

УДК 546.14, 546.05, 547.1

3D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ GA(I)-ФРАГМЕНТАМИ

© 2024 г. Т. С. Копцева¹, 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 04.07.2023 г.

После доработки 27.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.23 г.

Реакции биметаллического аценафтен-1,2-дииминового комплекса $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5]_2[\text{Na}(\text{Thf})_2]_2$ (I) ($\text{Dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-диизопропилфенил})\text{имино}]аценафтен$) с 4,4'-бипиридином (4,4'-Bipy) и 1,3-бис(4-пиридил)пропаном (Bpp) в ТГФ протекают с образованием 3D-координационных полимеров $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5]\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})_3\}_n$ (II) и $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5]\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{Bpp})_{1,5}\}_n$ (III) соответственно. Соединения II и III охарактеризованы элементным анализом, ЯМР и ИК-спектроскопией. Молекулярная структура II установлена методом РСА (CCDC № 2278024).

Ключевые слова: галлий, хром, координационные полимеры, редокс-активные лиганды

DOI: 10.31857/S0132344X24030013 EDN: NSUOVF

Низковалентные производные *p*-элементов являются одним из актуальных направлений современной металлоорганической химии. Их реакционная способность подобна производным поздних переходных металлов, что делает их подходящими катализаторами для различных процессов [1–3]. Обычно стабилизация низковалентного состояния элемента достигается использованием объемных лигандов. В частности, для атома галлия это могут быть β-дикетиминатные [4], гуанидинатные [5–7] и диазидиеновые [8–11] лиганды. К настоящему моменту химия производных, содержащих свободный центр Ga(I), изучена довольно широко [3] и демонстрирует разнообразную реакционную способность, включающую реакции окислительного присоединения [12–14], разрыва кратных связей [15], последовательного окисления и разрыва связей C–H [16] и многие другие. Галлаимидазолы [LGa:] также являются универсальными лигандами в координационной химии переходных металлов, чаще всего выступая в качестве оснований Льюиса [17–19]. Однако химия соединений, сочетающих переходный и непереходный центры, изучена менее обширно [20]. Нами были получены комплексы некоторых переходных металлов, содержащие как нейтральный, так и анионный аценафтендииминовый галлаимидазольный лиганд $[(\text{Dpp-bian})\text{Ga:}]$ [21–23].

Изучение реакционной способности некоторых из них показывает, что реакции протекают предпочтительно по галлиленовому фрагменту, в некоторых случаях с одновременным участием как металла, так и аценафтендииминового лиганда [24], что подобно широко изученному нами дигаллиевому производному $[(\text{Dpp-bian})\text{Ga}—\text{Ga}(\text{Dpp-bian})]$ [25]. Ранее биметаллические производные $[(\text{Dpp-bian})\text{M}—\text{M}(\text{Dpp-bian})]$ (M = Al, Ga), обладая богатой реакционной способностью [25–29], вдохновили нас на создание координационных полимеров, обладающих аналогичными нетривиальными свойствами. Так, нами были получены 1D-цепи $[(\text{Dpp-bian})\text{Ga}—\text{Ga}(\text{Dpp-bian})(\mu_2\text{-Bpp})]_n$ [30] и $[(\text{Dpp-bian})\text{Ga}—\text{Zn}(\text{Dpp-bian})(\mu_2\text{-Bpp})]_n$ [31]. Однако заполненная координационная сфера металла в них препятствует возможности протекания реакций циклоприсоединения, оставляя лишь один реакционный центр, а именно, связь металл–металл. Продолжая наши исследования по получению МОКП, содержащих высокореакционноспособный низковалентный центр Ga(I), нами был использован комплекс $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5]_2[\text{Na}(\text{Thf})_2]_2$ (I). Мы провели реакции соединения I с 4,4'-бипиридином (4,4'-Bipy) и 1,3-бис(4-пиридил)пропаном (Bpp). Продукты этих реакций обсуждаются в настоящей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I—III чувствительны к кислороду и влаге, поэтому все манипуляции по их синтезу, выделению и идентификации выполняли в вакууме с использованием техники Шленка или в атмосфере азота (Glovebox M. Braun). Толуол, тетрагидрофуран (ТГФ) и диэтиловый эфир (Aldrich) сушили и хранили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме непосредственно перед использованием. Дейтерированный тетрагидрофуран (Aldrich) сушили над натрийбензофеноном и отбирали конденсацией в вакууме в ампулы (для регистрации спектров ЯМР), содержащие образцы исследуемых соединений. Соединение $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5]_2[\text{Na}(\text{Thf})_2]_2$ [22] получали по известной методике.

ИК-спектры получали на спектрометре ФСМ-1201 в области $3998\text{--}449\text{ см}^{-1}$ (образцы в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H записывали на спектрометре BrukerAvance III (400 МГц). Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Vario EL Cube, термогравиметрический анализ — на METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ при $40\text{--}500^\circ\text{C}$ в токе азота, скорость потока — 50 мл/мин, скорость нагрева — 5 К/мин.

Синтез $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5]\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})\}_n$ (II). К раствору соединения I (0.25 г, 0.13 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавляли 4,4'-бипиридин (0.12 г, 0.8 ммоль). Смесь нагревали 20 мин при 80°C . После охлаждения до комнатной температуры из реакционной смеси удаляли почти весь ТГФ и добавляли толуол, получив смесь растворителей в соотношении 1 : 5. Запаянную ампулу выдерживали 12 ч при 25°C . Выпавшие зеленые кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали холодным толуолом и высушивали в вакууме. Выход II — 0.21 г (62%).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$; 298 К; δ , м.д.; J , Гц): 8.69 (д., 12H, $J = 6.3$, Bipy), 7.67 (д., 12H, $J = 6.0$, Bipy), 7.23—7.18 (м., 2H, толуол), 7.17—7.11 (м., 6H, Ar), 7.11—7.06 (м., 3H, толуол), 6.84 (д., 2H, $J = 7.0$, Ar), 6.70 (д., 1H, $J = 7.0$, Ar), 6.68 (д., 1H, $J = 7.0$, Ar), 5.46 (д., 2H, $J = 6.8$, Ar), 3.84 (септ., 4H, $J = 6.8$, $\text{CH}_3\text{-i-Pr}$), 3.64 (м., 2H, ТГФ), 2.32 (с., 3H, толуол), 1.79 (м., 2H, ТГФ), 1.32 (д., 12H, $J = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-i-Pr}$), 1.07 (д., 12H, $J = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-i-Pr}$).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2020 с, 1933 с, 1893 с, 1614 сл, 1597 с, 1522 сл, 1513 с, 1487 сл, 1434 с,

1407 с, 1354 с, 1318 сл, 1256 с, 1216 с, 1179 с, 1139 сл, 1109 сл, 1067 с, 1043 сл, 995 с, 962 сл, 928 с, 900 с, 849 с, 808 с, 762 с, 730 с, 680 с, 666 с, 646 сл, 623 сл, 612 с, 571 с, 504 с, 491 сл.

Найдено, %: C 68.48; H 5.35; N 8.30.

Для $\text{C}_{76.50}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_{5.50}\text{NaCrGa}$

вычислено, %: C 68.50; H 5.38; N 8.30.

Кристаллы соединения II, пригодные для РСА, получили из смеси растворителей ТГФ — толуол (1 : 5).

Синтез $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{Bpp})_{1.5}]_n$ (III). К раствору соединения I (0.25 г, 0.13 ммоль) в ТГФ (5 мл) добавляли 1,3-бис(4-пиридил)пропан (0.07 г, 0.4 ммоль). Смесь нагревали 20 мин при 80°C . После охлаждения до комнатной температуры из реакционной смеси удаляли почти весь ТГФ и добавляли диэтиловый эфир, получив смесь растворителей в соотношении 1 : 5. Запаянную ампулу нагревали в течение 2 ч при 80°C . Выпавшие зеленые кристаллы отделяли от раствора декантацией, промывали холодным эфиром и высушивали в вакууме. Выход III — 0.17 г (61%).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц; $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$; 298 К; δ , м.д.; J , Гц): 8.44 (д., 12H, $J = 6.0$, Bpp), 7.17—7.06 (м., 24H, Bpp + Ar), 6.83 (д., 4H, $J = 7.0$, Ar), 6.69 (д., 2H, $J = 6.8$, Ar), 6.67 (д., 2H, $J = 7.0$, Ar), 5.75 (д., 4H, $J = 6.8$, Ar), 3.83 (септ., 8H, $J = 6.8$, $\text{CH}_3\text{-i-Pr}$), 3.40 (кв., 8H, $J = 7.0$, Et_2O), 2.66 (т., 8H, $J = 7.5$, Bpp), 1.99 (п., 6H, $J = 7.7$, Bpp), 1.31 (д., 24H, $J = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-i-Pr}$), 1.13 (т., 13H, $J = 6.8$, Et_2O), 1.07 (д., 24H, $J = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-i-Pr}$).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2022 с, 1897 с, 1607 с, 1559 сл, 1507 сл, 1434 сл, 1351 с, 1322 сл, 1255 сл, 1220 сл, 1177 сл, 1096 с, 1071 сл, 1058 сл, 1001 с, 927 с, 897 с, 837 сл, 806 с, 763 с, 681 с, 668 с, 620 сл, 607 сл, 605 сл, 568 сл, 509 с, 494 сл.

Найдено, %: C 67.49; H 6.34; N 6.19.

Для $\text{C}_{127}\text{H}_{143}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{Ga}_2$

вычислено, %: C 67.52; H 6.38; N 6.20.

РСА II проведен на автоматическом монокристалльном дифрактометре Agilent Xcalibur E (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, $T = 100(2)\text{ K}$). Сбор дифракционных данных, начальное индицирование отражений и уточнение параметров элементарной ячейки, а также интегрирование отражений произведены с помощью программы CrysAlisPro [32]. Структура

решена прямыми методами по алгоритму “dual-space” в программе SHELXT [33] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2_{hkl} с использованием программного пакета SHELXTL [34, 35] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены изотропно в модели “наездника” с фиксированными тепловыми параметрами ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных групп). Для эмпирического учета поглощения использовался

алгоритм SCALE3 ABSPACK [36]. В кристалле II найдены в общих положениях сольватные молекулы толуола и разупорядоченные по двум позициям сольватные молекулы ТГФ в соотношении 0.5 : 0.5 : 1 к комплексу $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_3\}\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})_3\}$. Топологический анализ структур координационных полимеров проведен с помощью сайта topcryst.com [37]. Основные кристаллографические характеристики и параметры рентгеноструктурного эксперимента для II приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры II

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{76.50}\text{H}_{72}\text{N}_8\text{O}_{5.50}\text{NaCrGa}$
M	1336.13
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	Pc
Температура, К	100(2)
Длина волны излучения, Å	0.71073
a , Å	23.8896(19)
b , Å	12.2089(7)
c , Å	23.806(2)
α , град	90
β , град	90.800(9)
γ , град	90
V , Å ³	6942.7(9)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1.278
m , мм ⁻¹	0.608
$F(000)$	2788
Размер кристалла, мм	$0.56 \times 0.36 \times 0.11$
Область измерений по θ , град	1.873—25.027
Индексы областей	$-28 \leq h \leq 26$, $-14 \leq k \leq 13$, $-28 \leq l \leq 28$
Измеренных отражений	53304
Независимых отражений (R_{int})	22708 (0.1211)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	14246
Поправка на поглощение (макс/мин)	0.940 / 0.779
Данные/ограничения/параметры	22708 / 1339 / 1614
GOOF	1.050
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1176, 0.2461
R_1 , wR_2 (по всем отражениям)	0.1750, 0.2878
Абсолютный структурный параметр	0.358(17)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}}$, e Å ⁻³	2.947 / -1.026

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и углы (град) в соединении II

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	$\omega, \text{град}$
Ga(1)—N(1)	1.84(2)	Ga(2)—N(3)	1.88(2)
Ga(1)—N(2)	1.90(2)	Ga(2)—N(4)	1.91(2)
Ga(1)—Cr(1)	2.393(5)	Ga(2)—Cr(2)	2.412(5)
N(1)—C(1)	1.38(4)	N(3)—C(42)	1.38(3)
N(2)—C(2)	1.36(3)	N(4)—C(43)	1.34(3)
C(1)—C(2)	1.43(4)	C(42)—C(43)	1.35(4)
Cr(1)—C ^{C=O}	1.77(3)—1.91(3)	Cr(2)—C(C=O)	1.80(3)—1.95(4)
Na(1)—N(5)	2.39(3)	Na(2)—N(6)	2.48(3)
Na(1)—N(7)	2.41(2)	Na(2)—N(11)	2.44(2)
Na(1)—N(8A)	2.446(17)	Na(2)—N(13)	2.61(2)
Na(1)—N(9)	2.57(2)	Na(2)—N(14A)	2.56(3)
Na(1)—N(10A)	2.58(2)	Na(2)—N(15)	2.42(2)
Na(1)—N(12A)	2.51(3)	Na(2)—N(16A)	2.50(2)
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
N(1)Ga(1)N(2)	88.1(10)	N(3)Ga(2)N(4)	86.1(13)
C(37)Cr(1)Ga(1)	174.5(8)	C(78)Cr(2)Ga(2)	177.4(10)
C(38)Cr(1)C(40)	175.1(13)	C(79)Cr(2)C(81)	175.7(12)
C(39)Cr(1)C(41)	165.6(13)	C(80)Cr(2)C(82)	168.7(15)
C(37)Cr(1)C(38)	97.7(12)	C(78)Cr(2)C(79)	93.1(12)
C(37)Cr(1)C(39)	97.9(13)	C(78)Cr(2)C(80)	94.0(14)
C(37)Cr(1)C(40)	84.6(11)	C(78)Cr(2)C(81)	91.2(12)
C(37)Cr(1)C(41)	95.6(12)	C(78)Cr(2)C(82)	96.3(15)
Ga(1)Cr(1)C(38)	87.7(9)	Ga(2)Cr(2)C(79)	89.1(9)
Ga(1)Cr(1)C(39)	81.3(10)	Ga(2)Cr(2)C(80)	84.7(10)
Ga(1)Cr(1)C(40)	90.0(8)	Ga(2)Cr(2)C(81)	86.6(8)
Ga(1)Cr(1)C(41)	85.7(8)	Ga(2)Cr(2)C(82)	85.2(12)
C(38)Cr(1)C(39)	87.1(14)	C(79)Cr(2)C(80)	87.7(15)
C(39)Cr(1)C(40)	96.9(13)	C(80)Cr(2)C(81)	92.4(14)
C(40)Cr(1)C(41)	89.4(13)	C(81)Cr(2)C(82)	91.9(16)
C(41)Cr(1)C(38)	86.1(13)	C(82)Cr(2)C(79)	87.2(16)
N(5)a(1)N(12A)	177.0(7)	N(6)Na(2)N(11)	178.0(9)
N(7)Na(1)N(8A)	178.4(14)	N(13)Na(2)N(14A)	175.7(11)
N(9)Na(1)N(10A)	176.0(7)	N(15)Na(2)N(16A)	177.7(10)
N(5)Na(1)N(7)	88.9(12)	N(6)Na(2)N(13)	93.0(9)
N(5)Na(1)N(8A)	89.5(9)	N(6)Na(2)N(14A)	91.0(9)
N(5)Na(1)N(9)	87.8(10)	N(6)Na(2)N(15)	88.8(9)
N(5)Na(1)N(10A)	93.1(10)	N(6)Na(2)N(16A)	89.4(9)
N(12A)Na(1)N(7)	88.1(12)	N(11)Na(2)N(13)	85.2(8)
N(12A)Na(1)N(8A)	93.5(9)	N(11)Na(2)N(14A)	90.8(9)

Таблица 2. Окончание

Угол	ω, град	Угол	ω, град
N(12A)Na(1)N(9)	92.5(10)	N(11)Na(2)N(15)	92.2(9)
N(12A)Na(1)N(10A)	86.8(9)	N(11)Na(2)N(16A)	89.5(8)
N(7)Na(1)N(9)	91.5(10)	N(13)Na(2)N(16A)	89.9(8)
N(8A)Na(1)N(9)	88.4(9)	N(16A)Na(2)N(14A)	88.6(9)
N(7)Na(1)N(10A)	92.4(10)	N(14A)Na(2)N(15)	89.9(10)
N(8A)Na(1)N(10A)	87.8(9)	N(15)Na(2)N(13)	91.7(9)

Структура II зарегистрирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2278024; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция комплекса [(Dpp-bian)GaCr(CO)₅]₂[Na(Thf)₂]₂ (I) с шестью мольными эквивалентами 4,4'-бипиридина в тетрагидрофу-

ране приводит к образованию трехмерного координационного полимера $\{[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_3]\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})_3\}]_n$ (II) (схема 1). Продукт реакции выделен в виде зеленых кристаллов из смеси растворителей ТГФ — толуол с выходом 62%. Образование 3D-цепи II происходит посредством координации нейтральных молекул Bipy катионами натрия, при этом свободные анионы $\{[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_3]\}$ расположены внутри ячеек МОКП.

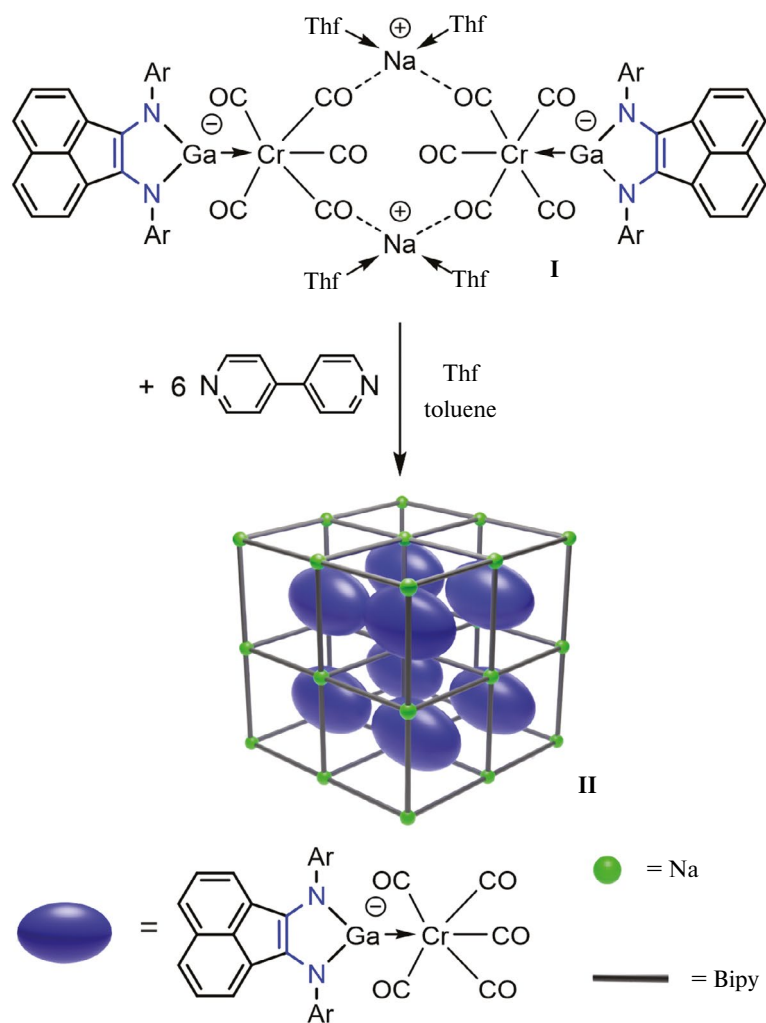


Схема 1.

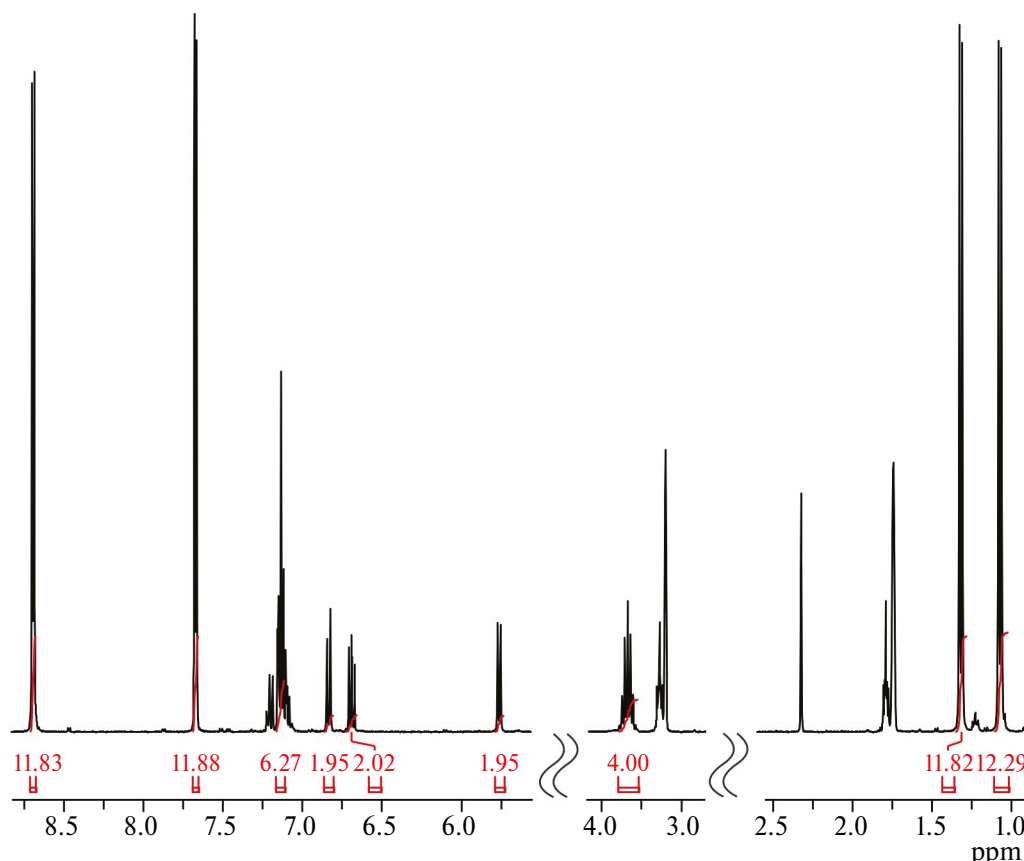


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H соединения II (400 МГц, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 298 К).

В ИК-спектре соединения II наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1893, 1933 и 2020 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в карбонилах металлов. В растворе продукт II, по-видимому, диссоциирует на “мономерные” частицы, что позволяет регистрировать спектр ЯМР ^1H (рис. 1). Соотношение Dpp-bian и Viру, наблюдаемое в спектре ЯМР ^1H , составляет 1 : 3. Набор сигналов Dpp-bian соответствует симметричному лиганду: сигналы метиновых и метильных протонов изопропильных групп 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ заместителей (CH : септет, δ 3.84 (4H) м.д.; CH_3 : дублеты δ 1.32 (12H) и 1.07 (12H) м.д.). Ароматические протоны проявляются в диапазоне δ 7.17—5.70 (12H) м.д. Дублеты при δ 8.69 (12H) и 7.67 (12H) м.д. относятся к нейтральным 4,4'-Виру-лигандам. Присутствие молекул толуола и ТГФ в кристаллической решетке II также подтверждается данными спектроскопии ЯМР.

Для комплекса II был выполнен термогравиметрический анализ (рис. 2). Согласно данным ТГА наблюдается три стадии тепловых процессов до полного разложения соединения. Первый

этап (194—208°C, V_{max} при 198°C) демонстрирует высвобождение тетрагидрофурана, содержащегося в кристаллической ячейке. Вторая стадия (208—306°C, V_{max} при 282°C) показывает выделение толуола, СО и 4,4'-Виру. Дальнейшее нагревание (306—413°C, V_{max} при 352°C) приводит к разложению оставшегося комплекса и образованию аморфных продуктов. Количественно оце-

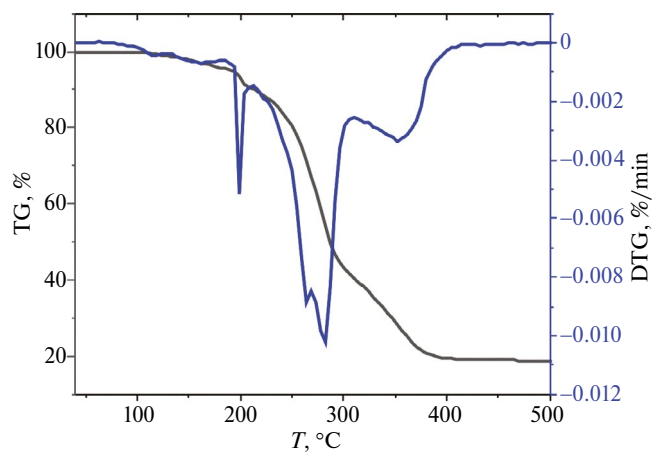


Рис. 2. Термогравиметрический анализ II.



нить потери массы на каждой из стадий трудно, поскольку они накладываются друг на друга.

По данным РСА, в кристаллическом состоянии соединение II представляет собой координационный полимер, состоящий из катионного натрий-бипиридинового 3D-каркаса $\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})\}_n^+$, в полостях которого расположены молекулы гетеробиметаллического аниона $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5\}^-$, а также молекулы растворителей — толуола и тетрагидрофурана (рис. 3). Асимметричная часть ячейки II содержит дикатионный фрагмент $\text{Na}_2(4,4'\text{-Bipy})_6^{2+}$ с атомами $\text{Na}(1,2)\text{N}(5\text{—}16)$, две анионные молекулы $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5\}^-$ и по одной молекуле толуола с ТГФ (см. рис. 3, б). Полимерный каркас $\{\text{Na}(4,4'\text{-Bipy})\}_n^+$ имеет топологию примитивной кубической решетки **psc**.

Структуры двух симметрично-независимых анионов $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5\}^-$ идентичны (рис. 4). Анализ длин связей в металлоцикле комплекса II указывает на дианионное состояние лиганда Dpp-bian в нем: $\text{N}(1)\text{—C}(1)$, $\text{N}(3)\text{—C}(42)$ (1.38(4), 1.38(3) Å) и $\text{N}(2)\text{—C}(2)$, $\text{N}(4)\text{—C}(43)$ (1.36(3), 1.34(3) Å). Связи Ga—Cr в комплексе II (2.393(5), 2.412(5) Å) близки к таковой в исходном соединении I (2.4219(3) Å) [22].

Рассчитанный с помощью программы Platon [38] доступный для растворителя объем равен 783 Å³, что составляет 11.3% объема элементарной ячейки, в которой содержится 1 молекула ТГФ и 1 молекула толуола (рис. 5).

Использование лиганда Bpp в реакции с комплексом I приводит к образованию трехмерного координационного полимера $[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{Bpp})_{1.5}]_n$ (III) иного строения (схема 2). Сборка 3D-каркаса соединения III, как и в случае производного II, происходит за счет катионов натрия. При этом анион $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\}^-$ остается связанным с атомом натрия через одну группу CO, образуя контактную ионную пару. Продукт реакции выделен в виде зеленых кристаллов из смеси растворителей ТГФ — диэтиловый эфир (1 : 5) с выходом 61%.

В ИК-спектре соединения III наблюдаются интенсивные полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связи C—O при 1897 и 2022 см^{−1}. Спектр ЯМР ¹H соединения III (рис. 6) содержит сигналы протонов метильных групп 2,6-*i*Pr₂—C₆H₃-заместителей (дублеты δ 1.08 (24H) и 1.31 (24H) м.д.), а также септет ме-

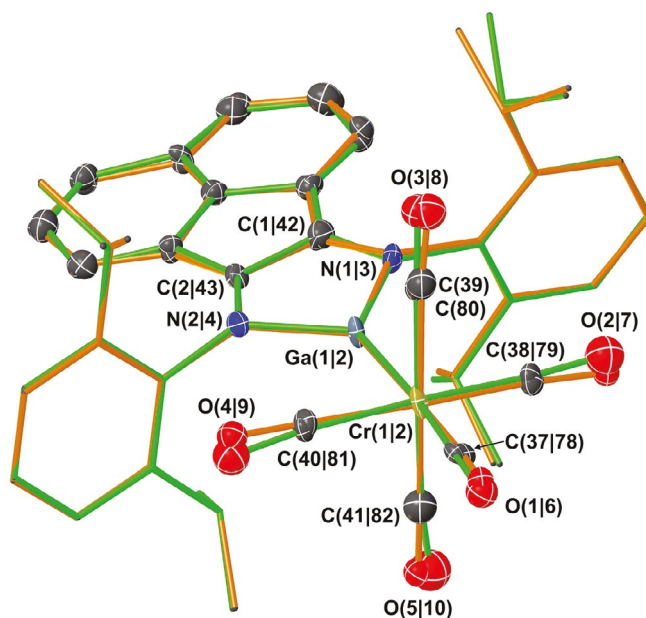


Рис. 4. Суперпозиция двух независимых молекул ионного комплекса $(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5$ в II. Представлены тепловые эллипсоиды с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны. Через символ “|” приведена нумерация для первой и второй молекул $(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_5$ (с зелеными и коричневыми связями) соответственно.

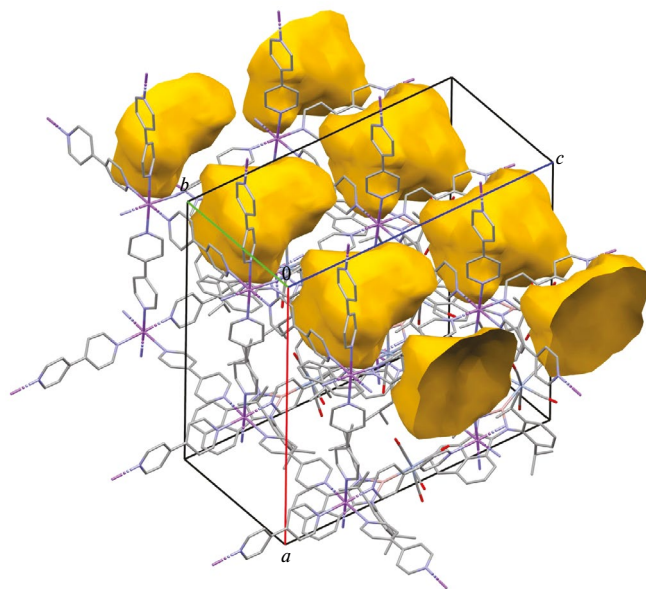


Рис. 5. Визуализация пустот в кристалле II с использованием программы Mercury [39].

тиновых протонов (δ 3.83 (8H) м.д.) этих заместителей. Ароматические протоны проявляются в виде четырех дублетов в диапазоне δ 5.72—6.85 (12H) м.д. и мультиплета δ 7.06—7.17 (24H) м.д., включающего протоны (12H) 1,3-*бис*(4-пи-

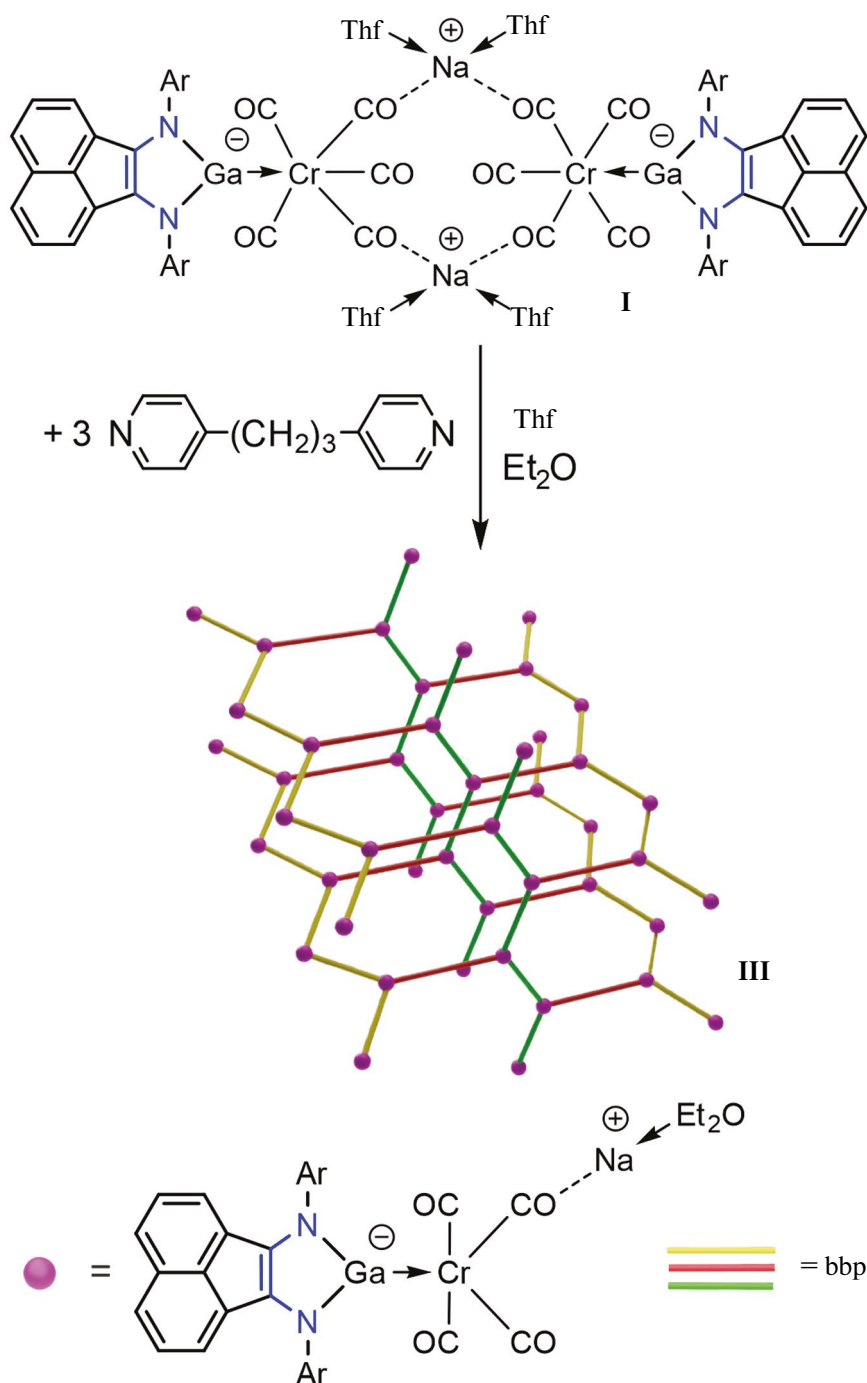


Схема 2.

ридил)пропана. Остальные сигналы лиганда Bpp представлены дублетом при δ 8,44 (12H) (NC_5H_4), триплетом при δ 3,66 (12H) м.д. и пентетом при δ 1,99 (6H) м.д. ($\text{PyCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$). Сигналы диэтилового эфира проявляются при δ 3,40 (8H) и 1,33 (12H) м.д. Соотношение Dpp-bian и Bpp , наблюдаемое в спектре ЯМР ^1H , составляет 2 : 3.

ТГА-исследование продукта III (рис. 7) выявило две стадии потери массы. Первая стадия ($96\text{--}166^\circ\text{C}$, V_{max} при 119°C) связана с высвобождением молекул диэтилового эфира. Потеря массы на этой стадии составляет 6,5%. Дальнейший нагрев до ($166\text{--}348^\circ\text{C}$, V_{max} при 254°C) приводит к разложению каркаса $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Bpp})_{1,5}\}_n$.

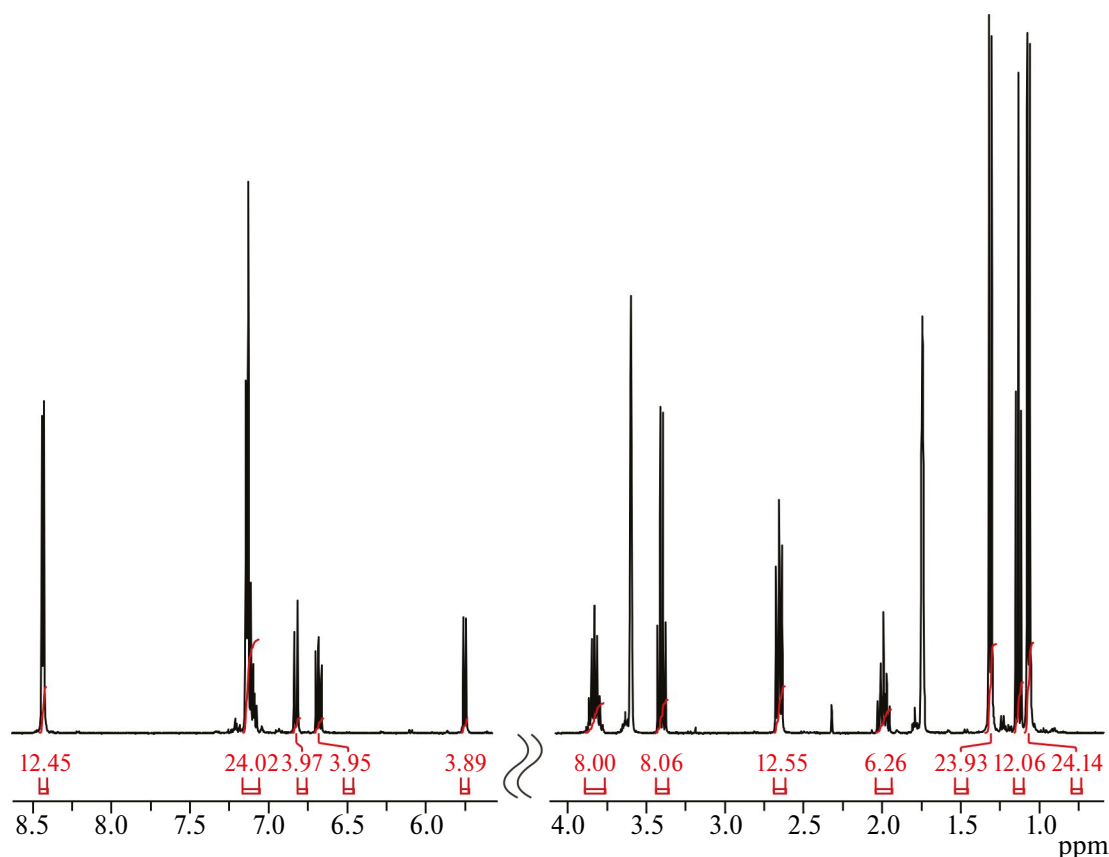


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H соединения III (400 МГц, $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}$, 298 К).

К сожалению, с помощью рентгеноструктурного анализа удалось установить только взаимное расположение атомов в кристаллах комплекса III. По данным РСА, соединение III представляет собой 3D-координационный полимер (рис. 8), в котором атомы натрия связываются между собой лигандами мостиковыми Bpp и дополнительно координируют молекулы ани-

она $\{(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\}^-$ и диэтилового эфира. Мономерное звено в III представлено фрагментом $\{[(\text{Dpp-bian})\text{GaCr}(\text{CO})_4\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})(\text{Bpp})](\mu\text{-Bpp})\{(\text{Et}_2\text{O})(\text{Bpp})\text{Na}(\text{CO})_4\text{CrGa}(\text{Dpp-bian})\}]\}$ (см. рис. 3, а). Тригонально-бипирамидальное окружение атома натрия формируют три атома азота от трех разных лигандов Bpp и два атома кислорода: один от карбонильного лиганда CO и один от диэтилового эфира. Структура 3D-координационного полимера III относится к топологическому типу *ths*. Рассчитанный с помощью программы Platon [38] доступный для растворителя объем равен $542.1 \text{ \AA}^3$, что составляет 4.4% объема элементарной ячейки (рис. 9).

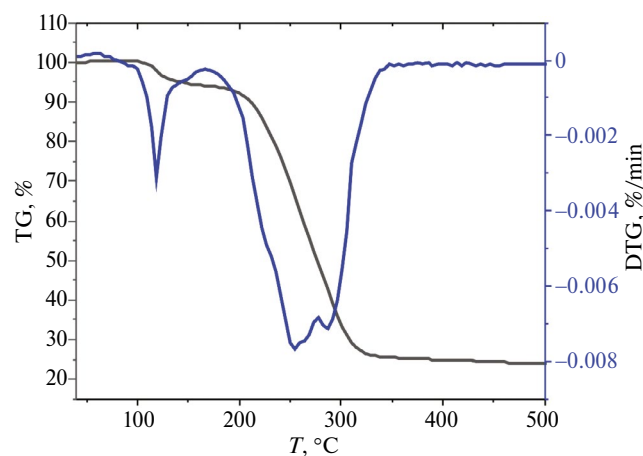


Рис. 7. Термогравиметрический анализ III.

Таким образом, в данной работе нами было получено два 3D-координационных полимера различных топологий. Оба рассмотренных в статье соединения содержат галлаимидазольные фрагменты $[(\text{Dpp-bian})\text{Ga}]$, в которых атомы металла находятся в низких степенях окисления. Несмотря на огромное количество МОКП, синтезированных к настоящему моменту, 2D- и 3D-координационные полимеры, содержащие в своей решетке низковалентные узлы, не много-

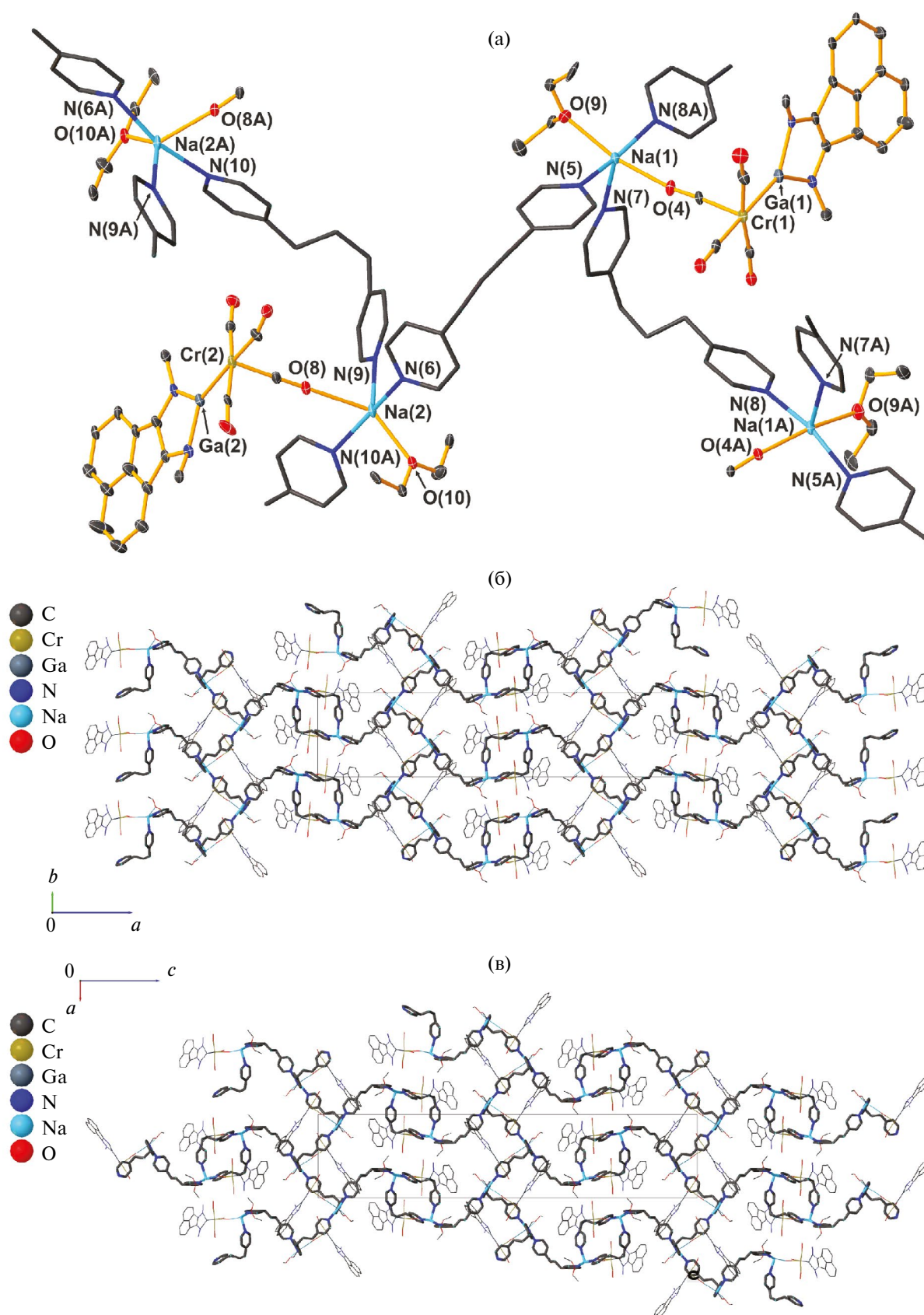


Рис. 8. Ассиметричная часть 3D-структуры III (а) и фрагменты кристаллической упаковки III в проекции на плоскость $b0c$ (б) и $a0c$ (в). Индексом А обозначены симметрично-эквивалентные атомы.

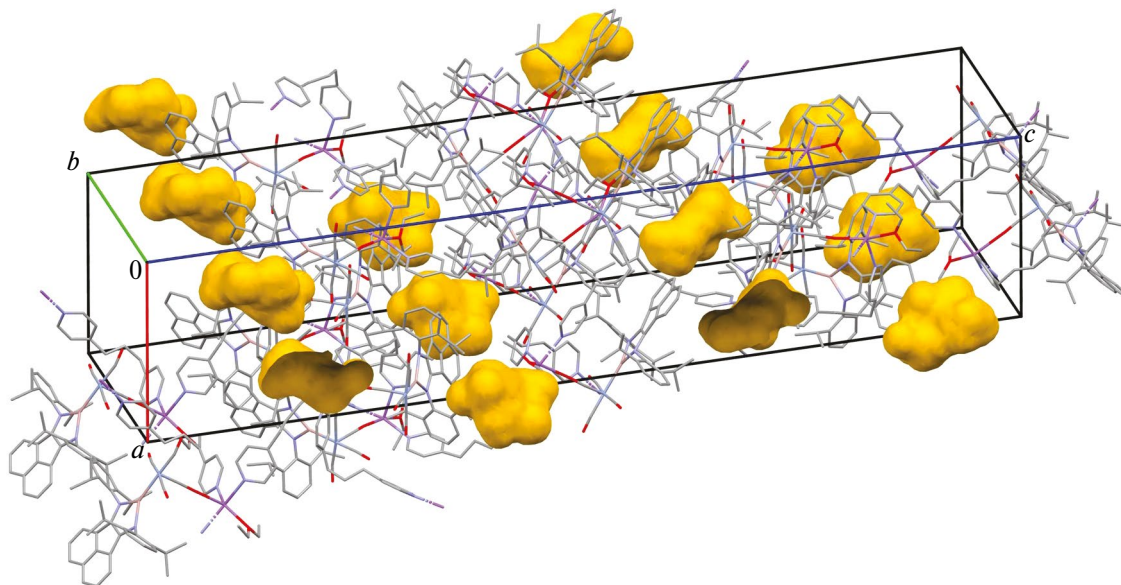


Рис. 9. Визуализация пустот в кристалле III с использованием программы Mercury [39].

численны и представлены лишь производными переходных металлов [40]. Это позволяет нам заключить, что производные II и III являются уникальными примерами 3D-МОКП, содержащих металл главной группы в низкой степени окисления.

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” (RF 2296.61321X0017, Соглашение № 075-15-2021-670).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hadlington T.J., Driess M., Jones C. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 4176.
2. Chu T., Nikonov G.I. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 3608.
3. Zhong M., Sinhababu S., Roesky H.W. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 1351.
4. Hardman N.J., Eichler B.E., Power Ph.P. // *Chem. Commun.* 2000. № 20. P. 1991.
5. Jin G., Jones C., Junk P.C., Stasch A. et al. // *New J. Chem.* 2008. V. 32. P. 835.
6. Overgaard J., Jones C., Dange D., Platts J.A. // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 8418.
7. Jones C., Junk P.C., Platts J.A., Stasch A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 7. P. 2206.
8. Schmidt E.S., Jockisch A., Schmidbaur H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 41. P. 9758.
9. Schmidt E.S., Schier A., Schmidbaur H. // *Dalton Trans.* 2001. № 5. P. 505.
10. Baker R.J., Farley R.D., Jones C. et al. // *Dalton Trans.* 2002. № 20. P. 3844.
11. Dange D., Choong S.L., Schenk Ch. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 9304.
12. Morris L.J., Rajeshkumar T., Maron L., Okuda J. // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 56. P. e202201480.
13. Seifert A., Scheid D., Linti G., Zessin T. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. № 44. P. 12114.
14. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. // *J. Organomet. Chem.* V. 691. № 13. P. 3060.
15. Kassymbek A., Britten J.F., Spasyuk D. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 13. P. 8665.
16. Kassymbek A., Vyboishchikov S.F., Gabidullin B.M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 18102.
17. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // *Dalton Trans.* 2003. № 19. P. 3673.
18. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 35. P. 10534.
19. Aldridge S., Baker R.J., Coombs N.D. et al. // *Dalton Trans.* 2006. № 27. P. 3313.
20. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. et al. // *J. Organomet.*

- Chem. V. 695. № 22. P. 2410.
21. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10108.
 22. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Makarov V.M. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 65. № 6. P. 1495.
 23. Sokolov V.G., Skatova A.A., Piskunov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 69. № 8. P. 1537.
 24. Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 38. P. 14962.
 25. Zhang R., Wang Y., Zhao Y. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 39. P. 13634.
 26. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 18. P. 5745.
 27. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Rumyantsev R.V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 1. P. 66.
 28. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Mendelev Commun. 2023. V. 33. P. 167.
 29. Koptseva T.S., Moskalev M.V., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 965.
 30. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 7. P. 675.
 31. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. P. 780.
 32. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
 33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
 34. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
 35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
 36. SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction, CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
 37. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
 38. Spek A.L. // Acta Cryst. 2009. V. 65. P. 148.
 39. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.
 40. Sikma R.E., Balto K.P., Figueroa J.S., Cohen S.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. Art e202206353.

3D Coordination Polymers with N-Heterocyclic Ga(I) Moieties

T. S. Koptseva¹, E. V. Baranov¹, and I. L. Fedushkin^{1, *}

¹Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia

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

The reactions of bimetallic acenaphthene-1,2-diimine complex [(Dpp-bian-GaCr(CO)₅)₂-[Na(Thf)₂]₂ (I) (Dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene) with 4,4'-bipyridine (4,4'-Bipy) and 1,3-bis(4-pyridyl)propane (Bpp) in THF gave 3D coordination polymers [(Dppbian) GaCr(CO)₅]{Na(4,4'-Bipy)₃}]_n (II) and [(Dpp-bian) GaCr(CO)₄Na(Et₂O)(Bpp)_{1.5}}]_n (III), respectively. Compounds II and III were characterized by elemental analysis and NMR and IR spectroscopy. The molecular structure of II was established by X-ray diffraction (CCDC no. 2278024).

Keywords: gallium, chromium, coordination polymers, redox-active ligands

REFERENCES

1. Hadlington T.J., Driess M., Jones C. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 4176.
2. Chu T., Nikonov G.I. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 3608.
3. Zhong M., Sinhababu S., Roesky H.W. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 1351.
4. Hardman N.J., Eichler B.E., Power Ph.P. // Chem. Commun. 2000. № 20. P. 1991.
5. Jin G., Jones C., Junk P.C., Stasch A. et al. // New J. Chem. 2008. V. 32. P. 835.
6. Overgaard J., Jones C., Dange D., Platts J.A. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 8418.
7. Jones C., Junk P.C., Platts J.A., Stasch A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 7. P. 2206.
8. Schmidt E.S., Jockisch A., Schmidbaur H. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 41. P. 9758.
9. Schmidt E.S., Schier A., Schmidbaur H. // Dalton Trans. 2001. № 5. P. 505.
10. Baker R.J., Farley R.D., Jones C. et al. // Dalton Trans. 2002. № 20. P. 3844.
11. Dange D., Choong S.L., Schenk Ch. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 9304.
12. Morris L.J., Rajeshkumar T., Maron L., Okuda J. // Chem. Eur. J. 2022. V. 28. № 56. P. e202201480.
13. Seifert A., Scheid D., Linti G., Zessin T. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 44. P. 12114.
14. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. // J. Organomet. Chem. V. 691. № 13. P. 3060.
15. Kassymbek A., Britten J. F., Spasyuk D. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 13. P. 8665.
16. Kassymbek A., Vyboishchikov S.F., Gabidullin B.M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 18102.
17. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // Dalton Trans. 2003. № 19. P. 3673.
18. Baker R.J., Jones C., Platts J.A. // J. Am. Chem. Soc.

2003. V. 125. № 35. P. 10534.
19. Aldridge S., Baker R.J., Coombs N.D. et al. // Dalton Trans. 2006. № 27. P. 3313.
20. Jones C., Mills D.P., Rose R.P. et al. // J. Organomet. Chem. V. 695. № 22. P. 2410.
21. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Piskunov A.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10108.
22. Fedushkin I.L., Sokolov V.G., Makarov V.M. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 65. № 6. P. 1495.
23. Sokolov V.G., Skatova A.A., Piskunov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. V. 69. № 8. P. 1537.
24. Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 38. P. 14962.
25. Zhang R., Wang Y., Zhao Y. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. № 39. P. 13634.
26. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 18. P. 5745.
27. Sokolov V.G., Koptseva T.S., Rumyantsev R.V. et al. // Organometallics. 2020. V. 39. № 1. P. 66.
28. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 167.
29. Koptseva T.S., Moskalev M.V., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Organometallics. 2023. V. 42. P. 965.
30. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. № 7. P. 675.
31. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 780.
32. Data Collection, Reduction and Correction Program. CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
33. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
34. Sheldrick G.M. SHELXTL. Version 6.14. Structure Determination Software Suite; Madison (WI, USA): Bruker AXS, 2003.
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
36. SCALE3ABSPACK: Empirical Absorption Correction, CrysAlisPro 1.171.42.76a — Software Package, Rigaku OD, 2022.
37. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576.
38. Spek A.L. // Acta Cryst. 2009. V. 65. P. 148.
39. Macrae C.F., Sovago I., Cottrell S.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2020. V. 53. P. 226.
40. Sikma R.E., Balto K.P., Figueroa J.S., Cohen S.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. Art e202206353.