

УДК 547-386+541.49

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ 1-(*o*-МЕТОКСИФЕНИЛ)-3,4-ДИФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ

© 2022 г. Д. А. Бардонов<sup>1, 2</sup>, К. А. Лысенко<sup>3</sup>, И. Э. Нифантьев<sup>1, 2, 3</sup>, Д. М. Ройтерштейн<sup>1, 2, 4, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: roiter@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 23.11.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Взаимодействие 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенилкаталя с тетрагидрофуранатом хлорида гадолия в зависимости от стехиометрии приводит к образованию тетраядерного ат-комплекса  $\{[\eta^5-(\text{Ph}_2(o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}_5\text{H}_2)\text{Gd}(\text{Thf})_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{Thf})_2]\}$  (I) и моноядерного  $[(\text{Ph}_2(o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{GdCl}]$  (II) (CIF files CCDC № 2116742 (I), 2116741 (II)). В комплексе I отсутствует координация атомом кислорода метоксигруппы катиона гадолия, тогда как в случае комплекса II катион  $\text{Gd}^{3+}$  координирован атомами кислорода обеих метоксигрупп. Комплекс II кристаллизуется в хиральной пространственной группе  $P4_12_1$ .

**Ключевые слова:** редкоземельные элементы, арилциклопентадиенильные лиганды, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.31857/S0132344X22050012

Циклопентадиенильные комплексы лантанидов играют важнейшую роль в металлоорганической химии  $4f$ -элементов и являются первыми известными органическими производными лантанидов [1–4]. Востребованность циклопентадиенильных комплексов в химии РЗЭ обусловлена легкостью модификации циклопентадиенильного лиганда путем замещения атомов водорода пятичленного кольца на различные органические фрагменты. Наиболее изучены к настоящему времени комплексы лантанидов с незамещенными, алкил- и силзилзамещенными циклопентадиенильными лигандами, арилциклопентадиенильные лиганды пока играют весьма скромную роль в химии РЗЭ, несмотря на очевидные перспективы таких лигандов, обусловленные многообразием возможностей их модификации путем введения заместителей в арильный фрагмент [5, 6]. Ранее мы показали, что использование ди-, три- и тетрафенилциклопентадиенильных лигандов позволяет получать разнообразные структурные типы моно-, *бис*-, и *трис*-циклопентадиенильных комплексов гадолия, неодима и тербия [7–9]. Благодаря наличию совокупности невалентных взаимодействий с участием фенильных заместителей в циклопентадиенильных лигандах, реализовались различные структурные типы таких комплексов: от моно-

ядерных и биядерных, до координационных полимеров [9].

Цель настоящей работы – выяснение координационных возможностей полиарилзамещенных циклопентадиенильных лигандов, содержащих метоксифенильные заместители в циклопентадиенильном лиганде. Ожидалось, что метоксигруппы, способные к координации с ионом РЗЭ, приведут к формированию принципиально новых комплексов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все синтетические манипуляции проводили в атмосфере предварительно очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран предварительно высушивали над  $\text{NaOH}$  и перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калием/натриевой эвтектикой/бензофеноном. Тoluол перегоняли над натрием/бензофеноном.  $\text{GdCl}_3(\text{THF})_{2,1}$  получали в соответствии с известной методикой [10]. Бензилкалий получали по модифицированной литературной методике [11]. 1-(*o*-Метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиен получали по известной методике [12] и возгоняли в высоком вакууме. Элементный анализ выполняли на

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I, II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто формула	C <sub>120</sub> H <sub>124</sub> Cl <sub>10</sub> O <sub>10</sub> K <sub>2</sub> Gd <sub>4</sub> , 3(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> ClO <sub>2</sub> Gd
<i>M</i>	3004.20	839.48
<i>T</i> , К	120	100
Сингония	Триклинная	Тетрагональная
Пр. группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
<i>Z</i> ( <i>Z'</i> )	1(0.5)	4(0.5)
<i>a</i> , Å	12.0214(6)	9.8421(2)
<i>b</i> , Å	14.0206(7)	9.8421(2)
<i>c</i> , Å	19.7574(10)	39.0260(12)
$\alpha$ , град	74.5980(10)	90
$\beta$ , град	80.9890(10)	90
$\gamma$ , град	83.9800(10)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3163.8(3)	3780.33(19)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.577	1.475
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	24.06	18.64
<i>F</i> (000)	1508	1692
2 $\theta$ <sub>max</sub> , град (полнота)	58 (0.999)	60 (0.998)
Число измеренных отражений	52431	40619
Число независимых отражений	16804	5510
Число отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	14553	5152
Количество уточняемых параметров	732	237
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.0275	0.0307
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.0731	0.0630
GOOF	1.008	1.022
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>	2.350/−1.201	0.636/−0.393

приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer.

**Синтез**  $[\{[\eta^5-(Ph_2(o-CH_3OC_6H_4)C_5H_2)Gd(Thf)]_2-(\mu_2-Cl)_2(\mu_3-Cl)_3K(Thf)_2\}](Thf)_3$  (I). Раствор бензилкалия (0.265 г, 2.04 ммоль) в 10 мл ТГФ медленно при перемешивании добавляли к раствору 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиена (0.648 г, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенилкалия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии GdCl<sub>3</sub>(Thf)<sub>2,1</sub> (0.830 г, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем центрифугировали. Раствор концентрировали до объема 10 мл и аккуратно добавляли 20 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 5 сут наблюдали образование кристаллического

осадка I, который высушивали в динамическом вакууме. Выход I 1.200 г (92%).

Найдено, %: C 52.69; H 4.63.  
Для C<sub>64</sub>H<sub>70</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>Gd<sub>2</sub>  
вычислено, %: C 52.77; H 4.97.

Пригодные для PCA кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор I в тетрагидрофуране.

**Синтез**  $[(Ph_2(o-CH_3OC_6H_4)C_5H_2)_2GdCl]$  (II). Раствор бензилкалия (0.265 г, 2.04 ммоль) в 10 мл ТГФ медленно при перемешивании добавляли к раствору 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиена (0.648 г, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, полученный раствор 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенилкалия медленно прибавляли к перемешиваемой суспензии GdCl<sub>3</sub>(Thf)<sub>2,1</sub>

(0.415 г, 1 ммоль) в 10 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 12 ч, затем центрифугировали. Раствор упаривали досуха, полученное вязкое масло растирали с гексаном. Осадок отделяли от раствора центрифугированием. К осадку добавляли 7 мл толуола, осадок хлорида калия отделяли центрифугированием. К раствору аккуратно добавляли 30 мл гексана, избегая смешения слоев. Через 7 сут наблюдали образование кристаллического осадка II, который высушивали в динамическом вакууме. Выход II 0.582 г (69%).

Найдено, %: C 68.32; H 4.38.

Для  $C_{48}H_{38}ClO_2Gd$

вычислено, %: C 68.69; H 4.53.

Пригодные для РСА кристаллы получали в результате медленной диффузии гексана в раствор II в толуоле.

РСА комплексов I, II был проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 ( $MoK_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по  $F_{hkl}^2$ . Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям. При уточне-

нии разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (DFIX и EADP). Атомы водорода во всех структурах рассчитаны и уточнены по модели наездника. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXL-2014/2017. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединений I, II приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2116742 (I), 2116741 (II), deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие раствора калиевой соли 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиена в тетрагидрофуране с суспензией тетрагидрофураната трихлорида гадолиния в зависимости от соотношения реагентов приводит к образованию моно-циклопентадиенильного ат-комплекса  $\{[\eta^5-(Ph_2(o-C_6H_4OCH_3)C_5H_2)Gd(Thf)]_2(\mu_2-Cl)_2(\mu_3-Cl)_3K(Thf)_2\}$  (I) или *бис*-циклопентадиенильного комплекса  $[(Ph_2(o-C_6H_4OCH_3)C_5H_2)_2GdCl]$  (II) (схема 1).

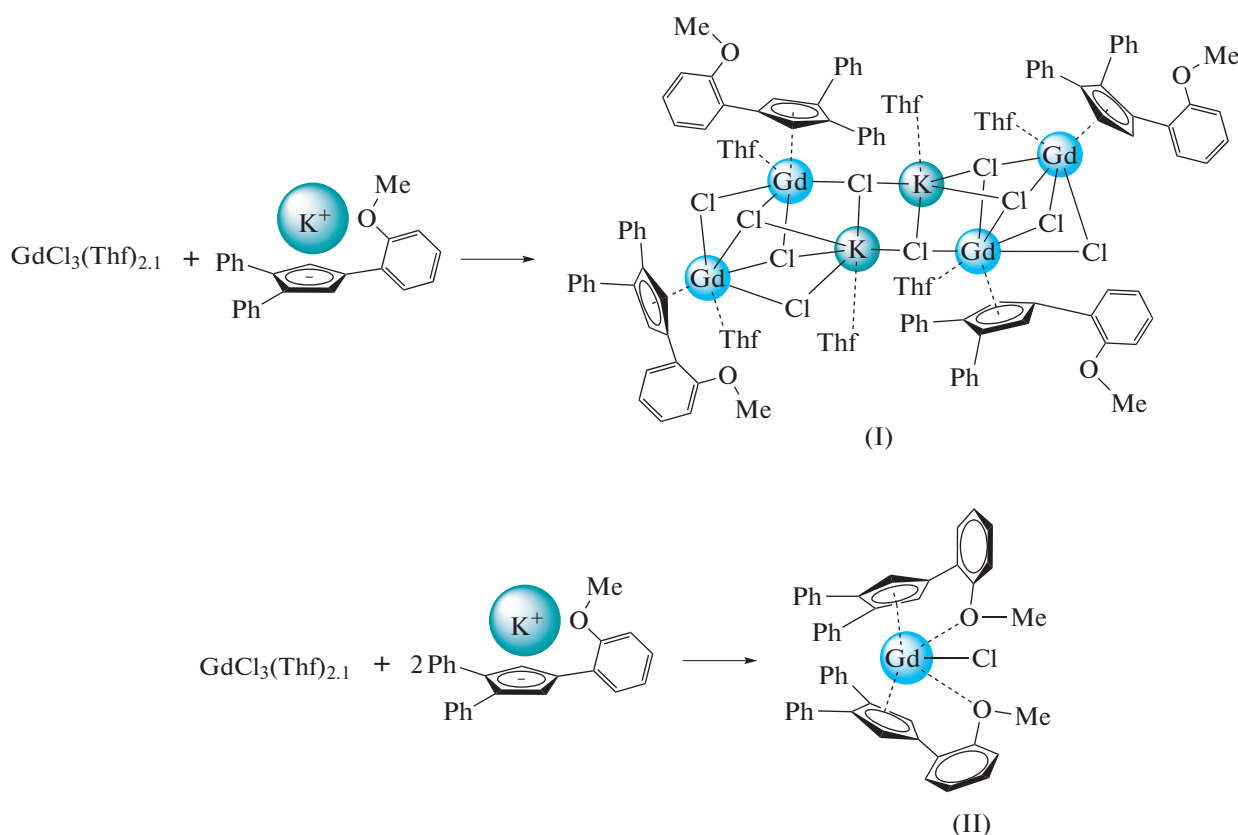
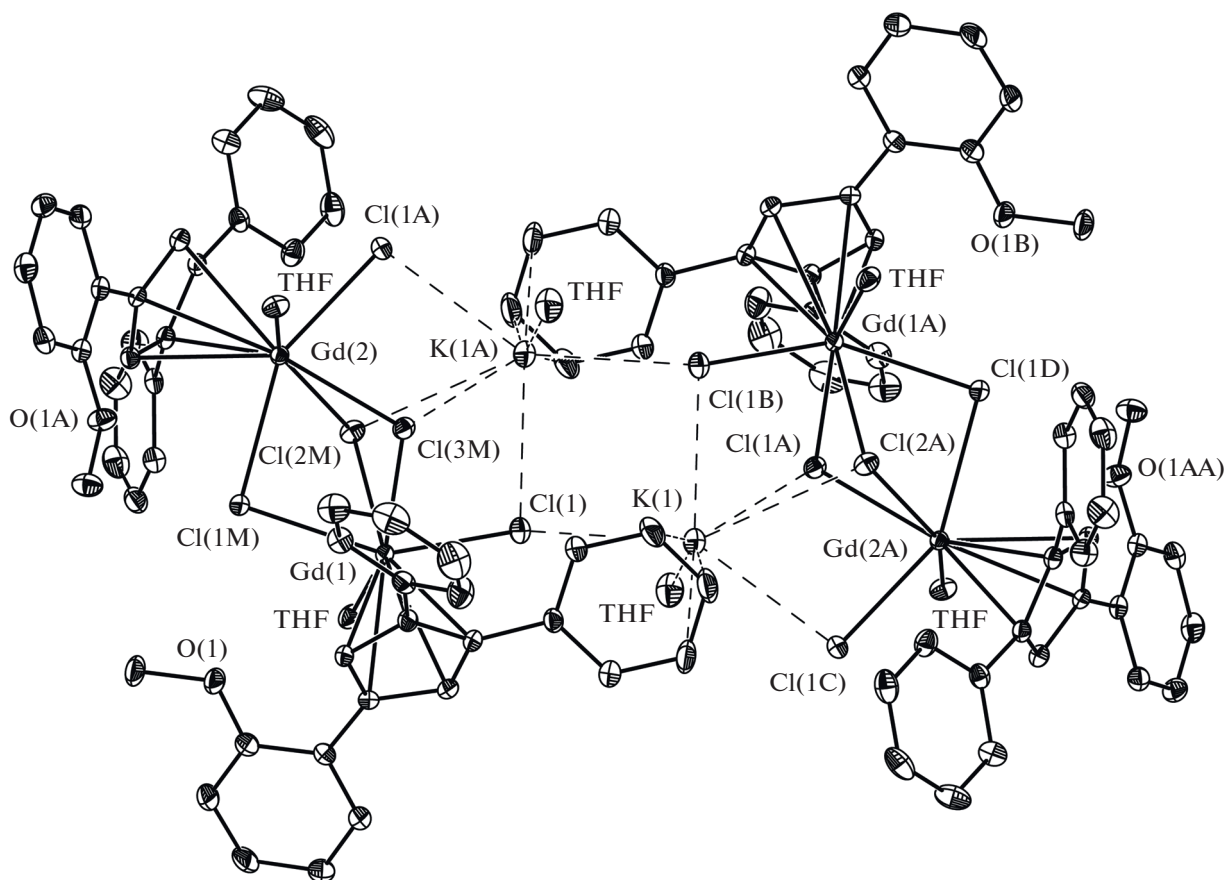


Схема 1.



**Рис. 1.** Общий вид комплекса I в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ). Атомы углерода координированных молекул ТГФ и атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Строение полученных соединений установлено методом РСА. Тетраядерный комплекс I (рис. 1, табл. 2) состоит из двух фрагментов  $\{[\eta^5\text{-}(\text{Ph}_2(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)\text{C}_5\text{H}_2)\text{Gd}(\text{Thf})_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{Thf})\}$ , которые соединены через две связи  $\text{K}\text{--}\text{Cl}$  планарного фрагмента  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ . Катион  $\text{Gd}^{3+}$  (КЧ 8)  $\eta^5$ -координирован цикlopentadiенильным лигандом, молекулой ТГФ и четырьмя хлоридными лигандами, при этом один из катионов гадолиния в каждом из фрагментов окружен тремя  $\mu_2$ -хлоридными лигандами и одним  $\mu_3$ -хлоридным лигандом, тогда как второй катион окружен двумя  $\mu_2$ -хлоридными лигандами и двумя  $\mu_3$ -хлоридными лигандами. Два атома углерода фенильного кольца одного из двух арилциклопентадиенильных лигандов в каждом из фрагментов имеют короткие контакты ( $\text{C}\dots\text{K}$  3.260(4)–3.396(3) Å) с катионом калия. В комплексе I метоксигруппа фенильного заместителя не принимает участия в координации с катионом гадолиния ни внутри-, ни межмолекулярно, что удивительно, принимая во внимание известную оксофильность лантанидов [13]. Вследствие этого строение I оказывается аналогичным строению комплекса с обычным

трифенилциклопентадиенильным лигандом  $\{[\eta^5\text{-}(\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2)\text{Gd}(\text{Thf})_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-Cl})_3\text{K}(\text{Thf})_2]\}$  (III) [9], не имеющим электронодонорных заместителей. При этом метоксифенильный фрагмент цикlopentadiенильного лиганда расположен в пространстве аналогично фенильному заместителю в том же положении цикlopentadiенильного кольца в комплексе III.

Интересно, что если углы разворота фенильных заместителей в I и II близки ( $30.1^\circ\text{--}37.8^\circ$  и  $28.4^\circ\text{--}39.3^\circ$ ), то угол разворота для метоксифенила существенно превышает ( $30.6^\circ\text{--}32.8^\circ$ ) таковой ( $18.1^\circ\text{--}20.4^\circ$ ) для фенила в положении I комплекса III. Столь значительный разворот метоксифенильного заместителя несколько удивителен, учитывая, что планарное расположение не только выгодно с точки зрения сопряжения с цикlopentadiенильным кольцом, но и с точки зрения возможного внутримолекулярного  $\text{C}\text{--}\text{H}\dots\text{O}$  контакта с катионом гадолиния цикlopentadiенильного лиганда (Cp). Анализ внутримолекулярных контактов позволяет предположить, что атом кислорода вовлечен во внутримолекулярный контакт с мостиковым хлоридным лигандом с расстояниями

Таблица 2. Основные структурные параметры комплексов I, II

Параметр	I	II
Gd–C <sub>Cr</sub>	2.700(3)–2.781(3)	2.662(4)–2.753(3)
Gd–Cl	2.6392(6)–2.8750(6)	2.600(1)
Gd–O <sub>THF</sub>	2.399(2)–2.402(2)	
Gd–O <sub>OMe</sub>		2.617(3)
K...C <sub>Ph</sub>	3.260(4)–3.396(3)	

Cl(1m)...O(1) и Cl(1m)...O(1A) 3.170(2) и 3.220(2) Å соответственно (рис. 2). В пользу наличия подобного взаимодействия также может указывать величина углов OClGd (161°–162°), что согласуется с возможным переносом заряда с атома кислорода на разрыхляющую орбиталь связи Gd–Cl.

Комплекс II (рис. 3), относящийся к типу бис-циклопентадиенильных производных, построен принципиально иначе. Катион гадолиния в II η<sup>5</sup>-координирован двумя циклопентадиенильными лигандами, хлорид-анионом и атомами кислорода обеих метоксигрупп. В комплексе II КЧ(Gd) равно 9. Молекула II кристаллизуется в хиральной пространственной группе P<sub>4</sub>2<sub>1</sub>2 и занимает частное положение – ось 2, проходящую по связи Gd–Cl. Кристаллизация в хиральной пространственной группе, в свою очередь, означает образование конгломерата – механической смеси энантиомеров, в которых хиральная конформация стабилизирована за счет связей Gd...O. Как и в случае комплекса I, углы разворота незамещенных фенильных циклов (25.2(2)° и 31.8(2)°)

фактически не отличаются от таковых в I и III (см. выше). Угол разворота для метоксифенильного заместителя ожидаемо оказывается существенно больше (71.4(2)°) в результате взаимодействия Gd...O. Хотя расстояние Gd...O в II (2.617(2) Å) попадает в диапазон максимальных значений для связей Gd...O(Me)–Ph (среднее значение Gd...O ~2.55 Å), однако длина связи O–C в II (1.391(5) Å) существенно превышает таковую в I (1.362(3) Å).

Таким образом, на примере строения комплексов I и II обнаружено, что 1-(*o*-метоксифенил)-3,4-дифенилциклопентадиенильный лиганд демонстрирует принципиально разные способы координации с центральным ионом металла в зависимости от типа формирующегося комплекса (моно- или бис-циклопентадиенильного), причем в бис-циклопентадиенильном комплексе II обе метоксигруппы принимают участие в координации, что приводит к увеличению КЧ гадолиния до 9 и закономерному удлинению расстояний Gd–C<sub>Cr</sub>.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

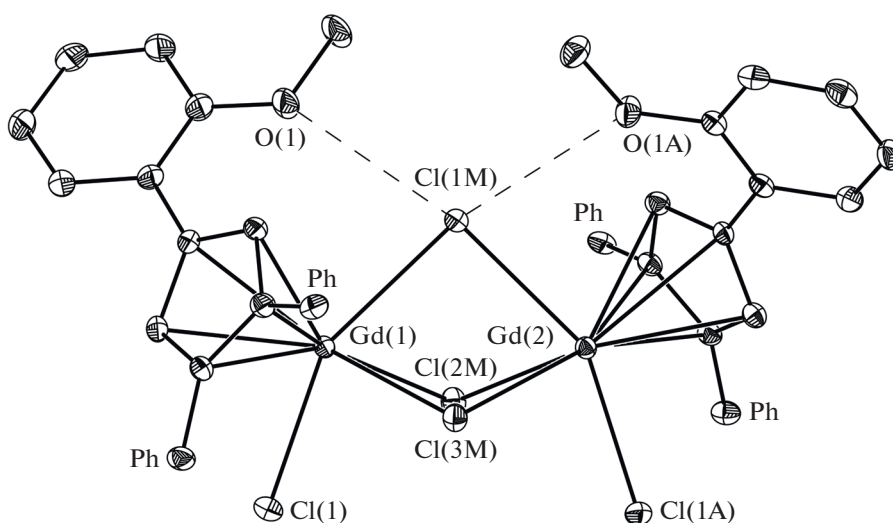


Рис. 2. Фрагмент комплекса I, иллюстрирующий внутримолекулярные взаимодействия Cl...O.

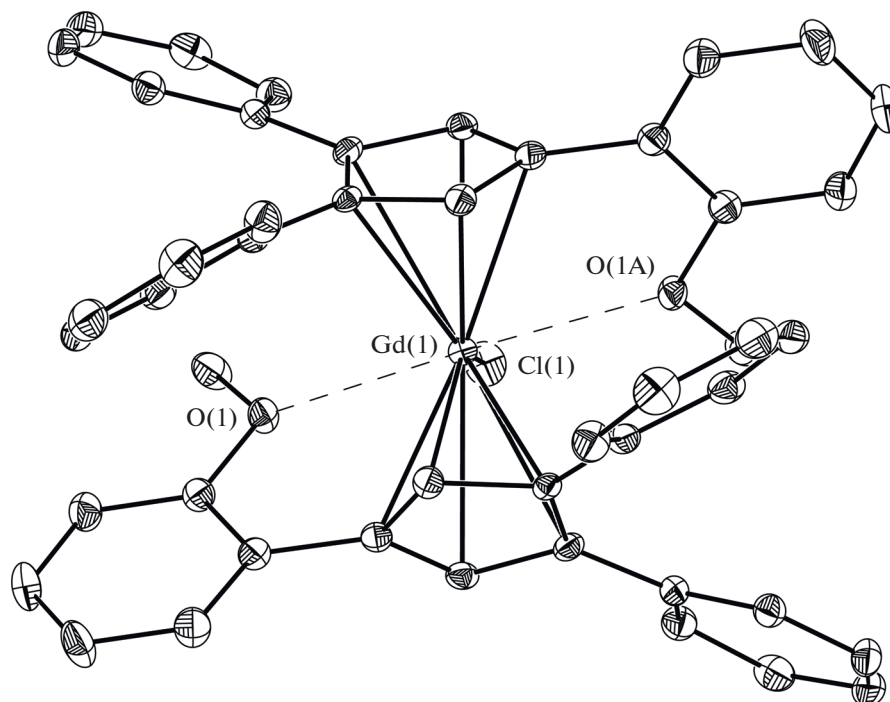


Рис. 3. Общий вид соединения II в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ( $p = 50\%$ ).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01357).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wilkinson G., Birmingham J. M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. P. 6210.
2. *Birmingham J.M., Wilkinson G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 42.
3. *Maginn R.E., Manastyrskij S., Dubeck M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. P. 672.
4. *Manastyrskij S., Maginn R.E., Dubeck M.* // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 904.
5. *Yang L., Ye J., Xu L. et al.* // *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 11529.
6. *Zhang X., Ye J., Xu L. et al.* // *J. Lumin.* 2013. V. 139. P. 28.
7. *Minyaev M.E., Vinogradov A.A., Roitershtein D.M. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 818. P. 128.
8. *Roitershtein D.M., Minyaev M.E., Mikhaylyuk A.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2012. V. 61. P. 1726.
9. *Roitershtein D.M., Puntus L.N., Vinogradov A.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. P. 10199.
10. *Edelmann F.T., Poremba P.* // *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* / Eds Edelmann F.T., Herrmann W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. V. 6. P. 34.
11. *Lochmann L., Trekoval J.* // *J. Organomet. Chem.* 1987. V. 326. P. 1.
12. *Hirsch S.S., Bailey W.J.J.* // *Org. Chem.* 1978. V. 43. P. 4090.
13. *Bünzli J.-C.G.* // *Acc. Chem. Res.* 2006. V. 39. P. 53.