

Авторы поздравляют академика И.Л. Еременко с 70-летним юбилеем

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИАДЕРНОГО *анса-бис*(АМИДИНАТНОГО) КОМПЛЕКСА ИТТЕРБИЯ

[1,3-С₆Н₄{NC(Ph)N(SiMe₃)₂}]₃Yb₂

© 2020 г. Г. Г. Скворцов¹, А. В. Черкасов¹, А. А. Трифонов^{1,2, *}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 28.01.2020 г.

Принята к публикации 17.02.2020 г.

По обменной реакции безводного YbCl₃ с [1,3-С₆Н₄{NC(Ph)N(SiMe₃)₂Li₂(THF)₂]}₂ (I) (мольное соотношение 4 : 3, THF) синтезирован *анса-бис*(амидинатный) комплекс иттербия [1,3-С₆Н₄{NC(Ph)N(SiMe₃)₂}]₃Yb₂ (II), в котором три *бис*(амидинатных) лиганда выступают в качестве μ-мостиковых между двумя ионами Yb³⁺. Методом РСА (CIF file CCDC № 1964848) установлено, что димерная структура комплекса II образуется в результате одновременной координации хелатных κ²-N,N-фрагментов трех лигандов с двумя разными атомами иттербия.

Ключевые слова: лантаниды, *анса-бис*(амидинатный) лиганд, *бис*(амидинат) иттербия, синтез, строение

DOI: 10.31857/S0132344X20070087

Моноанионные амидинатные лиганды [RC(NR')₂][−] широко применяются для синтеза комплексов непереходных, а также ранних и поздних переходных металлов, в том числе лантанидов и актинидов [1–3]. Благодаря конформационной гибкости лигандов и разнообразию способов их координации к ионам металлов, а также легкости, с которой осуществляется тонкая настройка стерических и электронных свойств путем подбора заместителей у атомов азота и углерода, амидинатные лиганды являются перспективной платформой для создания новых комплексов металлов с модулируемыми физико-химическими свойствами. Дианионные *анса-бис*(амидинатные) лиганды [4–7] интересны с точки зрения возможностей дизайна и контроля геометрии координационной сферы металла с целью создания новых соединений, обладающих люминесцентными и магнитными свойствами. К настоящему времени известно несколько примеров использования *анса-бис*(амидинатных) лигандов с гибки-

ми и жесткими мостиковыми группами в синтезе комплексов редкоземельных металлов (РЗМ) [8–22]. В частности, было показано, что в зависимости от ряда факторов (длина, природа, структура, конформационная жесткость группы, связывающей два амидинатных фрагмента), могут быть получены как моно, так и биядерные комплексы. Так, при использовании *бис*(амидинатных) лигандных систем, содержащих линкеры (–CH₂–)₃, *о*-фениленовый и 1,8-С₁₀Н₈, осуществляется синхронная координация обеих амидинатных групп на один ион Ln³⁺ (схема 1, А), что приводит к образованию моноядерных соединений [8–15]. С другой стороны, амидинатные фрагменты лигандов, содержащих линкеры –SiMe₂– и 1,3-С₆Н₄ (схема 1, В), в ходе реакции координируются на разные ионы Ln³⁺, образуя биядерные структуры с мостиковыми *бис*(амидинатными) лигандами [16–19].

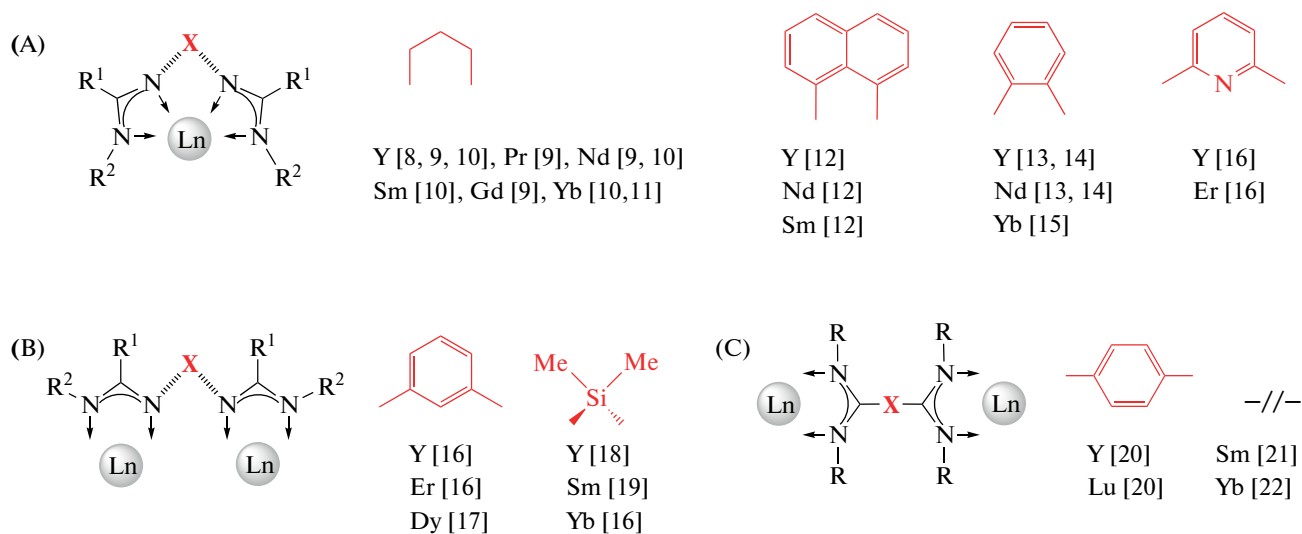


Схема 1.

В настоящей работе сообщается о синтезе и строении комплекса $[1,3-C_6H_4\{NC(Ph)N(SiMe_3)\}_2]_3Yb_2$ (II), содержащего тетрадентатные *анса-бис*(амидинатные) лиганды с конформационно жестким *мета*-фениленовым мостиком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу и выделению продуктов проводили в вакуумной аппаратуре с использованием стандартной техники Шленка или глав-бокса с инертной атмосферой (N_2). После осушки гидроксидом калия THF перегоняли над кетилем бензофеноннатрия. Гексан и толуол сушили кипячением и перегонкой над металлическим натрием. Соединения $[1,3-C_6H_4\{NC(Ph)N(SiMe_3)\}_2Li_2(THF)_2]_2$ (I) [13], $YbCl_3$ [23] получали в соответствии с опубликованными методиками. *Мета*-фенилендиамин, бензонитрил – коммерческие реактивы (Acros). ИК-спектры регистрировали на приборе Bruker-Vertex 70. Образцы соединений готовили в атмосфере сухого аргона в виде суспензий в вазелиновом масле. Элементный анализ выполняли на приборе Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyser 2400. Содержание лантанида определяли методом комплексонометрического титрования (Трилон Б) с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

Синтез дииттербия(III) *трис*[N'-1,3-фенилен-бис{N-триметилсилилфенил амидината}] (II). К суспензии $YbCl_3$ (0.333 г, 1.192 ммоль) в THF (20 мл) добавляли суспензию I (1.100 г, 0.895 ммоль) в ТГФ (30 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 48 ч при 25°C и THF удаляли в вакууме. Продукт реакции экстрагировали толуолом (50 мл), раствор отделяли от нерастворимого осадка, после чего толуол удаляли в вакууме. Продукт сушили 20 мин в вакууме и растворяли в смеси THF–

гексан (1 : 5). При охлаждении концентрированного раствора комплекса до $-20^\circ C$ получили светло-желтые кристаллы, которые отделяли от маточного раствора и сушили в вакууме 1 ч до постоянной массы. Выход комплекса II 0.863 г (80%).

Найдено, %: C 55.07; H 5.68; N 9.53; Yb 19.20.

Для $C_{83.5}H_{107.5}N_{12}OSi_6Yb_2$

вычислено, %: C 55.41; H 5.99; N 9.29; Yb 19.12.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1594 с, 1571 с, 1287 с, 1245 с, 1180 с, 1135 с, 1121 с, 1073 с, 1031 с, 974 с, 915 с, 892 с, 839 с, 776 с, 757 с, 698 с, 636 с, 622 с, 588 с, 518 с, 501 с, 459 с, 433 с.

РСА комплекса II проведен на дифрактометре Rigaku OD Xcalibur (ω -сканирование, MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100 \text{ K}$). Интегрирование экспериментальных наборов интенсивностей, учет поглощения и уточнение структур проведены с использованием программных пакетов CrysAlis-Pro [24] и SHELX [25]. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F2hkl в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы в комплексе II помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно с фиксированными тепловыми параметрами $U(H)_{\text{изо}} = 1.2U(C)_{\text{экр}} U(H)_{\text{изо}} = 1.5U(C)_{\text{экр}}$ для метильных фрагментов. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Структура зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1964848; ccdc.cam.ac.uk/getstructures).

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]_3\text{Yb}_2 \cdot \text{THF} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14})_{0.25}$

| Параметр | Значение |
|---|--|
| <i>M</i> | 1809.93 |
| Пр. гр. | $P\bar{1}$ |
| <i>a</i> , Å | 14.8898(2) |
| <i>b</i> , Å | 18.8671(2) |
| <i>c</i> , Å | 32.6098(3) |
| α , град | 86.1870(10) |
| β , град | 85.9310(10) |
| γ , град | 78.3610(10) |
| <i>V</i> , Å ³ | 8937.22(18) |
| <i>Z</i> | 4 |
| Размеры кристалла, мм | 0.51 × 0.27 × 0.17 |
| ρ (выч.), г см ⁻³ | 1.345 |
| μ , мм ⁻¹ | 2.209 |
| Область сканирования θ , град | 2.94–30.034 |
| Индексы отражений <i>hkl</i> | $-20 \leq h \leq 20,$ $-26 \leq k \leq 26,$ $-45 \leq l \leq 45$ |
| Количество наблюдаемых/независимых отражений (<i>R</i> _{int}) | 177572/52212 (0.0624) |
| Число уточняемых параметров/ограничений | 2015/211 |
| <i>S</i> (<i>F</i> ²) | 1.019 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.0421/0.0725 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (по всем данным) | 0.0736/0.0803 |
| Остаточная электронная плотность, (min/max), e/Å ³ | –1.43/1.90 |

Таблица 2. Основные длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в комплексе II

| Связь | <i>d</i> , Å | Угол | ω , град |
|-------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Yb(1)–N(1) | 2.333(3) | N(1)Yb(1)N(2) | 58.19(9) |
| Yb(1)–N(2) | 2.319(2) | N(5)Yb(1)N(6) | 58.16(9) |
| Yb(1)–N(5) | 2.346(3) | N(9)Yb(1)N(10) | 58.57(9) |
| Yb(1)–N(6) | 2.303(3) | N(1)C(1)N(2) | 116.6(3) |
| Yb(1)–N(9) | 2.314(3) | N(5)C(27)N(6) | 116.3(3) |
| Yb(1)–N(10) | 2.327(3) | N(9)C(53)N(10) | 116.3(3) |
| Yb(2)–N(3) | 2.304(3) | N(3)Yb(2)N(4) | 58.28(9) |
| Yb(2)–N(4) | 2.338(3) | N(7)Yb(2)N(8) | 58.51(9) |
| Yb(2)–N(7) | 2.332(3) | N(11)Yb(2)N(12) | 58.49(9) |
| Yb(2)–N(8) | 2.318(3) | N(3)C(14)N(4) | 115.9(3) |
| Yb(2)–N(11) | 2.316(3) | N(7)C(40)N(8) | 115.5(3) |
| Yb(2)–N(12) | 2.333(3) | N(11)C(66)N(12) | 116.4(3) |
| N(1)–C(1) | 1.336(4) | C(1)Yb(1)C(27) | 110.01(9) |
| N(2)–C(1) | 1.323(4) | C(1)Yb(1)C(53) | 120.51(9) |
| N(3)–C(14) | 1.326(4) | C(27)Yb(1)C(53) | 123.81(9) |
| N(4)–C(14) | 1.342(4) | C(14)Yb(2)C(40) | 125.36(9) |
| Si(1)–N(1) | 1.737(3) | C(14)Yb(2)C(66) | 122.15(9) |
| Si(2)–N(4) | 1.730(3) | C(40)Yb(2)C(66) | 108.50(9) |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы сообщали о синтезе нового *анса*-связанного *бис*(амидинатного) лиганда $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]^{2-}$ [13], содержащего конформационно жесткий линкер 1,3- C_6H_4 , а также комплексов эрбия $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Er}_2(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$, иттрия $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Y}(\text{THF})\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ и диспрозия $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Dy}_2$ на его основе [16, 17]. При этом комплекс эрбия продемонстрировал индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности. С целью синтеза новых

бис(амидинат)хлоридных комплексов иттербия типа $\text{L}_2\text{Ln}_2\text{Cl}_2$, представляющих потенциальный интерес в качестве мономолекулярных магнетиков, была проведена реакция безводного YbCl_3 с $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ (I) [13] при мольном соотношении 2 : 1 в среде THF. Однако независимо от мольного соотношения, реакция I с YbCl_3 приводит к *трис*(амидинатному) комплексу $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Yb}_2$ (II), который образуется в результате полного замещения хлорных лигандов (схема 2).

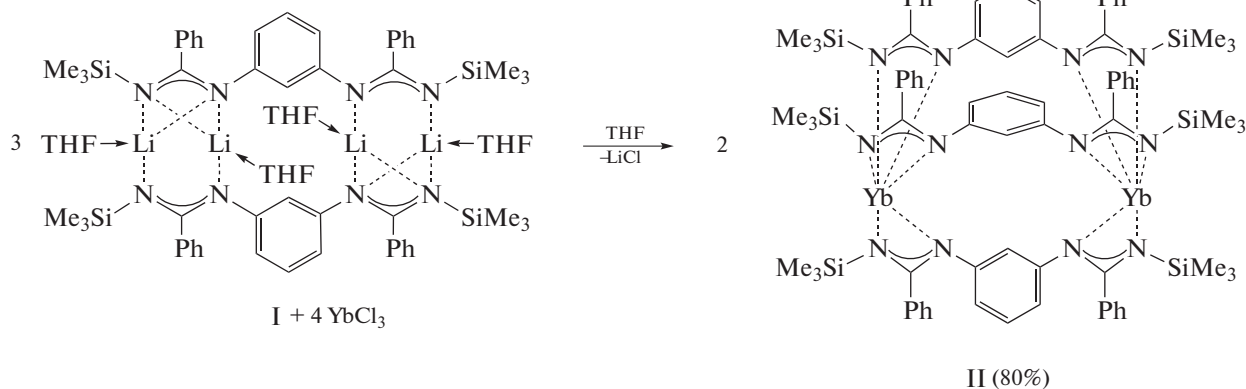


Схема 2.

Продукт реакции экстрагировали толуолом для отделения образовавшегося в ходе реакции LiCl. После перекристаллизации из смеси THF–гексан (1 : 5) при -20°C комплекс иттербия II был выделен с выходом 39% в виде светло-желтых кристаллов, чувствительных к влаге и кислороду воздуха, и охарактеризован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и РСА. При проведении обменной реакции *бис*(амидината) I с YbCl_3 в среде THF при мольном соотношении 3 : 4 выход продукта увеличивается до 80% (схема 2).

Прозрачные светло-желтые кристаллы комплекса II, пригодные для проведения рентгеноструктурного исследования, получены при медленном охлаждении концентрированного раствора соединения в смеси THF–гексан (1 : 5). Согласно данным РСА, соединение II представляет собой димерный комплекс иттербия(III). В независимой области кристаллической ячейки располагаются две молекулы комплекса, две сольватные молекулы THF, разупорядоченных по двум положениям, и одна сольватная молекула гексана, лежащая в частном положении на элементе симметрии. Таким образом, комплекс II кристаллизуется в виде сольвата $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Yb}_2 \cdot \text{THF} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{14})_{0,25}$. Геометрические параметры кристаллографиче-

ски независимых молекул комплекса II близки между собой, поэтому ниже обсуждаются длины связей и углы лишь для одной из них. Молекулярная структура комплекса II изображена на рис. 1.

Биядерный комплекс иттербия II образован в результате координации амидинатных фрагментов *анса*-связанных лигандов на два различных иона Yb^{3+} . Таким образом, каждый из трех *анса*-*бис*(амидинатных) лигандов выступает в качестве μ -мостикового между двумя катионами иттербия (рис. 1). Аналогичный тип связывания *анса*-*бис*(амидинатных) лигандов с ионами РЗЭ ранее наблюдался в родственных соединениях иттрия $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(2,6\text{-изо-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2]\text{Y}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$, $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(2,6\text{-изо-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2]$ [18], $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Y}(\text{THF})\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ [16], эрбия $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Er}_2(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$ [16], иттербия $[\text{Me}_2\text{Si}\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(2,6\text{-изо-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2\text{Yb}_2\text{Cl}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{THF})_3]$ [16] и диспрозия $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Dy}_2$ [17]. Несмотря на близкие значения ионных радиусов Y^{3+} (0.960 Å), Er^{3+} (0.945), Dy^{3+} (0.970) и Yb^{3+} (0.925 Å) [26] и аналогичную процедуру выделения, в отличие от $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Y}(\text{THF})\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$, $[1,3\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{NC}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_3\text{Er}_2(\mu\text{-Cl})\text{Li}(\text{THF})_3$

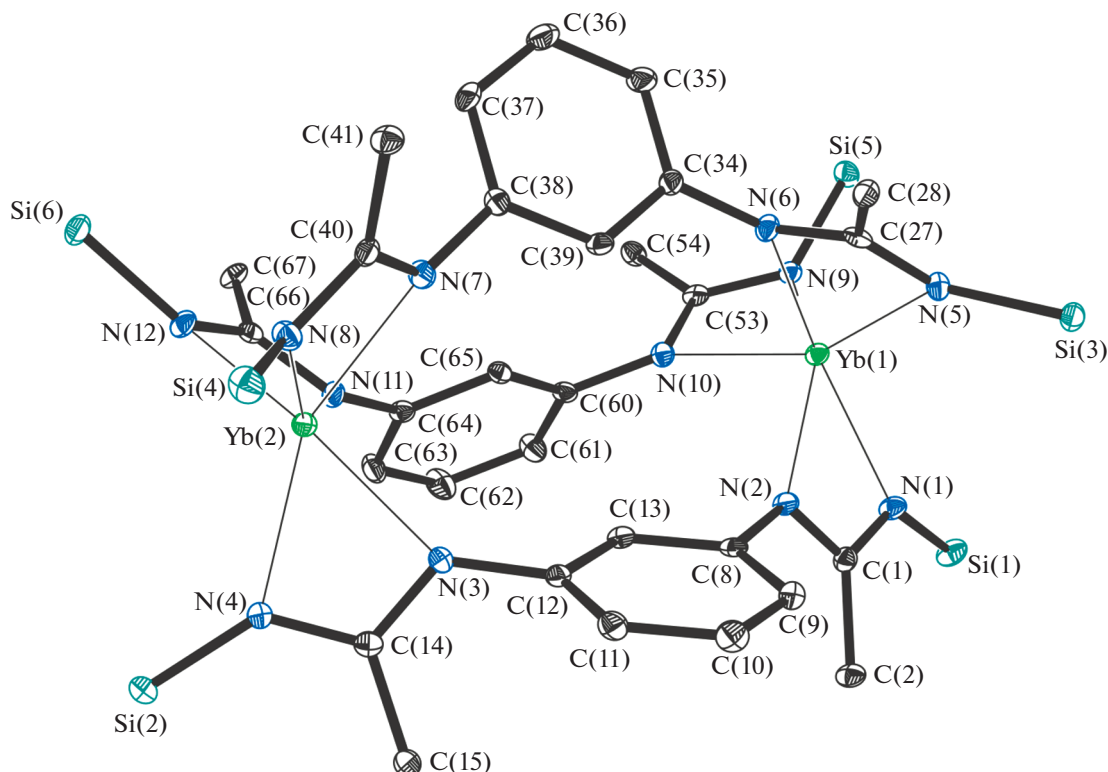


Рис 1. Молекулярная структура соединения II. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, метильные фрагменты SiMe₃-групп и фенильные заместители не показаны для ясности.

комплекс II кристаллизуется без LiCl(THF)₃. Кроме того, в комплексе иттрия один из ионов металла координирован молекулой THF, в то время как в родственном комплексе ион Er³⁺ РЗМ связан только с тремя амидинатными фрагментами [16]. Наряду с этим диспрозий, имеющий наибольший ионный радиус среди рассматриваемых металлов (КЧ 6: Dy³⁺ (0.912 Å) > Y³⁺ (0.900 Å) > Er³⁺ (0.890 Å) > Yb³⁺ (0.868 Å); КЧ 7: Dy³⁺ (0.970 Å) > Y³⁺ (0.960 Å) > Er³⁺ (0.945 Å) > Yb³⁺ (0.925 Å)) [26], образует шестикоординационный *анса-бис*(амидинатный) комплекс, не содержащий координированных молекул THF. В комплексе II, как и в родственном комплексе диспрозия [17], каждый ион Yb³⁺ координирован шестью атомами азота трех амидинатных фрагментов, таким образом, его КЧ формально равно шести. Расстояния Yb–N в комплексе II (2.303(3)–2.346(3) Å) незначительно различаются между собой и сравнимы с соответствующими величинами в родственных *анса-бис*(амидинатных) комплексах иттербия [{Me₃SiNC(Ph)N}₂(CH₂)₃]₂Yb₂(*изо*-PrO)₂ (2.304(3)–2.352(3) Å) [27], [{Me₃SiNC(Ph)N}₂(CH₂)₃]-Yb{2,6-(*трет*-Bu)₂-4-MeC₆H₂}DME (2.263(3)–2.586(3) Å) [10]. Длины связей C–N в амидинатных фрагментах в комплексе II лежат в узком интервале значений (1.323(4)–1.357(4) Å) и свиде-

тельствуют о делокализации отрицательного заряда по NCN-фрагментам.

Таким образом, синтезирован и охарактеризован методом PCA биядерный комплекс иттербия [1,3-C₆H₄{NC(Ph)N(SiMe₃)₂}]₃Yb₂ (II), содержащий *анса*-связанные *бис*(амидинатные) лиганды. Следует отметить, что независимо от мольного соотношения и ионного радиуса металла, реакция I с LnCl₃ приводит к димерным *трис*(амидинатным) комплексам иттрия, эрбия [16], диспрозия [17] и иттербия (II), в которых два иона Ln³⁺ связаны посредством трех мостиковых лигандов [1,3-C₆H₄{NC(Ph)N(SiMe₃)₂}]₂²⁻.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edelmann F.T.* // *Adv. Organomet. Chem.* 2008. V. 57. P. 183.
2. *Edelmann F.T.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. V. 137. P. 403.

3. *Barker J., Kilner M.* // *Coord. Chem. Rev.* 1994. V. 133. P. 219.
4. *Whitener G.D., Hagadorn J.R., Arnold J.* // *Dalton Trans.* 1999. P. 1249.
5. *Li J.-F., Weng L.-H., Wei X.-H., Liu D.-S.* // *Dalton Trans.* 2002. P. 1401.
6. *Hill M.S., Hitchcock P.B., Mansell S.M.* // *Dalton Trans.* 2006. P. 1544.
7. *Bai S.-D., Guo J.-P., Liu D.-S.* // *Dalton Trans.* 2006. P. 2244.
8. *Wang J., Sun H., Yao Y. et al.* // *Polyhedron.* 2008. V. 27. P. 1977.
9. *Li W., Xue M., Xu F. et al.* // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 8252.
10. *Tu J., Li W., Xue M. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 5890.
11. *Wang J., Cai T., Yao Y. et al.* // *Dalton Trans.* 2007. P. 5275.
12. *Yakovenko M.V., Cherkasov A.V., Fukin G.K. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 3290.
13. *Skvortsov G.G., Fukin G.K., Ketkov S.Yu. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 4173.
14. *Tolpygin A.O., Skvortsov G.G., Cherkasov A.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. P. 6009.
15. *Tolpygin A.O., Cherkasov A.V., Fukin G.K., Trifonov A.A.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 1537.
16. *Skvortsov G.G., Tolpygin A.O., Fukin G.K. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 4275.
17. *Skvortsov G.G., Cherkasov A.V., Long J. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 521.
18. *Skvortsov G.G., Tolpygin A.O., Fukin G.K. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. P. 1655.
19. *Pan C.-L., Chen W., Su S. et al.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 7941.
20. *Li M., Hong J., Chen Z. et al.* // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 8288.
21. *Deng M., Yao Y., Zhang Y., Shen Q.* // *Chem. Commun.* 2004. P. 2742.
22. *Yan L., Liu H., Wang J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 4151.
23. *Taylor M.D., Carter C.P.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962. V. 24. P. 387.
24. Rigaku OD. CrysAlis Pro. Rigaku Oxford Diffraction, 2016.
25. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
26. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. A.* 1976. V. 32. P. 751.
27. *Wang J., Yao Y., Zhang Y., Shen Q.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 744.