

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЛЮТЕЦИЯ С ДИАНИОНОМ 2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛАНТРАЦЕНА

© 2023 г. Д. М. Ройтерштейн^{1, 2}, К. А. Лысенко³, И. Э. Нифантьев^{1, 2, 3}, М. Е. Миняев² *

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

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

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Взаимодействие 2,6-ди(*трет*-бутил)антрацена с графитидом калия и тетрагидрофуранатом моноциклопентадиениллютецийдихлорида в среде ТГФ приводит к антраценидному комплексу $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\eta^2\text{-2,6-}t\text{Bu}_2\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{THF})_2] (\text{I})$, строение которого установлено методом РСА (CCDC № 2215512). Комплекс I кристаллизуется в орторомбической группе $P2_12_12_1$. Продемонстрирована структурная жесткость узла $\text{Lu}(\text{O})_2\text{Cr}$ (антрацен). Методами ЯМР продемонстрировано сохранение строения комплекса I в растворе.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, лютеций, антрацен, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X22600497, **EDN:** UQIJUF

Значительную роль в химии координационных и металлоорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) играет выбор лигандов. Согласно общепринятым представлениям [1] для образования кинетически устойчивых комплексов РЗЭ необходима оптимизация электростатических взаимодействий лиганд–металл, обеспечиваемая отрицательно заряженными лигандами, и насыщение координационной сферы металла, достигаемое использованием объемистых лигандов. Этим критериям удовлетворяют $4n + 2$ π -электронные ароматические лиганды, такие как различные замещенные и незамещенные циклопентадиенильные анионы (Cp^-), дианионы циклооктатетраена (COT^{2-}) и их аналоги. Эти лиганды входят в состав подавляющего большинства металлоорганических комплексов РЗЭ. Очевидно, что дианионы ароматических углеводородов и их гетероатомные аналоги прекрасно удовлетворяют обоим перечисленным критериям. Кроме того, вследствие более высокого отрицательного заряда, последние должны обеспечивать кинетическую устойчивость соединений РЗЭ даже при меньшей стерической нагрузке по сравнению с классическими лигандами Cp^- и COT^{2-} . Тем не менее, эта область металлоорганической химии РЗЭ остается сравнительно малоизученной. Немногочисленные исследования та-

ких соединений преимущественно сосредоточены на комплексах типа $[\text{LnX}_2]_2^+[(\mu\text{-L})]^- [2-8]$, где X^- – вспомогательный моноанионный лиганд, L^{2-} – дианионный лиганд. Подобную систему металл–лиганд можно представить как ионный тройник, образованный двумя однозарядными катионами и дианионом антрацена или другого ароматического углеводорода. Однако значительно больший интерес представляют системы типа $[\text{XLnL}]^0 [9-11]$ или $[\text{X}_2\text{Ln}^{3+}\text{L}^{2-}]^- [12-14]$. В молекулах или комплексных анионах соединений этого типа одновременно присутствует как сильная кислота (Ln^{3+}), так и сильное основание Льюиса (L^{2-}). Поэтому их можно рассматривать как аналог стериически-затрудненных нескомпенсированных льюисовских пар [15–17] и, следовательно, ожидать аналогичной реакционной способности. К этому типу соединений относятся комплексы на основе дианионов ароматических углеводородов, таких как антрацен, нафталин, их аналоги и т.д. Хотя дианион антрацена начал использоваться в металлоорганической химии РЗЭ достаточно давно [9, 13, 18, 19], комплексы с этим лигандом до сих пор мало изучены. Более того, комплексы РЗЭ с дианионом замещенного антрацена не известны вовсе.

Цель настоящей работы – изучение особенностей координации дианионного антраценидного лиганда, содержащего объемные алкильные (*трет*-бутильные) заместители, а также выявление потенциальных электронных эффектов, отражающихся на параметрах взаимодействий Ln–лиганд, которые могут быть вызваны введением этих заместителей, в сравнении с аналогичными комплексами РЗЭ, имеющими в своем составе незамещенный антраценидный лиганд.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетические операции проводили в атмосфере очищенного аргона в среде безводных растворителей с использованием перчаточного бокса СПЕКС-ГБ2. Тетрагидрофуран перегоняли над калием/бензофеноном. Гексан перегоняли над калий-натриевой эвтектикой/бензофеноном. Толуол перегоняли над натрием/бензофеноном. $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ получали в соответствии с известной методикой [20]. Циклопентадиенилнатрий получали по методике [21], K_8 – аналогично по методике [22]. 2,6-Ди(*трет*-бутил)антрацен получали согласно методике [23] и очищали перед использованием сублимацией в динамическом вакууме 5×10^{-2} мм рт. ст. Элементный анализ выполняли на приборе Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Analyzer. Содержание лютеция определяли комплексонометрическим титрованием с индикатором ксилеоловым оранжевым.

Спектры ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HSQC, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ HMBC регистрировали на приборе Bruker DRX500.

Синтез $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-2,6-}^i\text{Bu}_2\text{C}_{14}\text{H}_8)\text{Lu}(\text{THF})_2]$ (I). $\text{LuCl}_3(\text{THF})_3$ (2 ммоль, 995 мг) суспендировали в 20 мл ТГФ, к суспензии добавляли 2,6-ди(*трет*-бутил)антрацен (2 ммоль, 580 мг). К полученной смеси по каплям в течение 5 мин добавляли раствор SrNa (2 ммоль, 176 мг) в 10 мл ТГФ, при этом суспензия растворилась с образованием прозрачного бледно-желтого раствора, который перемешивали в течение 30 мин. Далее, при перемешивании добавляли порциями 0.649 г (4.8 ммоль, 20%-ный избыток) графитида калия (K_8) и перемешивали 12 ч, затем осадок отделяли центрифугированием (6000 об./мин, 15 мин). Полученный раствор упаривали в вакууме, твердый остаток растворяли в 10 мл ТГФ и осторожно добавляли слой гексана (30 мл) и оставляли для кристаллизации на 5 сут. Получили темно-оранжевые кристаллы, которые отделили от раствора декантацией и высушили в вакууме. Выход I 1.215 г (90%).

Найдено, %: Lu 25.49; C 61.14; H 6.62.

Для $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{O}_2\text{Lu}$

вычислено, %: Lu 25.93; C 62.30; H 7.02.

ЯМР ^1H (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 1.02 (с., *t*-Bu, 18H), 1.58 (ТГФ- d_7), 1.63 (м., THF, 8H), 3.41 (с., H_9 , H_{10} , 2H), 3.43 (ТГФ- d_7), 3.47 (м., THF, 8H), 5.50 (с., C_9 , 5H), 5.96 (д., $J = 7.8$ Гц, H_4 , H_8 , 2H), 6.11 (д., $J = 1.9$ Гц, H_1 , H_5 , 2H), 6.24 (д.д., $J = 7.8$, 1.9 Гц, H_3 , H_7 , 2H). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ТГФ- d_8 ; δ , м.д.): 22.0 (ТГФ), 23.1 (ТГФ- d_8), 28.9 (*t*-Bu- CH_3), 31.1 ($\text{C}_{t\text{-Bu}}$), 63.7 (C_9 , C_{10}), 64.1 (ТГФ), 65.0 (ТГФ- d_8), 107.1 (Cp), 114.2 (C_1 , C_5), 115.1 (C_3 , C_7), 116.7 (C_4 , C_8), 133.2 (C_2 , C_6), 135.6 (C_{9A} , C_{10A}), 140.5 (C_{4A} , C_{8A}).

Пригодные для РСА кристаллы получали медленной диффузией гексана в раствор I в тетрагидрофуране.

РСА комплекса I проведен на дифрактометре Bruker SMART APEX II (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Интенсивности отражений получены по программе SAINT [24]. Учет поглощения проведен полуэмпирически по эквивалентным отражениям в программе TWINABS [24]. Структуры расшифрованы прямым методом по программе SHELXT [25] и уточнены МНК в анизотропном

полноматричном приближении по F_{hkl}^2 в программе SHELXL-2018 [26]. Одна из координированных молекул ТГФ разупорядочена по двум положениям (атомы C(24)...C(27)) с соотношением заселенности положений 0.71(4) : 0.29(4) (см. рис. 1б). Одна из *трет*-бутильных групп (атомы C(15)...C(18)) также разупорядочена по двум положениям (0.79(1) : 0.21(1)). При уточнении разупорядоченных фрагментов использованы ограничения для параметров атомных смещений и позиционных параметров (инструкции SADI и EADP программы SHELXL). Атомы водорода рассчитаны по модели жесткого тела (расстояние C–H = 0.950 \AA для ароматических, 0.980 \AA для метильных, 0.990 \AA для метиленовых и 1.000 \AA для циклопентадиенильных атомов водорода) и уточнены в относительном изотропном приближении $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$ для метильных групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экр}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Использована модель вращающейся метильной группы. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения I приведены в табл. 1. Для минимизации и расчета среднеквадратичных отклонений положений атомов при сравнении структур использовали программу Mercury [27].

Координаты атомов и прочие параметры структур депонированы в Кембриджский банк структурных данных (КБСД) (CCDC № 2215512 (I), deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Немногочисленные известные кристаллические структуры антраценидных комплексов РЗЭ

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для соединения I

Параметр	Значение
Брутто-формула	C ₃₅ H ₄₇ O ₂ Lu
<i>M</i>	674.69
Температура, К	120(2)
Сингония	Орторомбическая
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	9.9818(10)
<i>b</i> , Å	15.8941(16)
<i>c</i> , Å	19.352(2)
β, град	90
<i>V</i> , Å ³	3070.3(5)
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4/1
ρ(выч.), г см ⁻³	1.460
μ, мм ⁻¹	3.244
<i>F</i> (000)	1376
Размеры кристалла, мм	0.24 × 0.21 × 0.14
Область сбора данных по θ, град	2.105–28.998
Диапазоны <i>hkl</i> индексов	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Число отражений собранных	25491
независимых (<i>R</i> _{int})	8181 (0.0544)
наблюдаемых с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7195
<i>T</i> _{max} / <i>T</i> _{min}	0.670/0.498
Данные/ограничения/параметры	8181/80/379
Параметр <i>S</i> (по <i>F</i> ²)	1.022
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ для отражений* с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.0397/0.0792
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по всем данным*	0.0503/0.0828
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	2.095/–0.912

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

(КБСД, версия 2022.2.0 [21, 22]) можно условно разбить на три типа координации дианионного лиганда: *бис*-аллильный мостиковый тип μ₂-η³:η³ (А), мостиковый μ₂-η⁴:η⁴ или μ₂-η⁶:η⁶ тип (В), тип координации η² с преимущественной двухцентровой локализацией ВЗМО дианиона (С); также комплексы содержат моноанионный лиганд X (схема 1).

Тип А, {[Ln³⁺(C₅Me₅)₂]₂⁺(μ₂-η³:η³-C₁₄H₁₀)₂²⁻}, содержит плоский мостиковый дианион антрацена и два объемных комплексных катиона [Ln³⁺Cp₂^{*-}]⁺ (Ln = La, Sm; коды КБСД NAGSOD [18], WEVNAM [19]). Координация катиона Ln³⁺ с дианионом осуществляется с атомами, находящимися в положениях 4, 4а, 10 и 8, 8а, 9; способ координации дианиона лучше всего можно описать как *бис*-аллильный.

В комплексах {[Ln³⁺X₂⁻]₂⁺(C₁₄H₁₀)₂²⁻} типа В, где X₂⁻ – либо два отдельных моноанионных лиганда, либо дианионный лиганд с разделенными в пространстве зарядами, Ln³⁺ координируется по положениям 1, 2, 3, 4 и 8а, 9, 10, 10а (μ₂-η⁴:η⁴) или 1, 2, 3, 4, 4а, 9а и 4а, 8а, 9, 9а, 10, 10а (μ₂-η⁶:η⁶) с противоположных сторон дианиона C₁₄H₁₀²⁻, координированные кольца которого изогнуты или слегка изогнуты по прямым линиям, проходящим через атомы углерода в положениях 9, 10 и 1, 4 (UXUMIK [3], WIYLIZ [6], SIRRAO [5]). Похожая координация плоского антрацена наблюдается в комплексе итербия(II) {[Yb²⁺X⁻]₂⁺(μ₂-η⁴:η⁴-C₁₄H₁₀)₂²⁻} (ABONIS [2]), где X – хелатный моноанионный лиганд. В этом типе комплексов, характерном только для

катионов Sc^{3+} , Y^{3+} и Yb^{2+} , координация дианиона антрацена с катионом РЗЭ отчасти напоминает

координацию ароматических лигандов в классических π -комплексах d -металлов.

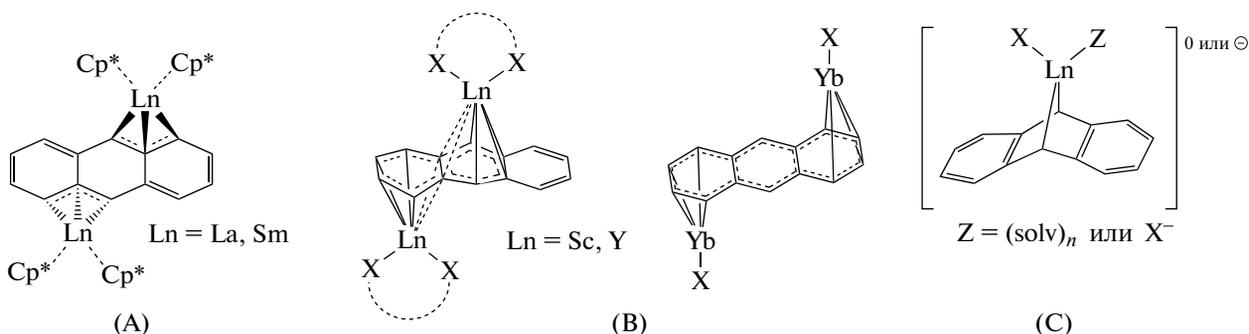


Схема 1.

В моноядерных комплексах $[\text{X}^-\text{Ln}^{3+}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})^{2-}]$ типа С (QOFFIB [11], UCOXEP [28], VUJDAF [9]) и комплексных анионах $[\text{X}_2^-\text{Ln}^{3+}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})^{2-}]^-$ (NURLOE, NURLUK, NURMAR [12], YAXSUL [13], YEMYEV [4]) неплоский дианион имеет преимущественно двухцентровую локализацию ВЗМО (положения 9 и 10). Иногда этот η^2 -тип координации описывается в литературе как η^4 или даже несимметричный η^6 -тип, поскольку имеются четыре коротких контакта с атомами среднего кольца: два более коротких (с атомами в положениях 4а и 9а) и два более длинных (положения 8а и 10а). Одновременно оба типа координации А и С наблюдаются в антраценидном ат-комплексе скандия(III) $\{[(\eta^5\text{-}1,3\text{-Ph}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{Sc}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})]_2(\mu_2\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\}$ (QIBKIY) [29].

Наиболее интересен наименее исследованный тип С, который характерен для катионов Ln^{3+} с

небольшими ионными радиусами (лантаниды конца ряда, Sc и Y).

Следует отметить, что комплексы металлов на основе замещенного дианиона антрацена в литературе ранее описаны не были за исключением комплексов магния с дианионами 1,4-диметилантрацена [30] и 9,10-бис(триметилсилил)антрацена [31, 32].

Комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\eta^2\text{-}2,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_{14}\text{H}_8)(\text{THF})_2]$ (I) был получен (схема 2) реакцией дикалиевого производного 2,6-ди(*tert*-бутил)антрацена, генерируемого *in situ* действием графитида калия (2 экв.) на 2,6-ди(*tert*-бутил)антрацен, с $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{LuCl}_2(\text{THF})_3]$ генерируемым *in situ* из тетрагидрофураната хлорида лютеция и стехиометрического количества циклопентадиенида натрия, аналогично методике, ранее использовавшейся нами для синтеза антраценидных комплексов лютеция типа С [9, 11, 13]. Строение I установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

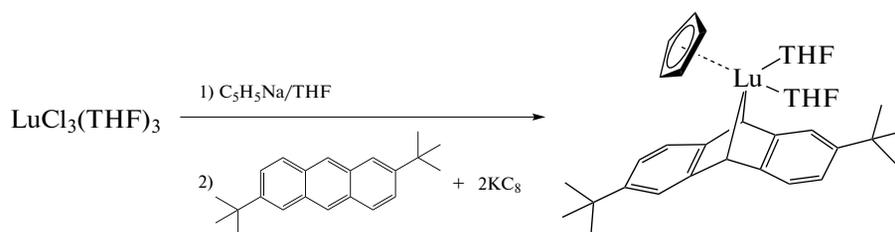


Схема 2.

Комплекс I построен подобно двум другим известным комплексам такого же типа: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Lu}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\text{THF})_2]$ (II) ($Z' = 2$) [9] и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Lu}(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\text{DME})] \cdot (\text{DME})$ (III) [11]. В силу существенной локализации ВЗМО и НСМО дианиона 2,6-ди(*tert*-бутил)антрацена на атомах С(9) и С(10), а также взаимодействия дианиона с сильно поляризующим катионом Lu^{3+} дианион η^2 -координирован с ка-

тионом металла этими атомами, а соответствующие длины связей ($\text{Lu}-\text{C}(9)/\text{C}(10)$, табл. 2) аналогичны таковым в II (2.43(1)–2.463(9) Å) и III (2.399(6), 2.436(7) Å). Дианион перегнут вдоль линии С(9)–С(10), а угол перегиба составляет 31.08(11)° в I (29.9°–38.7° в II и III). Как и в комплексах II и III, в молекуле I наблюдаются четыре коротких контакта с атомами центрального кольца: два более коротких (с атомами С(8а) и С(10а), табл. 2) и два более длинных (с атомами С(4а) и

Таблица 2. Избранные длины связей в комплексе I

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Lu(1)–C(9)	2.427(7)	Lu(1)–O(1)	2.321(5)
Lu(1)–C(10)	2.429(7)	Lu(1)–O(2)	2.321(5)
Lu(1)–C(4A)	2.860(6)	C(4A)–C(9A)	1.419(9)
Lu(1)–C(8A)	2.759(6)	C(8A)–C(10A)	1.412(9)
Lu(1)–C(9A)	2.861(7)	C(8A)–C(9)	1.475(9)
Lu(1)–C(10A)	2.742(7)	C(9A)–C(9)	1.464(10)
Lu(1)–C(19)	2.555(9)	C(4A)–C(10)	1.459(9)
Lu(1)–C(20)	2.607(8)	C(10)–C(10A)	1.483(10)
Lu(1)–C(21)	2.627(7)	C(19)–C(20)	1.406(13)
Lu(1)–C(22)	2.569(7)	C(19)–C(23)	1.398(14)
Lu(1)–C(23)	2.556(8)	C(20)–C(21)	1.362(13)
Среднее Lu–C _{Ср}	2.583(7)	C(21)–C(22)	1.393(12)
Lu–Ср(центроид)	2.297(4)	C(22)–C(23)	1.384(13)
Lu–Ср(плоскость)	2.295(4)	Среднее C _{Ср} –C _{Ср}	1.389(12)

C(9a)). Аналогичные расстояния в II и III лежат в интервалах 2.681–2.720 и 2.839–3.011 Å.

Длины связей Ln–C_{Ср} в I (табл. 2) одинаковы с учетом погрешностей, а расстояние Ln–Ср(центроид) и длина нормали Ln–Ср(плоскость) одинаковы, что свидетельствует о симметричной η⁵-координации Ср-лиганда. Сравнивая расстояния Lu–C_{Ср}, Lu–Ср(центроид), Lu–Ср(плоскость) и C_{Ср}–C_{Ср} в I, II и III, можно отметить, что отличия наблюдаются только для связей C_{Ср}–C_{Ср} в III (1.410(9)–1.437(9) Å), которые в среднем незначительно удлиненны на 0.03 Å, по сравнению с таковыми в I и II, из-за наличия алкильного заместителя в кольце. Координационное число Lu³⁺ составляет 7, так же как и в II и III, но ниже, чем для большинства лютетийорганических соединений.

Расстояния Lu–O в I (табл. 2) находятся в интервале, характерном для *n*-донорных незаряженных координированных молекул растворителя (ТГФ, ДМЭ и т.д.). В частности, в II и III они составляют 2.290(6)–2.364(7) Å.

Сравнение конформаций узла Lu(O–solv)₂–(C₅–Ср)(C₁₄–антрацен) в ряду комплексов лютетия I, II и III показало, что он фактически не изменен. Отметим, что несмотря на постулируемую преимущественно ионную связь Ln–лиганд [33], взаимное расположение лигандов, межатомные взаимодействия и длины связи не зависят от эффектов кристаллической упаковки, которые в неизоструктурных соединениях *a priori* различаются. Среднеквадратичное отклонение (RMSD) положений атомов Lu, атомов углерода антраценидного лиганда (C₁₄) и циклопентаденильного лиганда (C₅), двух атомов кислорода достаточно мало и составляет 0.133 Å (22 пары атомов, наложение ком-

плексов изображено на рис. 2), а без учета атомов кислорода заметно меньше – 0.109 Å (20 пар атомов). RMSD для I и одной из молекул II для тех же 22 пар атомов скелета составляет 0.100 Å.

С целью установления сохраняется ли строение I при переходе из кристаллической фазы в раствор, I был исследован методами спектроскопии ЯМР в растворе ТГФ-d₈. Согласно данным ЯМР ¹H, ¹³C{¹H}, ¹H–¹H COSY и ¹³C–¹H HSQC, комплекс сохраняет свое строение в растворе.

Смещение сигналов протонов H(9) и H(10), а также атомов углерода C(9) и C(10) в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C{¹H} в сильное поле, по сравнению с остальными сигналами антраценидного лиганда, свидетельствует о сохранении неплоской структуры антраценидного лиганда в растворе с перегибом по линии C(9)–C(10). Спектры 2D ¹H–¹H COSY и ¹³C–¹H HSQC (рис. 3) полностью подтверждают предполагаемое строение комплекса I, позволяя произвести полное отнесение сигналов антраценидного лиганда. В спектре ¹H–¹H COSY кросс-пики, соответствующие ³J_{HH}, ожидаемо наблюдаются для протонов H(3) (H7) и H(4) (H8) антраценидного лиганда, а также для протонов тетрагидрофурана. Для протонов H(1) (H5) и H(3) (H7) наблюдаются кросс-пики небольшой интенсивности (⁴J_{HH}). Для H(9) (H10) наблюдаются только диагональные пики.

Таким образом, в результате данного исследования впервые получен комплекс РЗЭ с антраценидным лигандом [(η⁵-C₅H₅)Lu(η²-2,6-^tBu₂C₁₄H₈)(THF)₂], имеющим в своем составе объемные алкильные заместители. Методом РСА установлено его строение в кристалле, продемонстрирована структурная жесткость комплекса. Методами ЯМР-

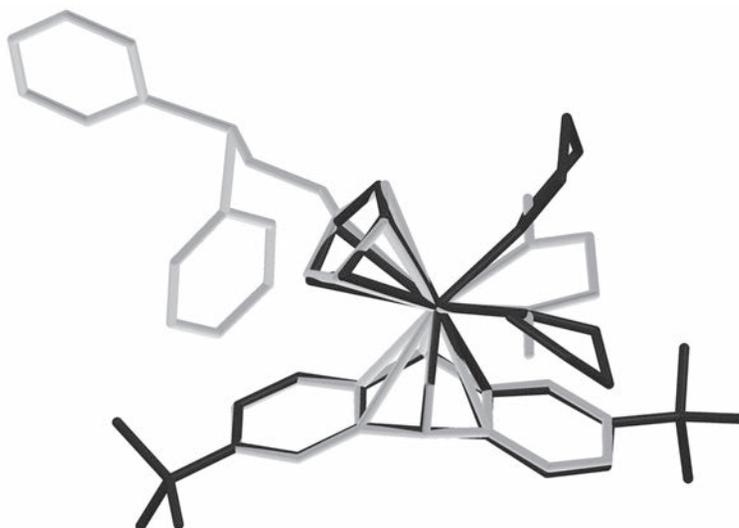


Рис. 2. Наложение схожих структурных фрагментов комплексов I (темно-серый цвет) и III (светло-серый) без учета разупорядоченности в I.

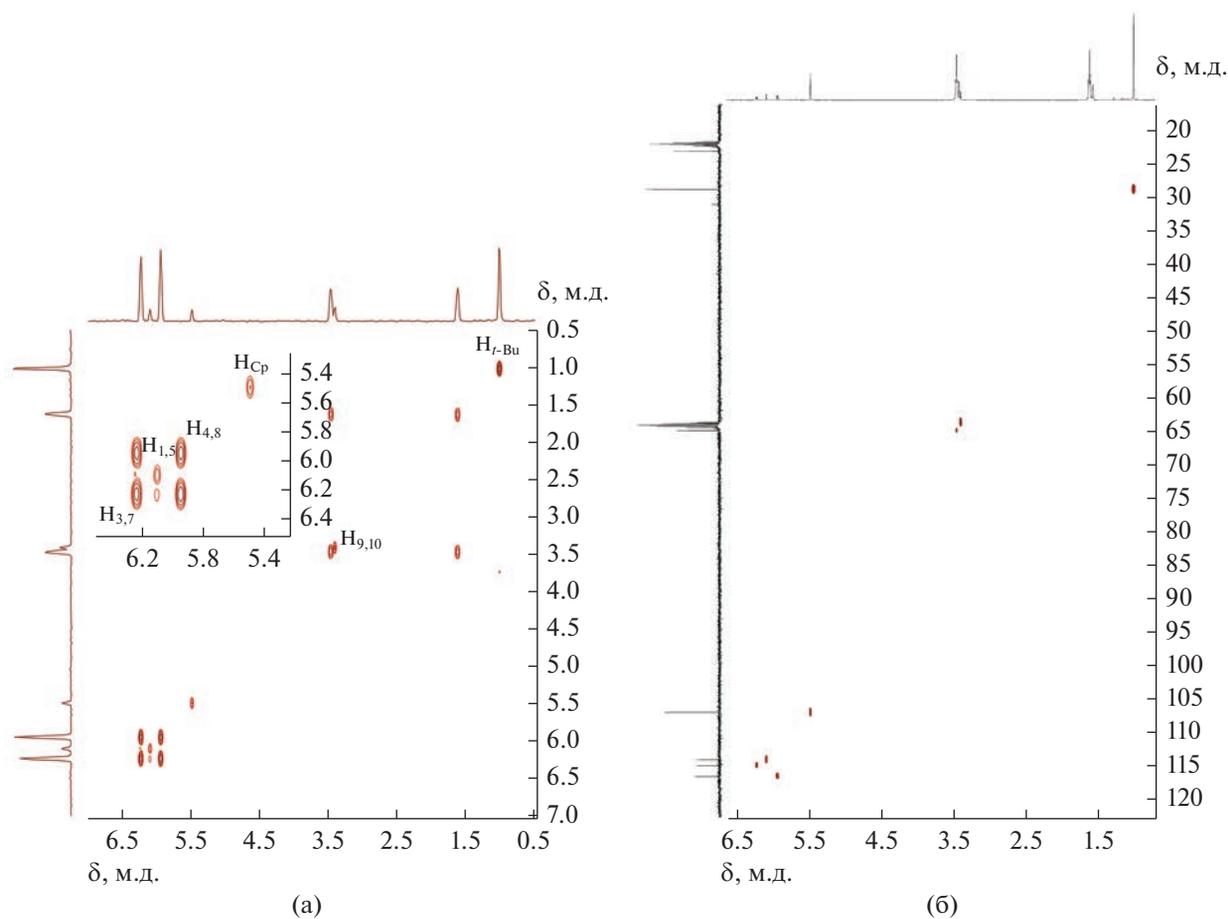


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H - ^1H COSY (а) и ^{13}C - ^1H HSQC (б) комплекса I в ТГФ- d_8 .

спектроскопии показано, что антраценидный комплекс сохраняет свое строение в растворе.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

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. *Richardson G.M., Douair I., Cameron S.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 13144.
3. *Huang W., Khan S.I., Diaconescu P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 10410.
4. *Huang W., Dulong F., Wu T.* // Nature Commun. 2013. V. 4. Art. 1448.
5. *Huang W., Abukhalil P.M., Khan S.I., Diaconescu P.L.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 5221.
6. *Fryzuk M.D., Jafarpour L., Kerton F.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 767.
7. *Huang W., Diaconescu P.L.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 2216.
8. *Huang W., Diaconescu P.L.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 4090.
9. *Roitershtein D.M., Ellern A.M., Antipin M.Y. et al.* // Mendeleev Commun. 1992. V. 2. P. 118.
10. *Protchenko A.V., Zakharov L.N., Bochkarev M.N., Struchkov Y.T.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 447. P. 209.
11. *Roitershtein D.M., Romanenkov A.V., Lyssenko K.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. P. 1749.
12. *Ghana P., Hoffmann A., Spaniol T.P., Okuda J.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 10290.
13. *Roitershtein D.M., Rybakova L.F., Petrov E.S.* // J. Organomet. Chem. 1993. V. 460. P. 39.
14. *Cassani M.C., Gun'ko Yu.K., Hitchcock P.B. et al.* // Organometallics. 1999. V. 18. P. 5539.
15. *Stephan D.W., Erker G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 6400.
16. *Stephan D.W.* // Science. 2016. V. 354. Art. aaf7229.
17. *Jupp A.R., Stephan D.W.* // Trends Chem. 2019. V. 1. P. 35.
18. *Thiele K.-H., Bambirra S., Schumann H., Hemling H.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 517. P. 161.
19. *Evans W.J., Gonzales S.L., Ziller J.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2600.
20. *Edelmann F., Poremba P.* // Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry / Eds. Edelmann F.T., Herrmann W.A. Stuttgart (Germany): Verlag, 1997. P. 34.
21. *Panda T.K., Gamer M.T., Roesky P.W.* // Organometallics. 2003. V. 22. P. 877.
22. *Ottmers D.M., Rase H.F.* // Carbon. 1966. V. 4. P. 125.
23. *Wang J., Wan W., Jiang H. et al.* // Org. Lett. 2010. V. 12. P. 3874.
24. APEX-III. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2019.
25. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
26. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
27. *Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.
28. *Fedushkin I.L., Bochkarev M.N., Dechert S., Schumann H.* // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. P. 3558.
29. *Ellis J.E., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E., Churakov A.V.* // Acta Crystallogr. C. 2018. V. 74. P. 769.
30. *Bogdanovic B., Janke N., Kruger C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1985. V. 24. P. 960.
31. *Lehmkuhl H., Shakoov A., Mehler K., Kruger C. et al.* // Chem. Ber. 1985. V. 118. P. 4239.
32. *Alonso T., Harvey S., Junk P.C. et al.* // Organometallics. 1987. V. 6. P. 2110.
33. *Raymond K.N., Eigenbrot C.* // Acc. Chem. Res. 1980. V. 13. P. 276.