощью программы SQUEEZE [40]. На каждую молекулу комплекса приходится около 2.6 молекулы бензола. В комплексе II молекулы бензола и фрагмент координированного ДМЭ разупорядочены по двум положениям. Инструкции RIGU, EADP, DFIX и ISOR использованы для ограничения геометрических характеристик и анизотропных параметров атомных смещений при уточнении разупорядоченных фрагментов. Основные кристаллографические характеристики комплексов I и II приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 2298407 (I) и 2298408 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры РСА для соединений I $\cdot 2.6 \text{C}_6\text{H}_6$ и II $\cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$

Параметр	Значение	
	I $\cdot 2.6 \text{C}_6\text{H}_6$	II $\cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6$
Брутто-формула	$\text{C}_{61.53}\text{H}_{72.75}\text{N}_2\text{IKDy}$	$\text{C}_{59}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_2\text{Dy}$
M	1168.84	1005.7
Температура	298(2)	298(2)
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пр. группа	$Fdd2$	$P\bar{1}$
a , $\text{\AA}$	31.8240(14)	11.9242(2)
b , $\text{\AA}$	30.0889(10)	12.7222(2)
c , $\text{\AA}$	21.9899(8)	17.5679(4)
α , град	90	89.2338(16)
β , град	90	89.5520(17)
γ , град	90	82.1441(16)
V , $\text{\AA}^3$	21056.4(14)	4321.54(12)
Z	16	2

Таблица 1. Окончание

Параметр	Значение	
	I · 2.6 C ₆ H ₆	II · 1.5 C ₆ H ₆
ρ(выч.), г/см ³	1.475	1.265
μ, см ⁻¹	2.126	1.457
F(000)	9503	1048
Размеры кристаллов	0.45 × 0.19 × 0.19	0.79 × 0.62 × 0.36
Диапазон сбора данных по θ, град	2.252–25.350	2.083–25.681
Число отражений: измеренных/независимых	39664/9636	23645/9919
R _{int}	0.0488	0.0272
R ₁ , wR ₂ (все отражения)	0.0492, 0.0931	0.0426, 0.0933
R ₁ , wR ₂ (I > 2σ(I))	0.0383, 0.0867	0.0361, 0.0903
S(F ²)	1.01	1.065
Δρ _{min} /Δρ _{max} , е/Å ³	0.669/–0.491	0.712/–0.790

Таблица 2. Некоторые длины связей и углы в соединениях I · 2.6 C₆H₆ и II · 1.5 C₆H₆

Связь	I	II
	d, Å	
C(1)–C(2)	1.417(13)	1.404(5)
N(1)–C(1)	1.401(10)	1.391(4)
N(2)–C(2)	1.376(11)	1.396(5)
Dy–N(1)	2.187(7)	2.214(3)
Dy–N(2)	2.214(7)	2.207(3)
Dy–I	3.0026(7)	
K–I	3.450(3)	
Dy–Cr [*] _{centr.}	2.375	2.358
K–Cr [*] _{centr.}	2.787	
Угол	ω, град	
N(1)Dy–(2)	59.5(3)	58.54(11)
N(1)DyN(2)	84.2(3)	83.11(12)
DyIK	92.49(5)	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие эквимольных количеств [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] [41] и Cr^{*}K (Cr^{*} = C₅Me₅) (схема 1) в толуоле при кипячении в течение 30 мин приводит к изменению цвета раствора с синего на зеленый. Кристаллизацией из бензола получены соединения [(Dpp-bian)DyIKCr^{*}]_n (I) · 2.6 C₆H₆ (26%) и [(Dpp-bian)DyCr^{*}(Dme)] (II) · 1.5 C₆H₆ (12%) в виде темных кристаллов.

Соединение I не содержит координированного растворителя и поэтому имеет полимерную структуру. Напротив, в соединении II атом

диспрозия координирует одну молекулу ДМЭ, что способствует образованию мономерного комплекса. Чтобы доказать образование мономерной структуры комплекса II присутствием молекул ДМЭ в координационной сфере диспрозия, была проведена реакция эквимольных количеств исходного соединения [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] и Cr^{*}K в координирующемся ДМЭ. В процессе реакции цвет раствора изменяется с синего на зеленый, а последующая кристаллизация из бензола приводит к образованию кристаллов комплекса II с выходом 48%. Его состав и строение подтверждены ИК-спектроскопией и методом РСА. Наличие полосы валентных ко-

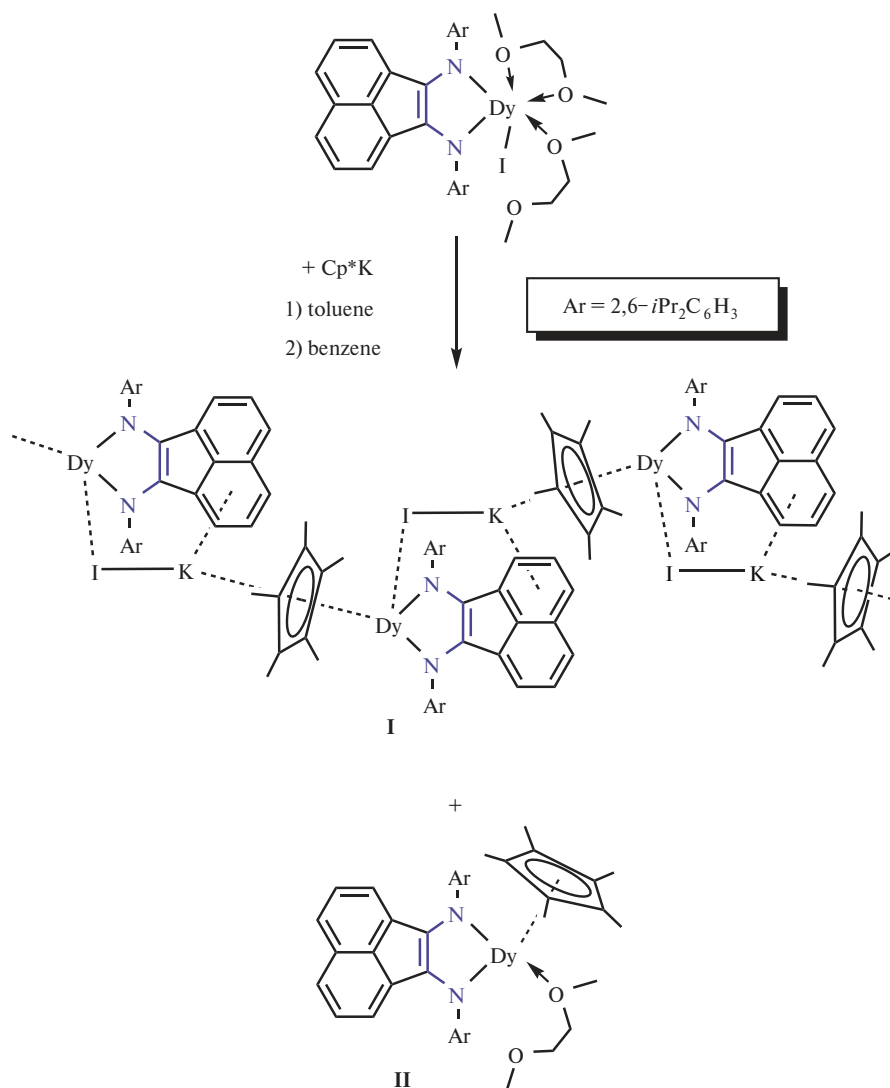


Схема 1.

лебаний одинарной связи C—N в ИК-спектрах комплексов I и II (1306 и 1300 см⁻¹ соответственно) подтверждает дианионное состояние лиганда Dpp-bian. Универсальным инструментом для определения состояния восстановления Dpp-bian в комплексах металлов в растворе является УФ-спектроскопия, поскольку значения максимумов поглощения (Dpp-bian)⁰, (Dpp-bian)⁻ и (Dpp-bian)²⁻ существенно различаются [42]. Из-за своей полимерной природы соединение I плохо растворимо в бензоле: при растворении образуется слегка окрашенный в зеленый цвет раствор с максимумами пропускания и поглощения при 513 и 733 нм соответственно (рис. 1). Спектр соединения II в бензоле имеет максимум поглощения при 606 нм (синий цвет, максимум пропускания 465 нм) (рис. 1), что характерно для комплексов лантаноидов(III) с дианионным

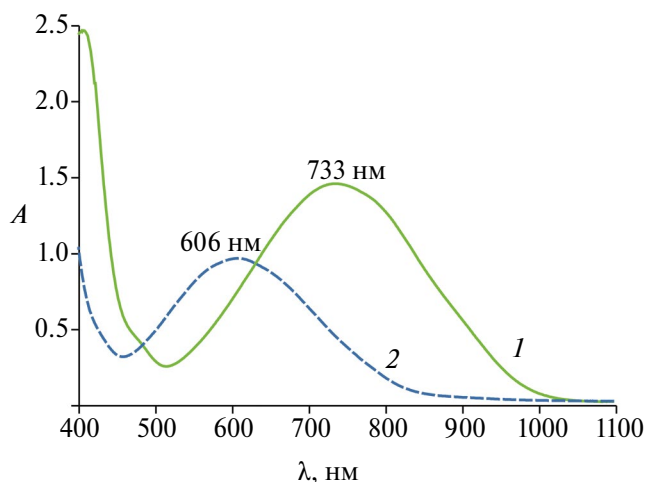


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов I (1) и II (2) в бензоле.

аценафтен-1,2-дииминовым лигандом Dpp-bian. Так, максимум поглощения раствора комплекса $[(\text{Dpp-bian})\text{Sm}(\mu\text{-Br})(\text{Dme})]_2$ в ТГФ составляет 640 нм [20], а соединения иттербия $[(\text{Dpp-bian})\text{Yb}[\text{SC}(\text{S})\text{NMe}_2](\text{Dme})]$ в ДМЭ — 691 нм [43]. Из-за высокой чувствительности соединений I и II к кислороду и влаге коэффициенты экстинкции не могли быть достоверно определены.

Термогравиметрический анализ (ТГА) продукта I демонстрирует плавную кривую потери массы (рис. 2а). При нагревании образца 40–345°C происходит постепенное разрушение координационного полимера. ТГА анализ соединения II показывает две стадии потери массы (рис. 2б). На первой стадии (133–162°C, V_{max} при 146°C) происходит освобождение молекул растворителя, присутствующего в кристаллической ячейке. На следующей стадии происходит полное разрушение комплекса (162–338°C, V_{max} при 306°C). Количественно оценить потерю массы в обоих соединениях трудно, поскольку стадии накладываются друг на друга.

По данным РСА, соединение I представляет собой 1D-координационный полимер (рис. 3) и состоит из бесконечных одномерных зигзагообразных цепей. Сборка полимера происходит за счет связывания фрагмента $\{(\text{Dpp-bian})\text{Dy}\}$ одновременно с пентаметилциклопентадиенильным лигандом и ионной парой KI, которые выступают в качестве линкеров. В соединении I Dpp-bian лиганд находится в дианионном состоянии, что подтверждают длины связей в диими-

новом фрагменте $\text{N}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{N}(2)$: $\text{N}(1)\text{—C}(1)$ 1.401(10), $\text{N}(2)\text{—C}(2)$ 1.376(11), $\text{C}(1)\text{—C}(2)$ 1.417(13) Å (табл. 2). Так, в комплексах лантаноидов с дианионом Dpp-bian упомянутые длины связей имеют значения 1.407(6), 1.391(6) и 1.418(6) Å соответственно для $[(\text{Dpp-bian})\text{LaCr}^*(\text{Thf})]$ [24] и 1.403(3), 1.397(3) и 1.384(3) Å для $[(\text{Dpp-bian})\text{SmBr}(\text{Dme})]_2$ [20]. Расстояния Dy—N (2.187(7) и 2.214(7) Å) указывают на присутствие иона Dy^{3+} в продукте I [44]. Пятичленный металлоцикл в соединении I не плоский, значение двугранного угла между плоскостями NCCN и NDyN составляет 138.2°. Расстояния между атомом диспрозия и атомами углерода циклопентадиенильного лиганда лежат в узком интервале (2.637(9)–2.676(9) Å), что свидетельствует о η^5 -координации последнего. Расстояние $\text{Dy—Cr}_{\text{centr}}$ (2.375 Å) меньше, чем в комплексе самария $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{SmICr}^*][\text{K}(\text{Dme})_4]$ (2.430 Å) [35] и соединениях лантана $[(\text{Dpp-bian})\text{LaICr}^*][\text{Na}(18\text{-crown-6})(\text{Thf})_2]$ и $[(\text{Dpp-bian})\text{LaCr}^*(\text{Thf})]$ (2.535 и 2.505 Å соответственно) [24]. Наблюдаемая зависимость отражает уменьшение ионного радиуса центрального атома при переходе от лантана к самарию и далее к диспрозию. В *трис*(пентаметилциклопентадиенил)диспрозии $[\text{Cr}^*_3\text{Dy}]$, расстояние $\text{Dy—Cr}_{\text{centr}}$ немного больше, чем в соединении I, а расстояния $\text{Dy—C}(\text{Cr})$ лежат в интервале 2.505–2.544 Å [45].

Молекулярные цепочки в кристалле соединения I располагаются почти перпендикулярно друг другу (рис. 4) и формируют полости, занятые молекулами растворителя.

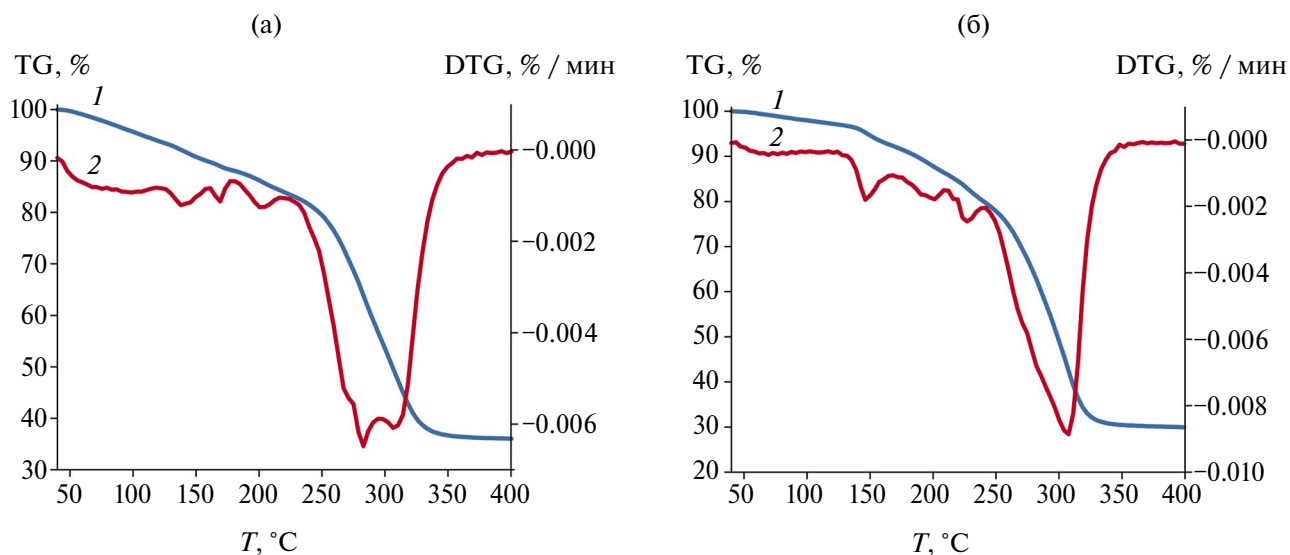


Рис. 2. Термогравиметрический анализ комплексов I (а) и II (б): ТГ (1), ДТГ (2).

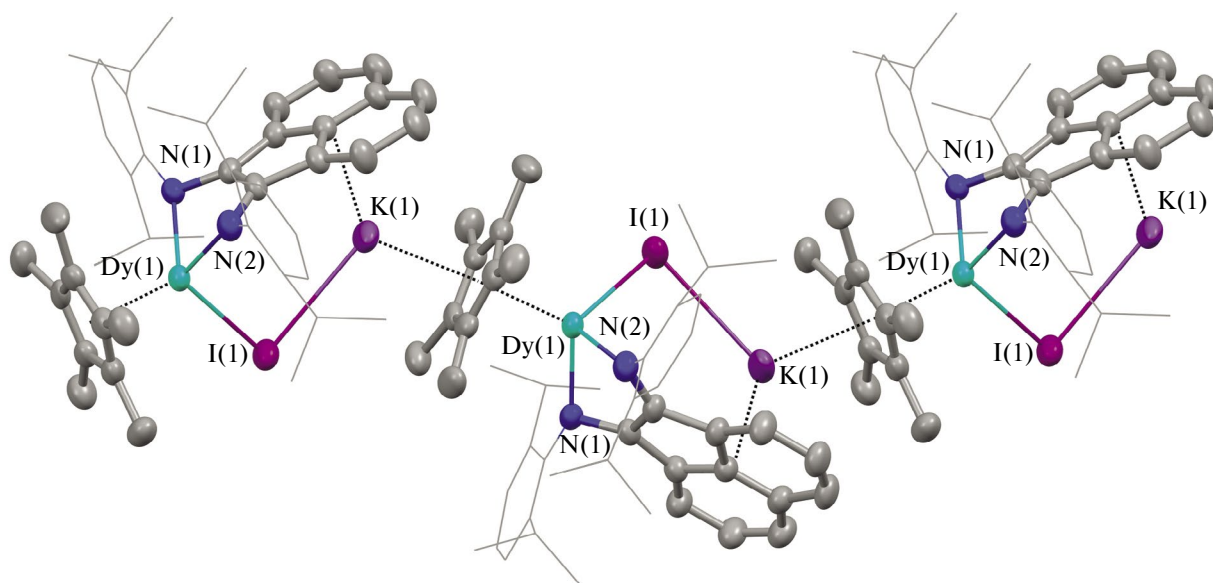


Рис. 3. Фрагмент молекулярной структуры 1D-координационного полимера I. Атомы водорода не показаны.

В отличие от полимера I, комплекс II имеет мономерную структуру (рис. 5). Благодаря заполнению координационной сферы атома диспрозия молекулой ДМЭ, молекула II не содержит иодида калия. При этом атом диспрозия координирует дииминовый и пентаметилциклопентадиенильный лиганды, а также молекулу ДМЭ, которая связана монодентатно. На две молекулы комплекса в кристалле приходится три молекулы бензола. Длины связей дииминового фрагмента N(1)–C(1), N(2)–C(2) и C(1)–C(2) (1.391(4), 1.396(5) и 1.404(5) Å соответственно) находятся в хорошем согласии со значениями для тех же связей в продукте I, что подтверждает дианионное состояние лиганда в обоих случаях. Расстояния Dy–N (2.207(3) и 2.214(3) Å) в комплексе II аналогичны расстояниям Dy–N в полимере I. Пятичленный металлоцикл в комплексе II не плоский, значение двугранного угла между плоскостями NCCN и NDyN составляет 138.4°, что близко к значению соответствующего угла в продукте I (138.2°). Расстояние Dy–Cr_{centr} равно 2.358 Å (для сравнения: в полимере I это расстояние составляет 2.375 Å).

Молекулы комплекса II в кристалле расположены парами, которые ориентированы друг к другу циклопентадиенильными лигандами, лежащими в параллельных плоскостях (рис. 6). Такое взаимное расположение нейтральных молекул, насколько нам известно, ранее никогда не наблюдалось. Расстояние между центрами циклопентадиенильных колец 4.09 Å превышает

геометрический критерий для межмолекулярного π...π-стекинга [46], по-видимому, из-за электростатического отталкивания циклопентадиенильных колец.

Таким образом, нами показано, что при взаимодействии иодного комплекса диспрозия [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] с Cr⁺K в зависимости от природы растворителя образуются соединения различного строения: в несольватирующем толуоле — преимущественно бессольватный 1D-координационный полимер диспрозия на основе Dpp-bian лиганда [(Dpp-bian)DyIK-Cr⁺]_n (I), а в сольватирующем ДМЭ — мономерный комплекс [(Dpp-bian)DyCr⁺(Dme)] (II), содержащий одну молекулу монодентатно связанного ДМЭ. Связующими звеньями в сборке полимера I являются как молекула иодида калия, так и пентаметилциклопентадиенильный лиганд. Необычное взаимодействие пентаметилциклопентадиенильных колец в кристалле в комплексе II требует детального изучения спектральными и расчетными методами и будет выполнено в ближайшее время.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

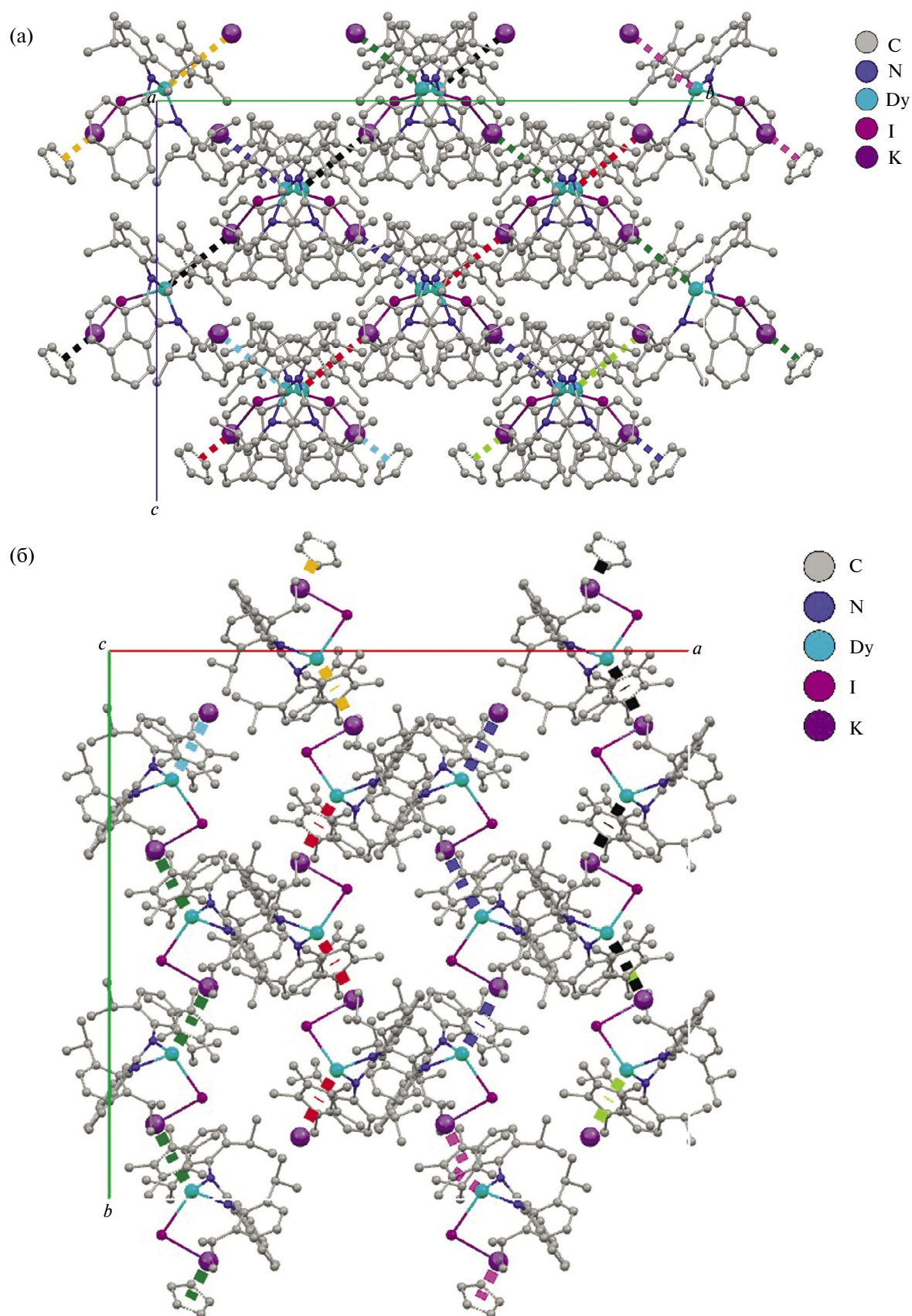


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса I. Представлены кристаллографические проекции вдоль оси *a* (а) и вдоль оси *c* (б). Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны.

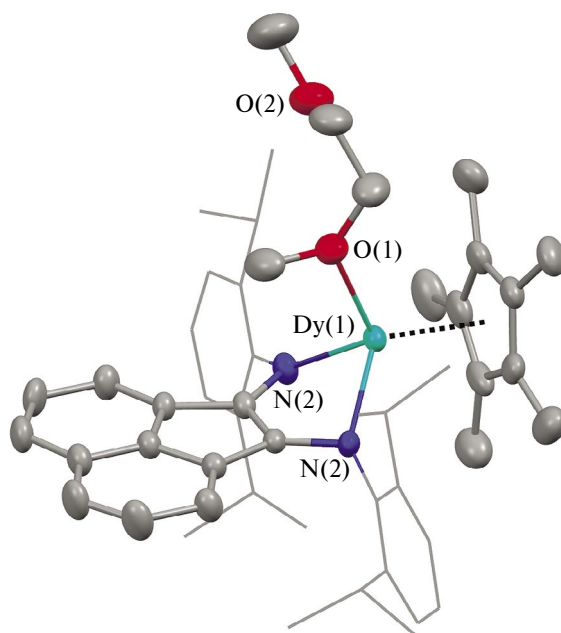


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса II. Атомы водорода не показаны.

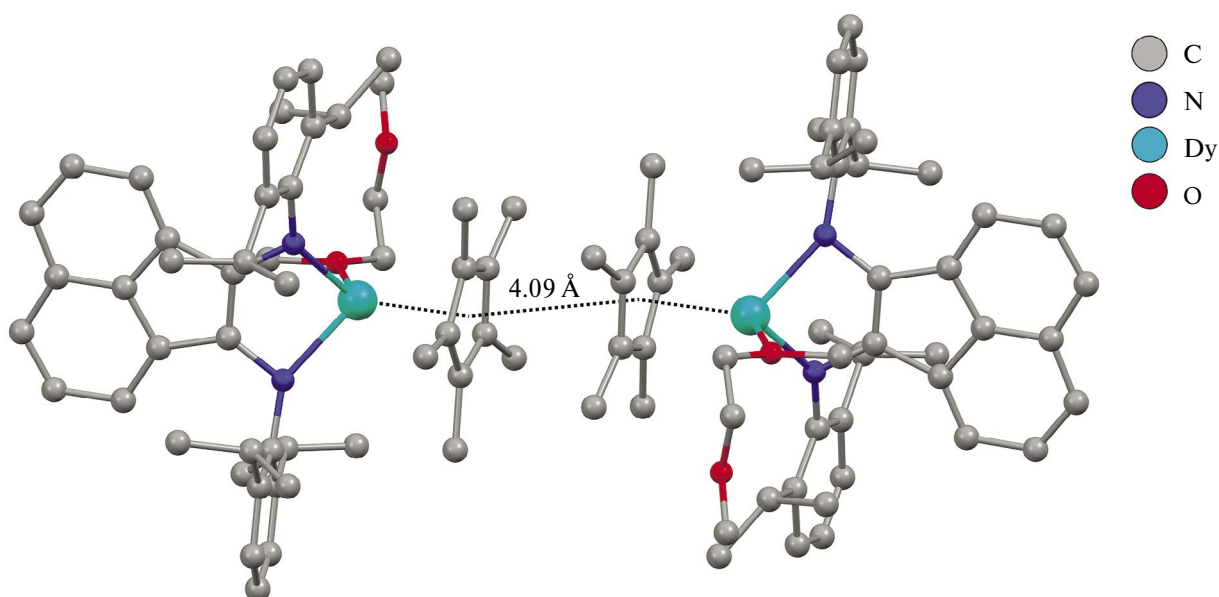


Рис. 6. Образование пар молекул комплекса II в кристалле. Атомы водорода не показаны.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00336-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444-1.
2. Lin R.-B., Xiang S., Zhou W. et al. // *Chem*. 2020. V. 6. № 2, P. 337.
3. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1477.
4. Li J.-R., Sculley J., Zhou. H.-C. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 869
5. Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
6. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 671.

7. Kurmoo M. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. № 5. P. 1353.
8. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D. et al. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 11. P. 3242.
9. Cui Y., Yue Y., Qian G. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1126.
10. Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A. et al. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 2. P. 926.
11. Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 5. P. 3238.
12. D'Alessandro D.M. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 58. P. 8957.
13. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. № 28. V. 7. P. 16571.
14. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. № 28. P. 4675.
15. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 28. P. 3294.
16. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003. № 18. P. 3336.
17. Lukoyanov A.N., Fedushkin I.L., Hummert M. et al. // Russ. Chem. Bull. 2006. V. 55. P. 422.
18. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N. et al. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 25. P. 7563.
19. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
20. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Hummert M. et al. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 6. P. 2901.
21. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Yambulatov D.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 38.
22. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
23. Fedushkin I.L., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 92. P. 12950.
24. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
25. Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 9. P. 2941.
26. Lukina D.A., Skatova A.A., Sokolov V.G. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 41. P. 14445.
27. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // J. Struct. Chem. 2023. V. 64. № 9. P. 1724.
28. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
29. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Rumyantsev R.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2023. V. 72. P. 507.
30. Apostolidis C., Deacon G.B., Dornberger E. et al. // Chem. Commun. 1997. № 11. P. 1047.
31. Schumann H., Heim A., Demtschuk J. et al. // Organometallics. 2003. V. 22. № 1. P. 118.
32. Sulway S.A., Layfield R.A., Tuna F. et al. // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 10. P. 1508.
33. Lamberts W., Lueken H. // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 132. № 1. P. 119.
34. Evans W.J., Rego D.B., Ziller J.W. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. № 19. P. 4737.
35. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 2119.
36. Paulovicova A.A., El-Ayaan U., Shibayama K. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. V. 2001. № 10. P. 2641.
37. Rigaku Oxford Diffraction. (2021). CrysAlis Pro software system, version 1.171.41.122a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland.
38. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
39. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
40. Spek A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
41. Dodonov V.A., Makarov V.M., Zemnyukova M.N. et al. // Organometallics. 2023. V. 42. № 18. P. 2558.
42. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 2004. № 2. P. 388.
43. Skatova A.A., Yambulatov D.S., Fedushkin I.L. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 400.
44. Long J., Tolpygin A.O., Cherkasov A.V. et al. // Organometallics. 2019. V. 38. P. 748.
45. Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al. // Organometallics. 2017. V. 36. № 23. P. 4558.
46. Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. P. 3885.

Monomeric and Polymeric Cyclopentadienyl Dysprosium Complexes Based on the Acenaphthene-1,2-diimine Ligand

D. A. Lukina^a, A. A. Skatova^a, E. A. Kozlova^a, and I. L. Fedushkin^{a, *}

^a Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

*e-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Abstract—The reaction of [(Dpp-bian)DyI(Dme)₂] (Dpp-bian is 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene, Dme is CH₃OCH₂CH₂OCH₃) with Cp*K (Cp* is C₅Me₅) in toluene followed by crystallization from benzene affords crystals of the 1D coordination polymer [(Dpp-bian)DyIKCp*]_n (I) • 2.6C₆H₆ (26%) and crystals of the monomeric complex [(Dpp-bian)DyCp*(Dme)] (II) • 1.5C₆H₆ (12%). The same reaction

in 1,2-dimethoxyethane followed by crystallization from benzene makes it possible to isolate only complex **II** • 1.5C₆H₆ in a yield of 48%. The synthesized compounds are characterized by IR and UV spectroscopy and elemental and thermogravimetric analyses. Their molecular structures are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2298407 (**I**) and 2298408 (**II**)).

Keywords: dysprosium, cyclopentadienyl, 1,2-bis(arylimino)acenaphthene, coordination polymer, redox-active ligand

REFERENCES

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // *Science*. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444-1.
2. Lin R.-B., Xiang S., Zhou W. et al. // *Chem*. 2020. V. 6. № 2, P. 337.
3. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1477.
4. Li J.-R., Sculley J., Zhou. H.-C. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 869
5. Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
6. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 671.
7. Kurmoo M. // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1353.
8. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 11. P. 3242.
9. Cui Y., Yue Y., Qian G. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 2. P. 1126.
10. Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 2. P. 926.
11. Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Yu. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 5. P. 3238.
12. D'Alessandro D.M. // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 58. P. 8957.
13. Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. № 28. V. 7. P. 16571.
14. Kharitonov A.D., Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // *CrystEngComm*. 2020. V. 22. № 28. P. 4675.
15. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. № 28. P. 3294.
16. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003. V. 2003. № 18. P. 3336.
17. Lukoyanov A.N., Fedushkin I.L., Hummert M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. P. 422.
18. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Tishkina A.N. et al. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. № 25. P. 7563.
19. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Baranov E.V. et al. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 6. P. 2355.
20. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Hummert M. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 6. P. 2901.
21. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Yambulatov D.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. P. 38.
22. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
23. Fedushkin I.L., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 92. P. 12950.
24. Fedushkin I.L., Lukoyanov A.N., Baranov E.V. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 8. P. 4301.
25. Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 9. P. 2941.
26. Lukina D.A., Skatova A.A., Sokolov V.G. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 41. P. 14445.
27. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2023. V. 64. № 9. P. 1724.
28. Fedushkin I.L., Maslova O.V., Morozov A.G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 10584.
29. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Rumyantsev R.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 507.
30. Apostolidis C., Deacon G.B., Dornberger E. et al. // *Chem. Commun.* 1997. № 11. P.1047.
31. Schumann H., Heim A., Demtschuk J. et al. // *Organometallics*. 2003. V. 22. № 1. P.118.
32. Sulway S.A., Layfield R.A., Tuna F. et al. // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 10. P. 1508.
33. Lamberts W., Lueken H. // *Inorg. Chim. Acta*. 1987. V. 132. № 1. P. 119.
34. Evans W.J., Rego D.B., Ziller J.W. et al. // *Organometallics* 2007. V. 26. № 19. P. 4737.
35. Sokolov V.G., Lukina D.A., Skatova A.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. P. 2119.
36. Paulovicova A.A., El-Ayaan U., Shibayama K. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 2001. № 10. P. 2641.
37. Rigaku Oxford Diffraction. (2021). CrysAlis Pro software system, version 1.171.41.122a, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland.
38. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
39. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
40. Spek A.L. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 9.
41. Dodonov V.A., Makarov V.M., Zemnyukova M.N. et al. // *Organometallics*. 2023. V. 42. № 18. P. 2558.
42. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 2004. № 2. P. 388.
43. Skatova A.A., Yambulatov D.S., Fedyushkin I.L. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44. P. 400.
44. Long J., Tolpygin A.O., Cherkasov A.V. et al. // *Organometallics*. 2019. V. 38. P. 748.
45. Woen D.H., Kotyk C.M., Mueller T.J. et al. // *Organometallics*. 2017. V. 36. № 23. P. 4558.
46. Janiak C. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000. P. 3885.