

УДК 54.057, 54.386, 543.422.3, 543.429.23

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЛИТИЯ НА ОСНОВЕ 1,2-бис[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛ-4-ДИЭТИЛМАЛОНОФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНА

© 2023 г. Н. Л. Базякина¹, В. Г. Соколов¹, М. В. Москалев¹, Е. В. Баранов¹, И. Л. Федюшкин^{1, *}

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

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

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 07.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

1,2-Бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонифенил)имино]аценафтен (Dem-Bian) образует с хлоридом цинка комплекс [(Dem-Bian)ZnCl₂] (I). Его реакция с *n*-BuLi протекает с депротонированием малонатных фрагментов и дает 1D-координационный полимер [ZnCl₂(Dem-Bian)Li(DME)₂]_n (II). Реакцией [(Dem-Bian)CuCl] с *n*-BuLi получен 1D-полимер [(Dem-Bian)Li₂(DME)₂]_n (III). Соединения I–III охарактеризованы элементным анализом и ИК-спектроскопией, производные I и II охарактеризованы также методом спектроскопии ЯМР ¹H. Кристаллические структуры соединений II и III установлены методом РСА, их термическая стабильность изучена методом термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: 1,2-бис(арилимино)аценафтен, литий-органические координационные полимеры, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132344X23700263, **EDN:** TVUCKI

В настоящее время диминовые хелатирующие лиганды широко применяются в химии переходных и непереходных металлов, поскольку позволяют направленно изменять реакционную способность металлокомплексов за счет варьирования заместителей при атомах азота. Координационные соединения на основе конформационно-жесткого бис(арилимино)аценафтена (**Ar-Bian**) являются эффективными катализаторами реакций органического синтеза [1–13], полимеризации олефинов [14–24] и циклических сложных эфиров [25–29]. Несмотря на огромный интерес к использованию лигандов **Ar-Bian** в координационной химии, известно лишь несколько примеров одно- и двумерных координационных полимеров на основе бис(арилимино)аценафтенов [30–34]. Конструирование координационных полимеров, включающих в себя редокс-активные фрагменты перспективно, поскольку позволяет создать материалы, способные перестраивать свои свойства (магнитные, спектральные, электрические и др.) за счет изменения редокс-состояния лигандов, входящих в координационный полимер. Это может найти применение при разработке новых катализаторов, сорбентов, сенсоров, а также способов разделения смесей жидкостей и газов [35–39]. Ожидается, что дальнейшая функционализация **Ar-Bian** обеспечит их способность к формированию двумерных и, возможно, трехмерных

полимерных каркасов за счет связывания функциональных групп с атомами металла как за счет редокс-активного дииминового фрагмента, так и за счет редокс-неактивных функциональных групп и расширит ряд известных к настоящему моменту координационных полимеров на основе **Ar-Bian**. Введение в бис(арилимино)аценафтен различных функциональных групп позволяет получать координационные полимеры, содержащие одновременно атомы металлов разного типа, например, *s*- и *d*-элементов. Не исключено, что подобное сочетание также скажется на особенностях координационных полимеров, в частности при их межмолекулярном взаимодействии с субстратами (растворителями, малыми молекулами и др.) внутри пустот по типу “гость-хозяин” за счет сочетания кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств металлоцентров.

Недавно мы получили **Ar-Bian** с малонатными заместителями в *пара*-положениях фенильных колец — 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонифенил)имино]аценафтен (**Dem-Bian**), а также его комплекс меди [(Dem-Bian)CuCl] [40]. Малонатные лиганды способны образовывать шестичленные хелатные циклы с катионами металлов, что перспективно с точки зрения сборки сложных полиядерных структур и координационных полимеров [41–43].

Цель настоящей работы — получение координационных полимеров с Dem-Bian в качестве мостикового органического лиганда — 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтенцинкдихлорида $[(\text{Dem-Bian})\text{ZnCl}_2]$ (I), а также двух одномерных координационных полимеров лития, содержащих редокс-активные аценафтен-1,2-дииминовые фрагменты и редокс-неактивные функциональные малонатные группы — $[\text{ZnCl}_2(\text{Dem-Bian})\text{Li}(\text{DME})_2]_n$ (II) и $[(\text{Dem-Bian})\text{Li}_2(\text{DME})_2]_n$ (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения II—III, а также $[(\text{Dem-Bian})\text{CuCl}]$ неустойчивы по отношению к кислороду и влаге воздуха, все действия по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме или атмосфере азота с использованием техники Шленка или перчаточного бокса (Glovebox M. Braun). Исходные Dem-Bian и $[(\text{Dem-Bian})\text{CuCl}]$ получали по известной методике [40]. Толуол, диметоксиэтан и тетрагидрофуран сушили и хранили над дифенилкетилем натрия. Растворители отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. ИК-спектры получали на спектрометре ФСМ-1201 (готовили суспензии соединений в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H записывали на Bruker Advance NEO (300 МГц). Дейтеробензол и дейтеротетрагидрофуран (Aldrich) сушили над дифенилкетилем натрия и отбирали конденсацией в вакууме в трубки для регистрации спектров ЯМР, содержащие образцы исследуемых соединений. Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Vario EL Cube, термогравиметрический (ТГ) анализ — на METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ 40—500°C в токе азота, скорость потока 50 мл/мин, скорость нагрева 5 К/мин. Массы исследуемых образцов составили 16.758 и 6.950 мг для II и III соответственно.

Синтез 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтенцинкдихлорид (I). К 0.2 г (0.25 ммоль) Dem-Bian в толуоле (5 мл) добавляли 0.034 г ZnCl_2 (0.25 ммоль). Смесь нагревали 24 ч при 100°C. После этого заменяли толуол на бензол (6 мл). Полученный желтый раствор концентрировали до объема 2 мл и выдерживали в течение 24 ч при 10°C. Полученные желтые кристаллы промывали бензолом и высушивали в вакууме. Выход 0.17 г (74%). $T_{\text{пл}} > 268$ (разл.).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц; C_6D_6 ; 300 К, δ , м.д.): 7.57 (с., 4Н); 7.16 (д., 2Н); 6.86—6.74 (м., 4Н); 4.78 (с., 2Н); 4.09—3.90 (м., 8Н); 3.75 (септ., 4Н); 1.43 (д., 12Н); 0.93 (т., 12 Н); 0.83 (д., 12 Н). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1734 с, 1661 сл, 1628 ср, 1598 сл, 1584 ср, 1421 сл, 1367 ср, 1338 сл, 1290 ср, 1262 сл, 1249 сл, 1220 сл, 1174 ср, 1148 ср, 1126 сл, 1094 ср, 1073 сл,

1030 с, 951 сл, 925 сл, 886 сл, 864 сл, 835 ср, 805 сл, 782 ср, 676 ср, 614 ср, 575 сл, 539 сл, 511 сл, 471 сл.

Найдено, %: С 63.10; Н 6.39; N 2.92.

Для $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Zn}$

вычислено, %: С 63.00, Н 6.34, N 2.94.

Синтез $[\text{ZnCl}_2(\text{Dem-Bian})\text{Li}(\text{DME})_2]_n$ (II). К 0.2 г (0.25 ммоль) Dem-Bian в толуоле (3—4 мл) добавили 0.038 г (0.28 ммоль) ZnCl_2 . Смесь нагревали 10 ч при 100°C. Непрореагировавший ZnCl_2 отделяли фильтрованием. К полученному раствору добавляли 0.14 г (0.5 ммоль) раствора *n*-BuLi (23% в гексане). Цвет реакционной смеси изменялся с желтого на темно-коричневый и образовывался коричневый осадок. Толуол заменяли на смесь ДМЭ (диметоксиэтана)—ТГФ (1 : 1, 4 мл). Полученный раствор выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. Темно-коричневые кристаллы отделяли декантацией. Выход 0.13 г (54%).

Спектр ЯМР ^1H (300 МГц; ТГФ- d_6 ; 300 К; δ , м.д.): 8.19 (д., 2Н); 7.55 (т., 2Н); 7.28 (с., 4Н); 6.77 (д., 2Н); 4.04 (кв., 8Н); 3.39 (септ., 4Н); 1.32 (д., 12Н); 1.19 (т., 12Н); 0.82 (д., 12Н). ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1656 с, 1598 с, 1519 с, 1426 ср, 1395 ср, 1341 ср, 1316 с, 1288 ср, 1255 ср, 1225 сл, 1182 ср, 1084 с, 1027 ср, 953 ср, 944 ср, 886 ср, 864 с, 842 ср, 820 ср, 788 с, 739 ср, 698 ср, 603 сл, 538 ср, 488 ср.

Найдено, %: С 60.73; Н 6.79; N 2.42.

Для $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Zn}$

вычислено, %: С 60.81, Н 6.86, N 2.44.

Синтез $[(\text{Dem-Bian})\text{Li}_2(\text{DME})_2]_n$ (III). К раствору $[(\text{Dem-Bian})\text{CuCl}]$, полученному из 0.41 г (0.5 ммоль) Dem-Bian в толуоле (20 мл) и 0.05 г (0.5 ммоль) CuCl , добавляли 0.28 г (1.0 ммоль) раствора *n*-BuLi (23% в гексане). Цвет реакционной смеси изменялся с синего на темно-коричневый и образовывался коричневый осадок. Толуол заменяли на ДМЭ, осадок отфильтровывали. Полученный раствор концентрировали до объема 5 мл и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшиеся темные кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали холодным ДМЭ и высушивали в вакууме. Выход 0.2 г (39%).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1662 с, 1649 с, 1622 с, 1592 с, 1536 сл, 1513 с, 1425 ср, 1341 сл, 1314 с, 1284 сл, 1246 ср, 1193 ср, 1184 ср, 1165 ср, 1133 ср, 1095 с, 1079 с, 1049 ср, 1035 сл, 1002 сл, 988 сл, 940 ср, 922 сл, 885 ср, 855 с, 867 сл, 853 ср, 835 ср, 824 ср, 791 с, 782 с, 738 ср, 697 сл, 606 сл, 574 сл, 545 сл, 522 ср.

Найдено, %: С 68.53; Н 7.59; N 2.62.

Для $\text{C}_{59}\text{H}_{80.50}\text{N}_2\text{O}_{12.50}\text{Li}_2$

вычислено, %: С 68.68; Н 7.86; N 2.71.

PCA II и III проведен на дифрактометрах Bruker D8 Quest (ω - и ϕ -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при $T = 100(2) \text{ K}$ для соединения II и Rigaku OD SuperNova (CuK_α -излучение, ω -сканирование, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) при $T = 150(2) \text{ K}$ для соединения III. Сбор дифракционных данных, начальное индентирование отражений и уточнение параметров кристаллической ячейки произведен с использованием программ APEX3 [44] и CrysAl-Pro [45] для II и III соответственно. Экспериментальные наборы интенсивностей интегрированы с помощью программ SAINT [46, 47] (для II) и CrysAlPro [45] (для III). Структуры решены прямым методом по “dual-space” алгоритму в программе SHELXT [48] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F_{hkl}^2 с использованием программных пакетов SHELXTL [49, 50] и OLEX2 [51] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Водородные атомы помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника”. Учет поглощения проведен по программам SADABS [52] (для II) и SCALE3 ABSPACK [53] (для III). В мономере соединения III молекула ДМЭ, координированная бидентатно на атоме Li(2), разупорядочена по двум положениям. Дополнительно в кристалле III обнаружены некоординированные сольватные молекулы ДМЭ в отношении 0.5 : 1 к мономерной единице $[(\text{Dem-Bian})\text{Li}_2(\text{DME})_2]$. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов приведены в табл. 1.

Структуры зарегистрированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2220227 (II), 2220228 (III)) и доступны по адресу ccdc.cam.ac.uk/getstructures.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В реакции Dem-Bian с $n\text{-BuLi}$ в толуоле образуется смесь продуктов, идентифицировать которые не удалось. Вероятно, реакция протекает как по малонатным группам, так и по дииминному фрагменту Dem-Bian. Для блокирования последнего был синтезирован аддукт Dem-Bian с дихлоридом цинка. Реакция между Dem-Bian и ZnCl_2 протекает в толуоле при 100°C (схема 1).

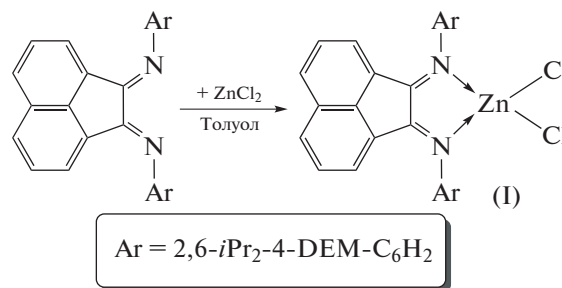


Схема 1.

Продукт реакции — соединение $[(\text{Dem-Bian})\text{ZnCl}_2]$ (I) — был выделен из бензола в виде желтых кристаллов из концентрированного бензольного раствора и при его выдерживании в течение 24 ч при 10°C . Соединение I охарактеризовано ЯМР- и ИК-спектроскопией. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса поглощения при 1734 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в диэтилмалонатном заместителе. В свободном диимине соответствующая полоса наблюдается при 1742 см^{-1} . В спектре ЯМР ^1H соединения I (рис. 1) протоны изопропильных групп проявляются в виде дублетов при 0.83 м.д. (12H) и 1.43 м.д. (12H) и септета при 3.75 м.д. (4H), а сигналы протонов диэтилмалонатных заместителей — в виде триплета при 0.93 м.д. (12H), мультиплета при 4.09–3.90 м.д. (8H) и синглета при 4.78 м.д. (2H). Протоны нафталиновой части дают дублет при 7.16 м.д. (2H) и мультиплет при 6.86–6.74 м.д. (4H). Синглет при 7.57 м.д. (4H) относится к ароматическим протонам 2,6- $i\text{-Pr}_2$ -4-DEM- C_6H_2 -заместителей. Сигналы в спектре ЯМР ^1H соединения I несколько смещены по сравнению со свободным Dem-Bian (дублеты при 0.92 м.д. (12H) и 1.26 м.д. (12H); септет при 3.20 м.д. (4H), триплет 1.08 м.д. (12H), мультиплет при 4.1–3.84 м.д. (8H), синглет при 4.86 м.д. (2H)).

Реакция соединения I с $n\text{-BuLi}$ в толуоле при последующей замене растворителя на смесь ТГФ–ДМЭ дает производное $[\text{ZnCl}_2(\text{Dem-Bian})\text{Li}(\text{DME})_2]_n$ (II), выделенное в виде темно-коричневых кристаллов (схема 2). Продукт II охарактеризован спектроскопией ЯМР, его структура установлена методом PCA (рис. 2).

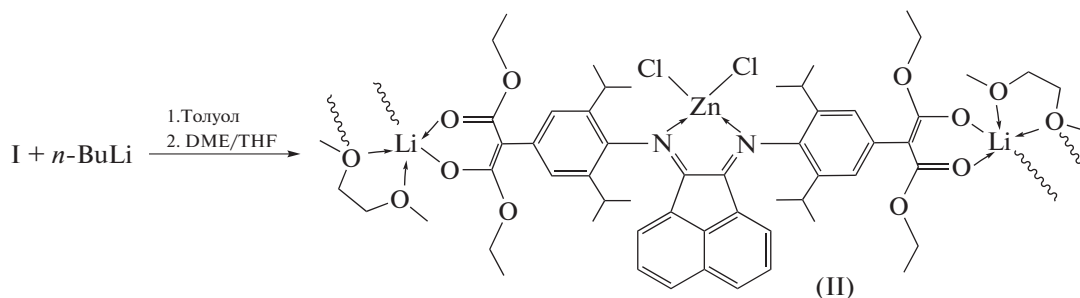


Схема 2.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур II и III

Параметр	Значение	
	II	III
Брутто-формула	$C_{58}H_{78}N_2O_{12}Cl_2Li_2Zn$	$C_{59}H_{80.50}N_2O_{12.50}Li_2$
M	1145.37	1031.63
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. группа	$Pbcn$	$P2_1/c$
$a, \text{\AA}$	21.0450(12)	12.5793(12)
$b, \text{\AA}$	15.1104(9)	16.5259(14)
$c, \text{\AA}$	18.9466(12)	27.553(3)
α , град	90	90
β , град	90	91.745(10)
γ , град	90	90
$V, \text{\AA}^3$	6025.0(6)	5725.2(10)
Z	4	4
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1.263	1.197
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.555	0.665
$F(000)$	2424	2218
Размер кристалла, мм	$0.71 \times 0.46 \times 0.39$	$0.14 \times 0.12 \times 0.08$
Область измерений по θ , град	2.59–27.55	3.12–66.00
Индексы областей	$-27 \leq h \leq 27,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-24 \leq l \leq 24$	$-14 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-32 \leq l \leq 32$
Число измеренных отражений	69342	22329
Число независимых отражений (R_{int})	6928 (0.0383)	9979 (0.1350)
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	5660	3085
Поправка на поглощение (max/min)	0.8017/0.6463	1.00000/0.71111
Данные/ограничения/параметры	6928/0/357	9979/220/809
GOOF	1.081	0.873
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0465, 0.1182	0.0829, 0.1746
R_1, wR_2 (по всем отражениям)	0.0601, 0.1272	0.2405, 0.2410
Остаточная электронная плотность (max/min), $e \text{\AA}^{-3}$	1.318/–0.337	0.319/–0.235

Таблица 2. Основные длины связей и углы в соединениях II и III

Связь	$d, \text{\AA}$	
	II*	III*
M(1)–Cl(1)	2.1956(6)	
M(1)–Cl(2)	2.1956(6)	
N(1)–C(1)	1.273(3)	1.261(6)
N(2)–C(2)	1.273(3)	1.291(6)
C(1)–C(2)	1.519(4)	1.527(6)
M(1)–N(1)	2.117(2)	2.118(11)
M(1)–N(2)	2.117(2)	2.128(10)
Li(1)–O(1)	1.891(4)	1.815(10)
Li(1)–O(2)	1.914(4)	1.856(10)
Li(1)–O(3)	2.197(4)	
Li(1)–O(4)	2.072(4)	
Li(2)–O(3)		1.911(11)
Li(2)–O(4)		1.920(10)
Li(2)–O(5)		2.481(14)
Li(2)–O(6)		1.987(13)
Li(2)–O(7)		2.030(11)
Угол	$\omega, \text{град}$	
	II*	III*
Cl(1)Zn(1)Cl(2)	121.30(3)	
N(1)M(1)N(2)	80.05(9)	81.3(4)
O(1)Li(1)O(2)	93.08(18)	94.6(5)
O(3)Li(2)O(4)		90.9(4)
O(3)Li(1)O(4)	77.09(14)	
O(5)Li(2)O(6)		72.6(5)

* M = Zn (II), M = Li (III).

Соединение II представляет собой линейный координационный полимер, в котором лиганд Dem-Bian соединен с ZnCl_2 дииминовым фрагментом, а две малонатные группы связывают два катиона лития. Цепочки полимера образуются за счет мостиковых молекул диметоксиэтана, координированных катионами лития. В кристалле параллельные ряды полимерных цепочек формируют слои вдоль кристаллографической плоскости (010). Вдоль оси b наблюдается чередование двух типов слоев с различным направлением полимерных цепочек. Угол между направлениями цепочек в смежных слоях составляет 38.5° . Длины связей в дииминовом фрагменте (C(1)–C(2) 1.519(4) Å, N(1)–C(1), N(2)–C(2) 1.273(3) Å) соответствуют одинарной связи C–C и двойным связям N=C, что свидетельствует о нейтральной форме лиганда. В спектре ЯМР ^1H соединения II (рис. 3) наблюда-

ются сигналы протонов изопропильных групп в виде дублетов при δ 0.82 м.д. (12H) и 1.32 м.д. (12H) и септета при 3.39 м.д. (4H). Сигналы протонов диэтилмалонатных заместителей проявляются в виде триплета при 1.19 м.д. (12H), квартета при 4.04 м.д. (8H). Протоны нафталиновой части дают дублеты при 6.77 м.д. (2H) и 8.19 м.д. (2H) и триплет при 7.55 м.д. (2H). Синглет при 7.28 м.д. (4H) относится к ароматическим протонам 2,6- i -Pr $_2$ -4-Dem-C $_6$ H $_2$ -заместителей. Также в спектре присутствуют сигналы DME (при 3.28 и 3.44 м.д.).

Взаимодействие [(Dem-Bian)CuCl] с n -BuLi (схема 3) сопровождается изменением цвета реакционной смеси с синего на темно-коричневый. При этом образуется студнеобразный коричневый осадок. При замене толуола на ДМЭ часть осадка растворилась. Оставшийся осадок отделили фильтрованием. Кристаллизацией из полу-

ченного раствора выделили 1D-координационный полимер [(Dem-Bian)Li₂(DME)₂]_n (III) в виде темно-коричневых кристаллов с выходом 39%. Продукт III охарактеризован ИК-спектроскопией и элементным анализом. В ИК-спектре соединения III отсутствует полоса валентных колебаний связи C=O в диэтилмалонатном заместителе, наблюдаемая, например, в [(Dem-

Bian)CuCl] (1731 см⁻¹) [38]. Колебания C=N связей в ИК-спектре соединения III представлены интенсивной полосой при 1649 см⁻¹, что соответствует нейтральному состоянию лиганда. Низкая растворимость продукта III в органических растворителях не позволила получить для него информативный спектр ЯМР ¹H.

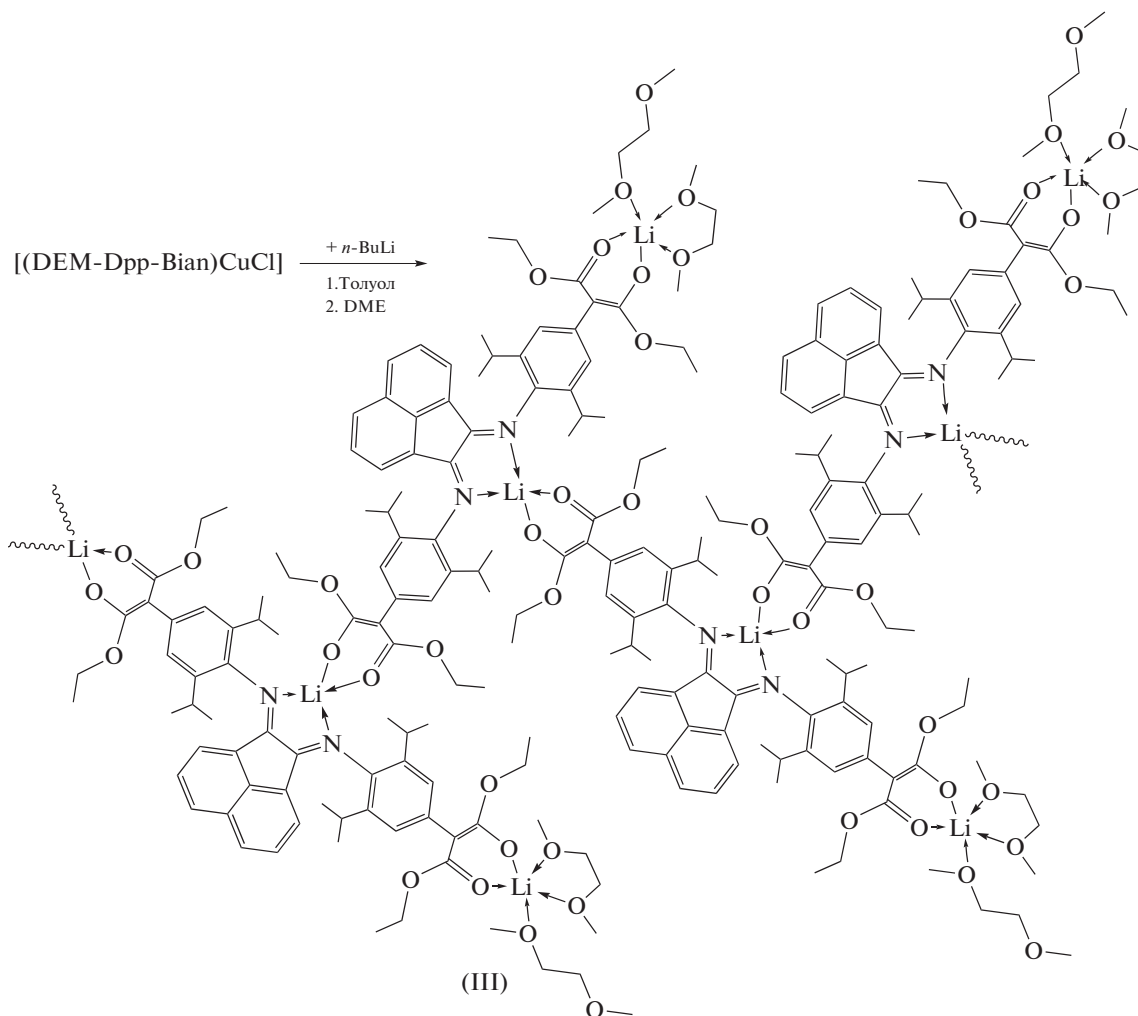


Схема 3.

Строение соединения III установлено методом РСА (рис. 4). Комплекс III представляет собой зигзагообразный одномерный координационный полимер. В мономерном звене лиганд Dem-Bian соединен с двумя ионами лития Li(1) и Li(2) атомами кислорода малонатных групп. Цепочки полимера образуются за счет дополнительной координации Dem-Bian дииминовым фрагментом на атоме Li(1) соседнего полимерного звена. Ион Li(1) находится в тетрагональном координационном окружении. Ион лития Li(2) связан со второй малонатной группой Dem-Bian и дополнительно с тремя атомами кислорода двух концевых моле-

кул ДМЭ. Таким образом, ответвлений полимерной цепи через атомы Li(2) не происходит. Координационное число катиона Li(2) равно пяти, а его координационная сфера имеет конфигурацию искаженной тригональной бипирамиды. Длины связей в дииминовом фрагменте (C(1)–C(2) 1.527(6) Å, N(1)–C(1) 1.261(6) Å, N(2)–C(2) 1.291(6) Å) свидетельствуют о нейтральной форме лиганда. В пустотах кристаллической ячейки соединения III содержится свободный 1,2-диметоксизетан, одна молекула которого приходится на два мономерных звена.

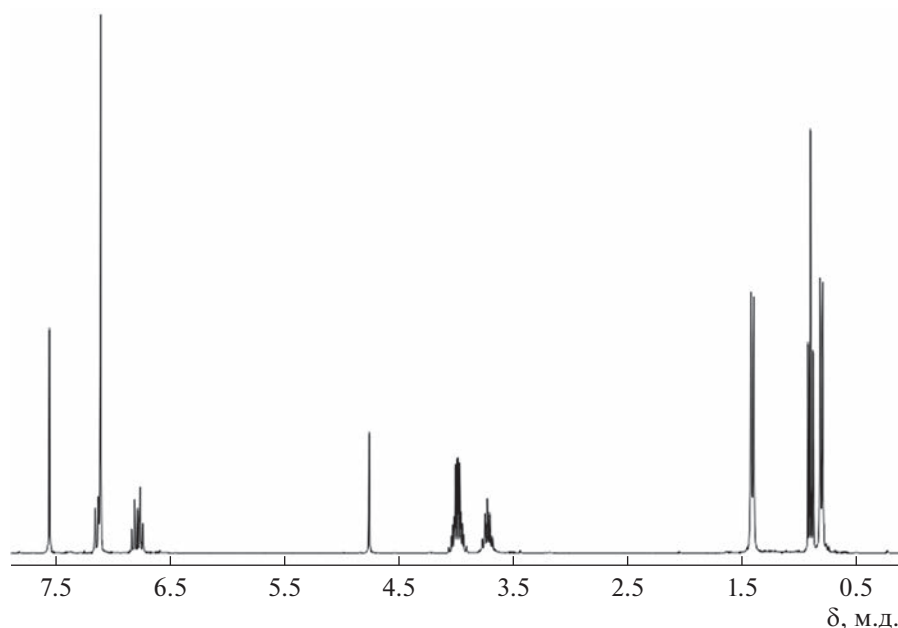


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H соединения I (300 МГц, C_6D_6 , 300 К).

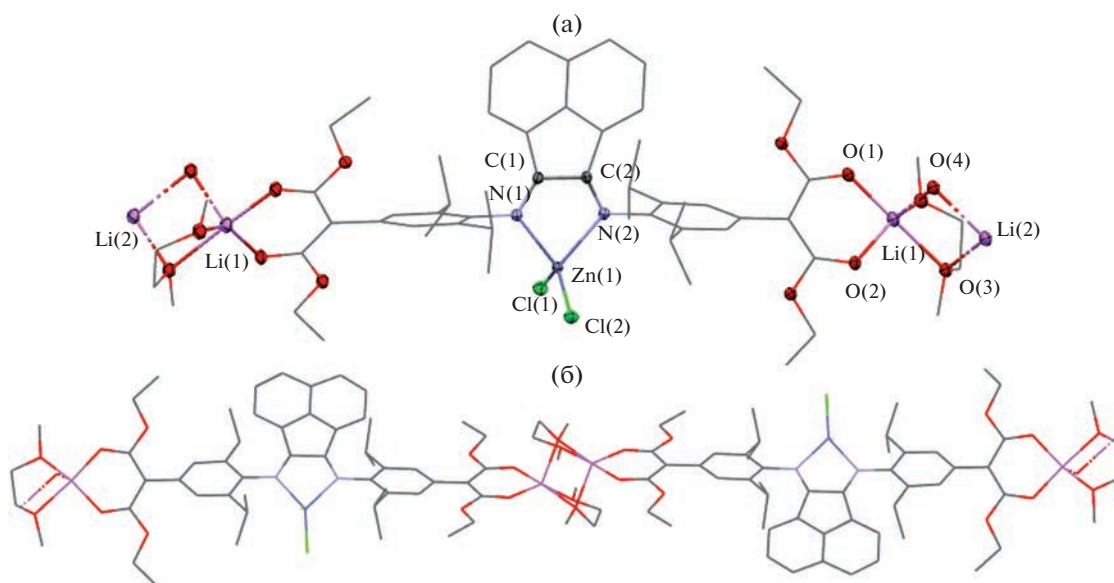


Рис. 2. Структура соединения II: мономерное звено (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды ключевых атомов 30% вероятности, атомы Li(2) представлены от соседнего мономерного звена) (а); фрагмент полимерной цепочки (б).

Термическую стабильность полученных координационных полимеров II и III исследовали с помощью термогравиметрического анализа (рис. 5 и 6). Соединение II устойчиво до 140°C . Выше этой температуры происходит разрушение координационного полимера из-за потери координи-

рованных молекул ДМЭ. Потеря массы составляет 16% (максимальная скорость при 160°C), что соответствует удалению двух молекул ДМЭ. Следующие стадии потери массы соответствуют деструкции фрагмента $[(\text{Dem-BianZnCl}_2)]$. У соединения III на первой стадии ($40\text{--}85^\circ\text{C}$) происходит

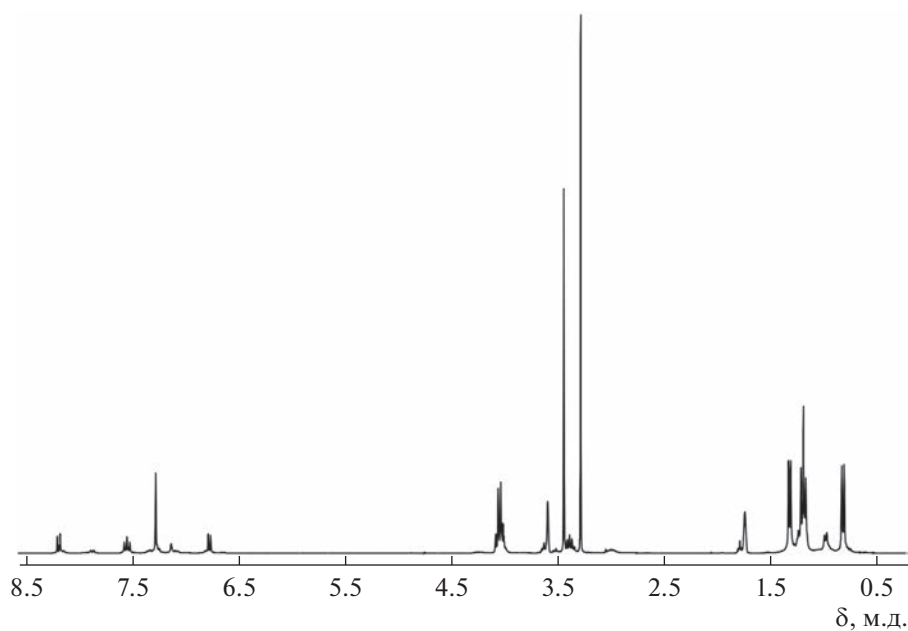


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H соединения II (300 МГц, ТГФ- d_8 , 300 К).

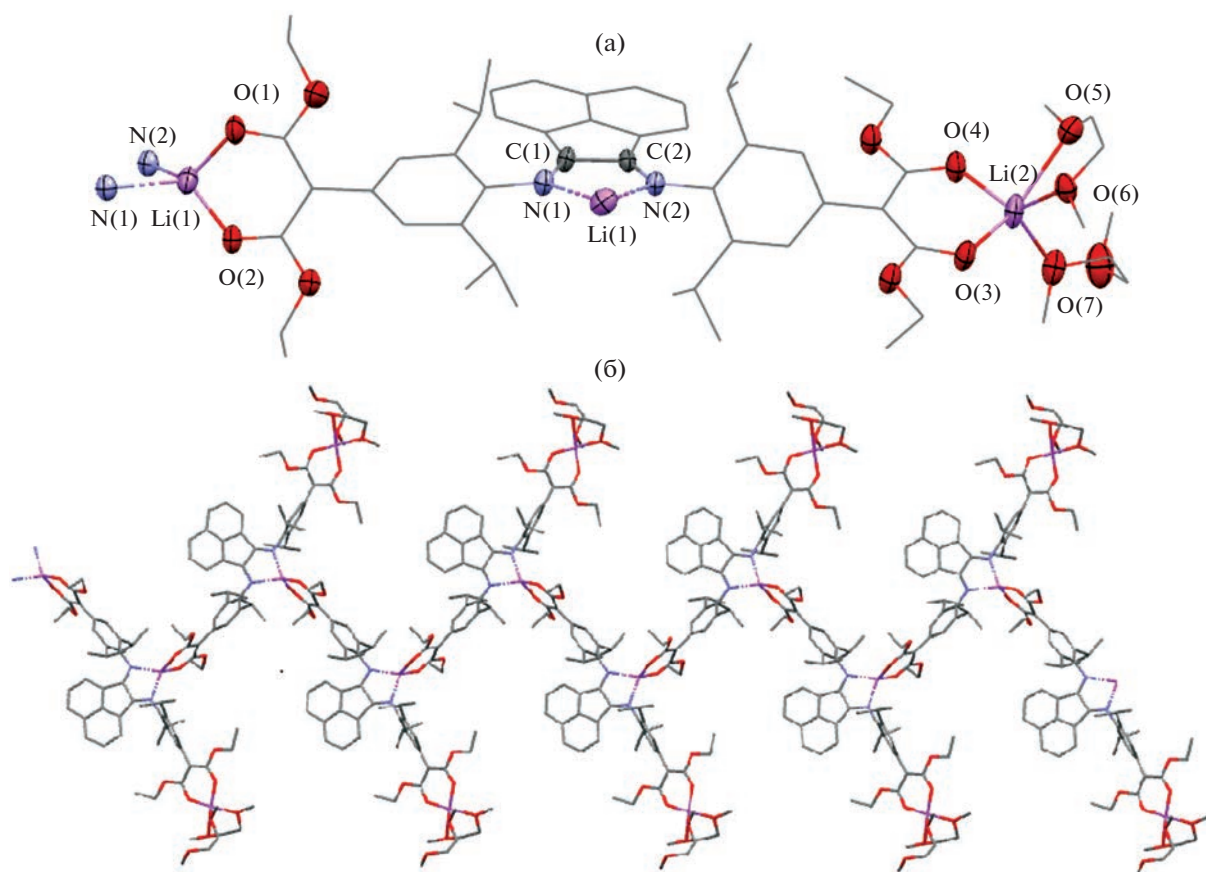


Рис. 4. Структура соединения III: мономерное звено (атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды ключевых атомов 30% вероятности, Li(1) на атомах N(1) и N(2) диминового фрагмента Dem-Biap лиганда в центре показан от соседнего мономерного звена) (а); фрагмент полимерной цепочки (б).

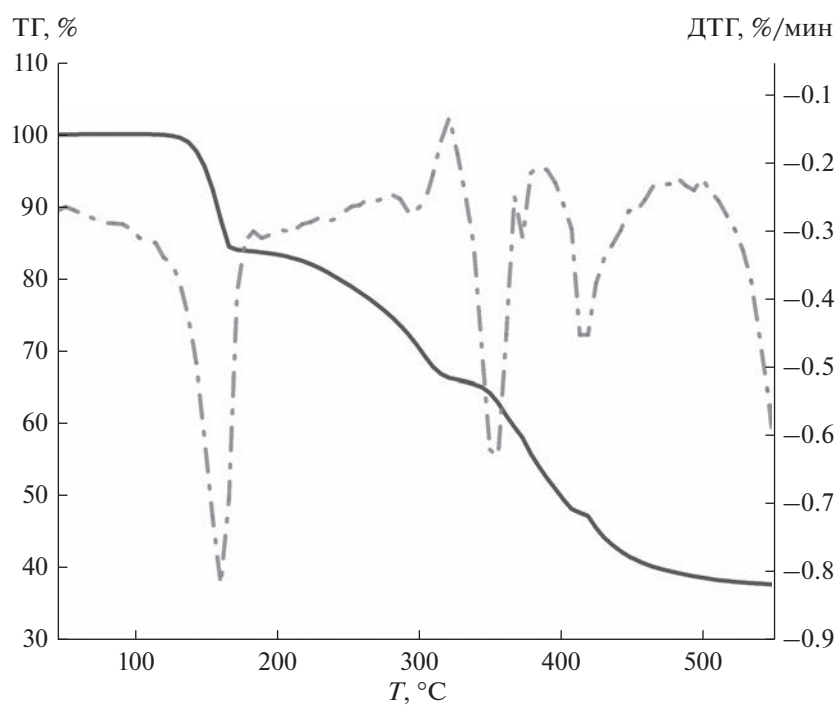


Рис. 5. Кривые ТГ и ДТГ комплекса II.

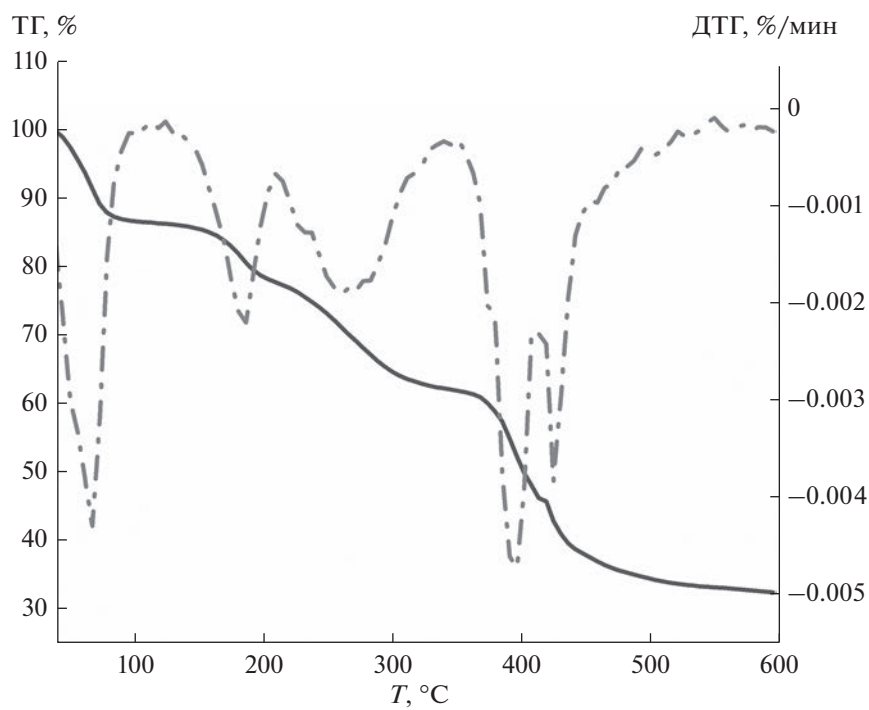


Рис. 6. Кривые ТГ и ДТГ комплекса III.

удаление сольватной молекулы диметоксиэтана, а также молекулы ДМЭ, связанной с ионом лития одним атомом кислорода (потеря массы 12%). На следующей стадии (150–210°C) происходит отрыв последней молекулы ДМЭ, потеря массы составляет 9%. При $T > 210^\circ\text{C}$ происходит разложение фрагмента [(Dem-BianLi₂(DME))].

Таким образом, получены и охарактеризованы два новых литиевых металл-органических координационных полимера с 1,2-бис[(2,6-диизопропил-4-диэтилмалонофенил)имино]аценафтоновым лигандом.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование проводилось с использованием оборудования центра коллективного пользования “Аналитический центр ИМХ РАН” при поддержке гранта “Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием” (Уникальный идентификатор RF–2296.61321X0017, соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bernauer J., Pölker J., von Wangelin A.J. // Chem. Cat. Chem. 2022. V. 14. № 1. Art. e202101182.
- Marreiros J., Diaz-Couce M., Ferreira M.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 274.
- Beltrani M., Carfagna C., Milani B. et al. // Adv. Synth. Catal. 2016. V. 358. № 20. P. 3244.
- Москалев М.В., Скатова А.А., Чудакова В.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 12. С. 2830 (Moskalev M.V., Skatova A.A., Chudakova V.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 12. P. 2830).
- Moskalev M.V., Yakub A.M., Morozov A.G. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015. № 26. P. 5781.
- Rumble S.L., Page M.J., Field L.D. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. V. 2012. № 13. P. 2226.
- Li L., Lopes P.S., Rosa V. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 17. P. 5144.
- Fedushkin I.L., Moskalev M.V., Lukoyanov A.N. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 36. P. 11264.
- Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Morozov A.G. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 1. P. 255.
- Viganò M., Ragaini F., Buonomenna M.G. et al. // ChemCatChem. 2010. V. 2. № 9. P. 1150.
- Alonso J.C., Neves P., Pires da Silva M.J. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. № 23. P. 5548.
- Gottmukkala A.L., Teichert J.F., Heijnen D. et al. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. № 9. P. 3498.
- de Fremont P., Clavier H., Rosa V. et al. // Organometallics. 2011. V. 30. № 8. P. 2241.
- Yu X., Zhu F., Bu D. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 25. P. 15321.
- Sandl S., Maier T.M., van Leest N.P. et al. // ACS Catal. 2019. V. 9. № 8. P. 7596.
- Soshnikov I.E., Bryliakov K.P., Antonov A.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 23. P. 7974.
- Wang F., Tanaka R., Li Q. et al. // Organometallics. 2018. V. 37. № 9. P. 1358.
- Liu Z.W.Q., Solan G.A., Sun W.-H. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 350. P. 68.
- Guo L., Liu W., Chen C. // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. № 12. P. 2487.
- Small B.L., Rios R., Fernandez E.R. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. № 24. P. 6723.
- Popeney C.S., Guan Z. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 9. P. 4091.
- Miyamura Y., Kinbara K., Yamamoto Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 10. P. 3292.
- Romain C., Rosa V., Fliedel C. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. № 12. P. 3377.
- Liu J., Li Y., Li Y. et al. // J. Appl. Pol. Sci. 2008. V. 109. № 2. P. 700.
- Wang F., Chen C. // Polym. Chem. 2019. V. 10. № 19. P. 2354.
- Brown L.A., Wekesa F.S., Unruh D.K. et al. // J. Pol. Sci. A. 2017. V. 55. № 17. P. 2824.
- Kazarina O.V., Gourlaouen C., Karmazin L. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 39. P. 13800.
- Морозов А.Г., Маркелова Е.С., Федюшкин И.Л. и др. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 6. С. 899 (Morozov A.G., Markelova E.S., Fedyushkin I.L. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 1. № 6. P. 1044).
- Fedushkin I.L., Morozov A.G., Chudakova V.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 33. P. 4995.
- Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Yu. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3238.
- Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3238.
- Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Cherkasov A.V. et al. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 2297.
- Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Rumyantsev R.V. et al. // Mend. Commun. 2022. V. 32. P. 780.
- Bazyakina N.L., Makarov V.M., Moskalev M.V. et al. // Mend. Commun. 2022. V. 32. P. 759.
- Su J., Yuan S., Li J. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 622.
- Bigdeli F., Lollar C.T., Morsali A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 4652.
- Calbo J., Golomb M.J., Walsh A. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 16571.
- Su J., Yuan S., Li J. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 622.
- Li B., Zhao Y.M., Kirchon A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 6822.
- Соколов В.Г., Москалев М.В., Концева Т.С. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 1. С. 125 (Sokolov V.G., Moskalev M.V., Koptseva T.S. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 69. № 1. P. 125).

41. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 2. С. 81 (*Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 2. P. 89).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420020025>
42. Бажина Е.С., Шмелев М.А., Бабешкин К.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 11. С. 2130 (*Bazhina E.S., Shmelev M.A., Babeshkin K.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. № 11. P. 2130).
43. Блинов Д.О., Зорина-Тихонова Е.Н., Воронина Ю.Л. и др. // Коорд. химия. 2022. Т. 48. № 8. С. 483 (*Blinov D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina Yu.K. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 8. P. 487).
<https://doi.org/10.1134/S1070328422080012>
44. APEX3. Bruker Molecular Analysis Research Tool. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2018.
45. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.40.67a – Software Package. Rigaku OD, 2019.
46. SAINT. Data Reduction and Correction Program. Version 8.38A. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
47. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
48. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
49. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
50. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite. Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
51. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
52. Sheldrick G.M. SADABS. Version 2016/2. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2016.
53. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction. CrysAlisPro 1.171.40.67a – Software Package. Rigaku OD, 2019.