

УДК 541.44:546.623:546.828

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ АДДУКТОВ $(\text{Cr}_2\text{YCl})_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{ТГФ}$, ДМЭ, 1,4-ДИОКСАН)

А.И. Сизов, Т.М. Звукова, З.А. Старикова, Б.М. Бульчев

(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru)

Синтезированы и изучены методом РСА аддукты $[\text{Cr}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2 \cdot \text{ТГФ}]_2$ (5), $\{[\text{Cr}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2 \cdot \text{1,4-диоксан}]_n$ (6) и $\text{Cr}_2\text{Y}(\text{ДМЭ})(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})\text{YCr}_2$ (7). В аддукте 5 фрагмент $(\text{Cr}_2\text{YCl})_2$ координирует две молекулы ТГФ ($d_{\text{Y-O}} = 2,478 \text{ \AA}$), а в 6 димеры $(\text{Cr}_2\text{YCl})_2$ связаны 1,4-диоксаном в полимерную цепь ($d_{\text{Y-O}} = 2,601 \text{ \AA}$). В аддукте 7, построенном асимметрично, молекула ДМЭ связана обоими атомами О с одним атомом Y ($d_{\text{Y-O}} = 2,382; 2,448 \text{ \AA}$), один атом Cl является мостиковым, а второй атом Cl находится в концевом положении.

Металлоценовые производные РЗЭ и Y проявляют свойства кислот Льюиса и легко дают аддукты с содержащими атом кислорода донорными лигандами. Строение этих аддуктов во многом определяется стерическими свойствами металлоценового фрагмента, но также зависит и от типа O-лиганда (L) [1]. Например, димерный хлорид Y с объемными C_5Me_5 -группами $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\mu\text{-Cl})\text{YCl}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ (1) при действии L диссоциирует на моноядерные аддукты $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCl} \cdot \text{L}_n$, где число n варьируется в зависимости от строения L [1]. В отличие от 1, комплексы с незамещенными C_5H_5 -группами не диссоциируют при действии таких L, как ТГФ, а образуют димерные аддукты, например, $[(\text{Cr}_2\text{Ln}(\mu\text{-Cl}))_2 \cdot \text{L}_2]$ (Cr = C_5H_5 ; Ln = Nd (2) [2], Er (3) [3]).

Полагая, что изменение типа L может существенно влиять на связывание в комплексах с незамещенными Cr-группами, мы синтезировали и изучили аддукты димера $[(\text{Cr}_2\text{Y}(\mu\text{-Cl}))_2]$ (4) с различными L. Здесь мы приводим данные о трех таких аддуктах:

$(\text{Cr}_2\text{YCl})_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$ (5), $[(\text{Cr}_2\text{YCl})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_n$ (6) и $\text{Cr}_2\text{Y}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})\text{YCr}_2$ (7), полученных из 4 действием ТГФ, 1,4-диоксана и 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) соответственно.

Обсуждение результатов

Известно, что в димерном комплексе 4 [4] каждый атом Y (d^0 -состояние) имеет вакантную орбиталь и способен координировать еще один лиганд [5]. В соответствии с этим, реакция 4 с ТГФ приводит к аддукту 5 (рис. 1), в котором связь $\text{Y}(\mu\text{-Cl})_2\text{Y}$ сохраняется, а атомы Y связывают по молекуле ТГФ и, таким образом, формально достигают координационного насыщения с координационным числом (к.ч.), равным 9. Структура аддукта 5 повторяет структуры аддуктов 2 и 3, причем многие структурные параметры (например, Cl-Er-Cl $72,2^\circ$; Er-Cl $2,666; 2,797 \text{ \AA}$; Er-O $2,490 \text{ \AA}$; $\text{Er} \cdots \text{Er}$ $4,42 \text{ \AA}$ [3]) весьма близки параметрам 5.

В аддукте 6, полученном при реакции 4 с 1,4-диоксаном, наблюдается в целом тот же тип связывания, что и в 5. Каждый атом Y в 6, помимо Cr-лигандов, координирует два атома Cl и атом O, лежащие в биссекторной плоскости фрагмента Cr_2Y (рис. 2). Димеры $(\text{Cr}_2\text{YCl})_2$ в 6 связаны в цепь молекулами 1,4-диоксана, которые, находясь в конформации “кресло”, выступают в качестве бидентатного нехелатирующего лиганда. Сравнение структур 5 и 6 показывает, что расстояние $d(\text{Y} \cdots \text{Y})$ для 5 ($4,418 \text{ \AA}$) на $0,04 \text{ \AA}$ больше, чем для 6 ($4,376 \text{ \AA}$) (в комплексе 4 $d(\text{Y} \cdots \text{Y}) = 4,069 \text{ \AA}$ [4]). Напротив, $d(\text{Y-O})$ в 5 ($2,478 \text{ \AA}$) на $0,12 \text{ \AA}$ меньше, чем в 6 ($2,601 \text{ \AA}$). Это указывает на большую прочность связи Y-ТГФ и соответствует более высоким в сравнении с 1,4-диоксаном донорным свойствам ТГФ [1].

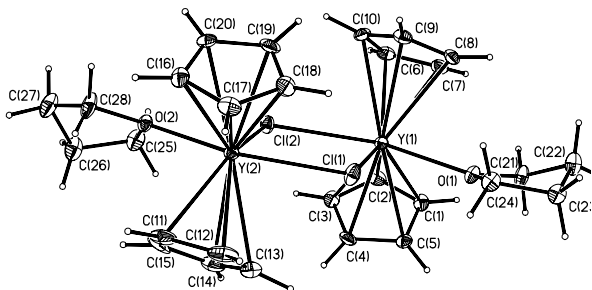


Рис. 1. Структура аддукта 5. Основные связи (Å) и углы (град): Y(1)–Cl(1) 2,661(1); Y(1)–Cl(2) 2,810(1); Y(1)–O(1) 2,478(2); Y(1)–Cr(1) 2,382(2); Y(1)–Cr(2) 2,389(2); Y(2)–Cl(1) 2,793(1); Y(2)–O(2) 2,452(2); Y(1)–Y(2) 4,418(1); Cl(1)–Y(1)–Cl(2) 72,71(2); Cl(1)–Y(1)–O(1) 75,97(6); Cr(1)–Y(1)–Cr(2) 127,5; Y(1)–Cl(1)–Y(2) 108,19(3)

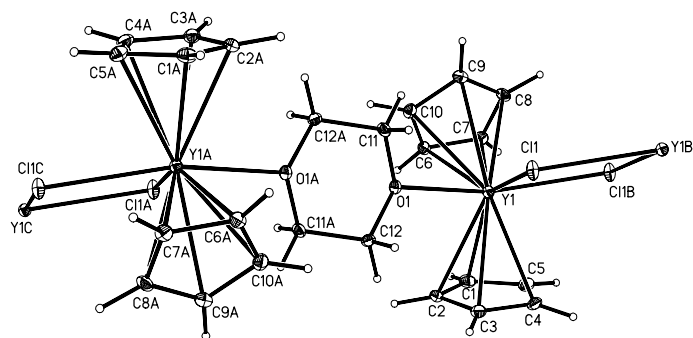


Рис. 2. Структура фрагмента полимерной цепи аддукта **6**. Основные связи (Å) и углы (град): Y(1)–Cl(1) 2,693(1); Y(1)–Cl(1b) 2,789(1); Y(1)–O(1) 2,601(2); Y(1)–Cp(1) 2,368(2); Y(1)–Cp(2) 2,402(2); Y(1)–Y(1b) 4,376(1); Cl(1)–Y(1)–Cl(1b) 74,08(2); Cl(1)–Y(1)–O(1) 71,72(4); Cl(1b)–Y(1)–O(1) 145,21(4); Cp(1)–Y(1)–Cp(2) 126,6; Y(1)–Cl(1)–Y(1b) 106,00(2)

Продукт реакции **4** с ДМЭ (аддукт **7**), в отличие от соединений **5** и **6**, имеет необычное асимметричное строение (рис. 3). Здесь молекула ДМЭ координирована обоими атомами O к атому Y(1) ($d(O–Y) = 2,382; 2,448$ Å), что приводит к разрыву одной из мостиковых связей $Y(\mu-Cl)_2Y$ с вытеснением атома Cl в концевое положение к атому Y(2).

Очевидно, что перераспределение связей в **7** обусловлено прочным хелатным связыванием ДМЭ-иттрий, которое для ДМЭ, в отличие от 1,4-диоксана, легко реализуется [6].

Следует отметить, что неэквивалентность атомов металла крайне редко встречается в димерных металлоценах и по этому признаку аддукт **7** сходен с

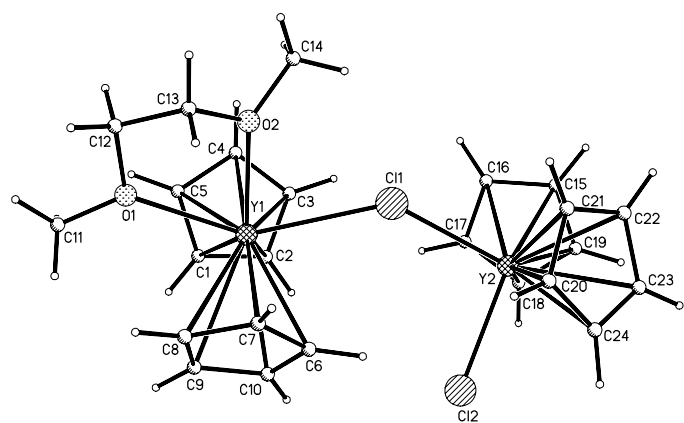
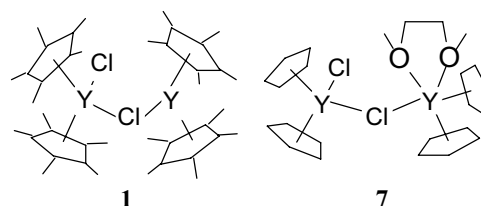


Рис. 3. Структура аддукта **7**. Основные связи (Å) и углы (град): Y(1)–O(2) 2,382(3); Y(1)–O(1) 2,448(3); Y(1)–Cl(1) 2,785(1); Y(2)–Cl(1) 2,657(1); Y(2)–Cl(2) 2,575(1); Y(1)–Cp(1) 2,37; Y(1)–Cp(2) 2,38; Y(2)–Cp(1) 2,36; Y(2)–Cp(2) 2,36; Y(1)–Y(2) 5,038(1); O(2)–Y(1)–O(1) 65,77(1); Cl(2)–Y(2)–Cl(1) 98,10(3); Y(2)–Cl(1)–Y(1) 135,50(5); Cp(1)–Y(1)–Cp(2) 129,3; Cp(3)–Y(2)–Cp(4) 129,0

Схема



комплексом **1** [1, 7] (схема). Однако если в **1** оба атома Y координационно ненасыщены (к.ч. составляет 7 и 8) (лиганд C_5Me_5 , как и C_5H_5 , занимает три координационных места [1]), то в **7** один из металлов достигает координационного насыщения (к.ч. составляет 8 и 9). Вероятно, этим, а также большим стерическим напряжением в **1** ($d(Y \cdots Y)$ в **1** равно 5,354 Å, а в **7** – 5,038 Å) можно объяснить наблюдаемое различие в активности **1** и **7** по отношению к O-лигандам. Так, комплекс **1**, как уже упоминалось выше, легко диссоциирует при действии O-лигандов [1]. В отличие от этого, аддукт **7**, образующийся в избытке ДМЭ, не претерпевает дальнейшего расщепления до двух моноядерных молекул $Cr_2Y(DMEm)Cl$, чего можно было ожидать, принимая во внимание высокую прочность хелатных связей металл-ДМЭ.

Экспериментальная часть

Все операции проводили в атмосфере аргона или в вакууме. Растворители очищали перегонкой бензофенонкетилем натрия, $(Cp_2YCl)_2$ получали по известной методике [8], 1H -ЯМР-спектры записывали на приборе "Bruker DPX300".

Аддукт 5. $(Cp_2YCl)_2$ (0,2 г) растворили в смеси толуола (22 мл) и ТГФ (3 мл) при 20°C, раствор упарили до ~1/3 начального объема и оставили на ночь при 18°C. Полученные бесцветные кристаллы (0,07 г) отделили, промыли толуолом (1 мл) и высушили в вакууме. Найдено (%): Cl (10,30); Y (26,85). $C_{28}H_{36}Cl_2O_2Y_2$. Вычислено (%): Cl (10,85); Y (27,22). 1H -ЯМР, 300 МГц, $(C_6D_6, 20^\circ C, \delta$ (м.д.): 6.19 (с, 10H, Cp); 3.45 (уш.с, 4H, CH_2O); 1.27 (уш.с, 4H, C_2H_4). Один кристалл был отобран для рентгеноструктурного эксперимента.

Аддукт 6. $(Cp_2YCl)_2$ (0,27г) растворили в теплой (45°C) смеси толуола (35 мл) и 1,4-диоксана (6 мл), раствору позволили медленно (в течение 24 ч) остыть на водяной бане до комнатной температуры. Полученные бесцветные кристаллы (0,11 г) отделили от маточного раствора, промыли толуолом (1 мл) и высушили в вакууме. Найдено (%): Cl (11,31); Y (29,44). $C_{24}H_{28}Cl_2O_2Y_2$. Вычислено (%): Cl (11,89); Y

Условия эксперимента и кристаллографические характеристики аддуктов 5, 6 и 7

Аддукт	5	6	7
Брутто-формула	$C_{28}H_{36}Cl_2O_2Y_2$	$C_{24}H_{28}Cl_2O_2Y_2$	$C_{24}H_{30}Cl_2O_2Y_2$
M	653,28	597,18	599,20
Размер кристалла/мм	0,30×0,40×0,55	0,20×0,30×0,40	0,25×0,30×0,35
Решетка	Моноклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	P2(1)/c	P-1	P2(1)2(1)2(1)
$a/\text{Å}$	15,549(2)	8,175(1)	11,6501(15)
$b/\text{Å}$	21,263(2),	8,201(1)	13,6572(16)
$c/\text{Å}$	8,4090(9)	10,346(1)	15,455(2)
$\alpha/\text{град}$	90	89,003(2)	90
$\beta/\text{град}$	102,651(2)	73,059(2)	90
$\gamma/\text{град}$	90	60,284(2)	90
$V/\text{Å}^3$	2712,7(5)	569,49(10)	2459,0(5)
Z	4	1	4
$D/\text{гсм}^{-3}$	1,600	1,741	1,619
Интервал $\varrho/\text{град}$	1,65–27,00	3,82–29,00	1,99–29,00
Число отражений (независимых)	5879 (2758)	20218 (5783)	21811 (6525)
Поглощение, $\mu, \text{мм}^{-1}$	5,323	4,478	4,931
R_1	0,0720	0,0300	0,0827
$wR_2 [I > 2s(I)]$	0,0654	0,0540	0,0721

29,81. ^1H -ЯМР, 300 МГц, C_6D_6 , 20°C, δ (м.д.): 6.19 (с, 20H, Cp); 3.36 (с, 8H, диоксан). Один кристалл был отобран для рентгеноструктурного эксперимента.

Аддукт 7 получали аналогично аддукту 5. Из $(Cp_2YCl)_2$ (0,2 г) в смеси толуола (25 мл) и ДМЭ (2,5 мл) получено 0,06 г бесцветных кристаллов. Найдено (%): Cl, 11.54; Y, 29.50. $C_{24}H_{30}Cl_2O_2Y_2$. Вычислено (%): Cl, 11.83; Y, 29.67. ^1H -ЯМР, 300 МГц, $(C_6D_5CD_3)$, 20°C, δ (м.д.): 6.11 (с, 20H, Cp); 3.24 (с, 4H, CH_2); 3.06 (с, 6H, CH_3). Один кристалл был отобран для рентгеноструктурного эксперимента.

Условия рентгеноструктурных исследований монокристаллов 5, 6 и 7, запаянных в капилляры, и кри-

сталлографические параметры приведены в таблице. Наборы отражений получены на приборе "Bruker SMART" при 120 К, λ -Mo- K_{α} -излучение. Поглощение учтено с помощью программы SADABS [9]. Структуры решены прямым методом, неводородные атомы локализованы в разностных синтетах и уточнены по F^2_{hkl} в анизотропном приближении; атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и учтены при уточнении в модели "наездника" с $U(H) = nU(C)$, где $U(C)$ – эквивалентный температурный фактор атома углерода, с которым связан соответствующий атом H, $n = 1,2$ и $1,5$ для sp^2 - и sp^3 -атомов углерода. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS 5 [10].

Координаты атомов и полные структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC № 293793 для **5**, №. 244037 для **6** и № 293792 для **7**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evans W.J., Fujimoto C. H., Johnston M.A., Ziller J.W. // *Organometallics*. 2002. **21**. P. 1825.
2. Zhongsheng J., Yongsheng L., Wen-Oi C. // *Sci.Sin., Ser.B (Engl.Ed.)*. 1987. **30**. P. 1136.
3. Ji-Zhu J., Zhong-Sheng J., Wen-Oi C. // *Jiegou Huaxue (J.Struct.Chem.)*. 1992. **11**. P. 204 (CA. 1993. **118**. 202466x).
4. Лобковский Э.Б., Соловейчик Г.Л., Булычев Б.М., Ерофеев А.Б. // *Ж. структ. хим.* 1984. **25**. С. 170.
5. Lauher J.M., Hoffman R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. **98**. P. 1729.
6. Baisch I U., Dell Amico D.B., Calderazzo F. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2004. **357**. P. 1538.
7. Evans W.J., Rausch M.D., Hunter W.E. et al. // *Organometallics*. 1985. **4**. P. 553.
8. Holton J., Lappert M.F., Ballard D.G.H. et al. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979. N 1. P. 45.
9. Sheldrick G.M. // *SADABS*. 1998. **2.01**. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
10. Sheldrick G.M. // *SHELXTL*. 1998. **5.10**. Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.

Поступила в редакцию 06.02.06

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF THE ADDUCTS (Cp₂YCl)₂L (L = 2THF, DME, 1,4-DIOXANE)

A.I. Sizov, T.M. Zvukova, Z.A. Starikova, B.M. Bulychev

(Division of Chemical Technology and New Materials)

The yttrium(III) adducts, (Cp₂YCl)₂·C₄H₈O (**5**), [(Cp₂YCl)₂·C₄H₈O₂]_n (**6**) and Cp₂Y(C₄H₁₀O₂)(μ-Cl)(Cl)YCp₂ (**7**) were prepared by reactions of (Cp₂YCl)₂ with corresponding O-bases and were characterized by X-ray crystallography. The complex **5** consists of (Cp₂YCl)₂ dimers bonded with two THF molecules ($d_{Y-O} = 2.478 \text{ \AA}$). In adduct **6** the (Cp₂YCl)₂ dimers are linked by 1,4-dioxane into a polymeric chain with long ($d_{Y-O} = 2.601 \text{ \AA}$) bonds. In the asymmetric adduct **7** the DME molecule is bonded with one Y atom by both oxygen atoms ($d_{Y-O} = 2.382, 2.448 \text{ \AA}$) and the single bridge Y-Cl-Y bond is only presented.