

УДК 541.49

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПИВАЛАТОВ ЛИТИЯ

© 2020 г. Е. Н. Зорина-Тихонова¹, Д. С. Ямбулатов¹, М. А. Кискин¹, Е. С. Бажина¹,
С. А. Николаевский¹*, Н. В. Гоголева¹, И. А. Луценко¹, А. А. Сидоров¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: sanikol@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 29.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры соединений $[\text{Li}_{10}(\text{Piv})_{10}(\text{MeCN})_2]_n$ (I) и $[\text{Li}_6(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]_n$ (II). По данным РСА (CIF files CCDC № 1957855 (I); 1955569 (II)), соединения I и II представляют собой 1D-полимеры, образованные дека- и гексаядерными фрагментами соответственно, в составе которых атомы лития связаны между собой μ_3 - и μ_4 -мостиковыми пивалат-анионами.

Ключевые слова: литий, триметилацетат, карбоксилатные комплексы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X20020103

Неорганические, металлоорганические и координационные соединения лития занимают важную нишу в современной химии и науках о материалах. Они являются ценными исходными соединениями для синтеза более сложных молекул, ключевыми интермедиатами различных процессов, а также компонентами функциональных материалов, используемых в различных областях техники. Карбоксилаты лития используются для синтеза гетерометаллических комплексов, в которых они связаны мостиковыми карбоксилатными группами с атомами 3d-металлов и между собой [1–7]. При этом вариация дополнительных лигандов позволяет получать как олиго- и полимерные, так и полимерные гетерометаллические комплексы, включая металлоорганические каркасы, обладающие нетривиальными окислительно-восстановительными [8], магнитными [9, 10], сорбционными свойствами [11, 12], и выступающие в качестве предшественников сложных оксидов, используемых при производстве анодных материалов [13–15] и аккумуляторных батарей высокой емкости [16–18]. Образование внутримолекулярных ионных связей Li–O позволяет получать гетерометаллические соединения, которые в отличие от гомометаллических комплексов устойчивы к действию избытка хелатирующих лигандов [19, 20].

Наличие легкодоступных исходных соединений является ключевым моментом как в фундаментальных исследованиях, направленных на синтез более сложных молекул, так и при получении материалов, обладающих ценными функци-

ональными свойствами. Парадоксальным явлением можно считать тот факт, что строение и свойства некоторых ценных исходных соединений, повседневно используемых в химическом синтезе на протяжении нескольких десятилетий, не привлекают внимания научной общественности и поэтому остаются неизвестными. В качестве примеров, иллюстрирующих обоснованность данного утверждения, уместно привести два случая из химии редокс-активных комплексов. Данные о строении кристаллических фаз натриевых солей лигандов ряда *buc*(N-ариламино)аценафтена (**Ar-bian**) и препаративные методики их синтеза были опубликованы лишь в 2003 г. [21]. К моменту публикации этих данных натриевые соли **Ar-bian** являлись часто используемыми исходными реагентами уже более 13 лет. О кристаллической структуре и особенностях магнитного поведения семихинолятов натрия и калия, а также катехолата натрия, имеющих гораздо более длинную историю использования в лабораторной практике, было сообщено лишь в 2018 г. [22].

В настоящей работе мы публикуем методику синтеза и результаты исследования строения пивалата лития, являющегося ценным исходным реагентом при получении гетерометаллических карбоксилатных архитектур, обладающих широким структурным разнообразием и нетривиальными физико-химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции по синтезу пивалата лития проводили на воздухе с использованием коммерчески доступных $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, пивалиновой кислоты, гексана, ацетонитрила и ТГФ.

ИК-спектры соединений регистрировали в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре PerkinElmer Spectrum 65, оснащенный приставкой Quest ATR Accessory (Specac), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе EuroEA-3000 (EuroVektor).

Синтез Li(Piv). Навеску $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5.5 г, 0.13 моль) растворяли в 20 мл дистиллированной воды при кипячении. К полученному раствору добавляли эквимолярное количество кристаллической пивалиновой кислоты, перемешивали и нагревали при 140°C до полного испарения воды. Полученный продукт охлаждали до комнатной температуры, промывали гексаном и сушили до постоянной массы на воздухе. Выход 12.4 г (88% в расчете на $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Найдено, %:	C 55.29;	H 8.44.
Для $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Li}$		
вычислено, %:	C 55.57;	H 8.39.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 2963 ср, 2933 сл, 2903 сл, 2874 сл, 1675 ср, 1578 с, 1558 о. с, 1538 о. с, 1477 о. с, 1462 ср, 1423 о. с, 1407 о. с, 1377 с, 1359 о. с, 1224 с, 1032 о. сл, 938 о. сл, 895 ср, 806 ср, 795 ср, 597 с, 547 с, 435 о. с, 428 о. с, 415 о. с.

Пригодные для PCA монокристаллы $[\text{Li}_{10}(\text{Piv})_{10}(\text{MeCN})_2]_n$ (I) вырастили в результате перекристаллизации продукта Li(Piv) из смеси ТГФ–ацетонитрил при комнатной температуре.

Найдено, %:	C 56.10;	H 8.51;	N 2.73.
Для $\text{C}_{54}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_{20}\text{Li}_{10}$			
вычислено, %:	C 55.78;	H 8.32;	N 2.41.

Пригодные для PCA монокристаллы $[\text{Li}_6(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]_n$ (II) вырастили в результате перекристаллизации продукта Li(Piv) из ацетонитрила в сольвотермальных условиях.

Найдено, %:	C 56.14;	H 8.23;	N 3.87.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Li}_6$			
вычислено, %:	C 55.90;	H 8.28;	N 3.83.

ИК-спектр (НПВО; ν , см^{-1}): 2961 сл, 2931 о. сл, 2905 о. сл, 2872 о. сл, 1675 сл, 1578 ср, 1557 с, 1538 с, 1478 с, 1462 сл, 1422 ср, 1408 ср, 1377 ср, 1360 с, 1224 ср, 1031 о. сл, 939 о. сл, 895 сл, 805 ср, 795 ср, 598 ср, 550 ср, 450 с, 435 с, 419 о. с.

РСА монокристаллов комплексов I и II выполнен на дифрактометре Bruker SMART Apex II (CCD-детектор, MoK_α , $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [23]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [24]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-97 [25].

Кристаллографические параметры комплексов I и II приведены в табл. 1. Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1957855 (I); 1955569 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пивалат лития получается в результате реакции нейтрализации, протекающей между раствором гидроксида лития и триметилуксусной кислотой. Использование воды как растворителя для LiOH позволяет осуществлять равномерный нагрев реакционной смеси. Поддерживание температуры 140°C препятствует удалению триметилуксусной кислоты из реакционной смеси, но позволяет эффективно удалять излишки воды по завершению реакции. Пригодные для PCA монокристаллы соединения $[\text{Li}_{10}(\text{Piv})_{10}(\text{MeCN})_2]_n$ (I) выращены при комнатной температуре из смеси ТГФ–ацетонитрил. Кристаллизация из ацетонитрила в сольвотермальных условиях без доступа кислорода привела к выделению монокристаллов соединения $[\text{Li}_6(\text{Piv})_6(\text{MeCN})_2]_n$ (II).

Инфракрасный спектр соединения II содержит интенсивные характеристические полосы поглощения в интервалах частот $1578\text{--}1538$ и $1422\text{--}1408\text{ см}^{-1}$, относящиеся, соответственно, к антисимметричным $\nu_{as}(\text{COO})$ и симметричным $\nu_s(\text{COO})$ валентным колебаниям координированных карбоксильных групп мостиковых пивалат-анионов. Деформационные колебания $\delta(\text{OCO})$ наблюдаются в виде двух полос средней интенсивности при 805 и 795 см^{-1} . В спектре соединения II наблюдается также группа полос при 1478 , 1360 и 1224 см^{-1} , относящихся, соответственно, к колебаниям δ_{as} , δ_s и γ геминальных групп CH_3 .

По данным PCA, соединения I и II представляют собой 1D-координационные полимеры, образованные взаимосвязанными гекса- и декаядерными фрагментами соответственно. Соединение I содержит 10 неэквивалентных атомов лития (рис. 1). Шесть атомов образуют три трехядерных фрагмента схожего строения (Li(1),

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{54}H_{96}N_2O_{20}Li_{10}$	$C_{34}H_{60}N_2O_{12}Li_6$
M	1162.73	730.48
T , К	150	296(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a , Å	11.6781(8)	12.1867(9)
b , Å	21.9413(14)	12.2826(9)
c , Å	26.8663(17)	16.0698(11)
α , град	90	107.760(2)
β , град	93.051(1)	90.193(2)
γ , град	90	103.271(2)
V , Å ³	6874.3(8)	2222.6(3)
Z	4	2
ρ (выч.), г см ³	1.123	1.092
μ , мм ⁻¹	0.08	0.078
θ , град	2.2–28.3	2.26–26.37
T_{min}/T_{max}	0.673/0.746	0.6533/0.7461
Число измеренных рефлексов	82590	22818
Число независимых рефлексов	20985	9044
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	11189	4458
R_{int}	0.068	0.0978
Число уточняемых параметров	775	533
GOOF	1.00	1.03
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.071	0.0894
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.218	0.1895
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	–0.76/1.37	–0.204/0.243

Li(2), Li(5) и Li(4), Li(6), Li(10)), которые между собой связаны четырьмя пивалат-анионами, два из которых проявляют μ_4 -мостиковый тип координации, а два других – μ_3 -мостиковый. Для всех анионов один атом O координирован к одному атому Li одного из трехъядерных фрагментов, тогда как другой атом O координирован ко всем трем атомам лития второго трехъядерного фрагмента в случае μ_4 -мостиковых анионов и к двум атомам металла в случае μ_3 -анионов. Атомы Li(3), Li(7), Li(8) и Li(9) образуют тетраядерный фрагмент. Атомы Li(3) и Li(7) проявляют КЧ 5, тогда как остальные металлоцентры – КЧ 4. В случае атомов Li(8) и Li(9) одно координационное место занято атомом N координированных молекул ацетонитрила. В полимерной цепочке пара трехъядерных фрагментов чередуется с одним тетраядерным,

связываясь с ним тремя μ_4 -мостиковыми анионами пивалиновой кислоты (рис. 2). Основные длины связей составляют Li–O 1.837(7)–2.080(6) Å (для I), 1.856(4)–2.064(4) Å (для II), Li–N 2.090(7)–2.128(8) Å (для I), 2.041(4)–2.057(4) Å (для II), а межатомные расстояния Li...Li 2.665(9)–2.943(8) Å, 4.748(9)–4.924(9) Å (для I), 1.952(4)–2.856(5) Å, 4.4981(5) Å (для II).

Гексаядерные фрагменты соединения II содержат по три пары кристаллографически неэквивалентных атомов лития (рис. 3). В каждом из этих фрагментов четыре центральных атома лития (Li(1), Li(2) и Li(5), Li(6)) связаны шестью мостиковыми пивалат-анионами, четыре из которых проявляют μ_4 -мостиковый тип координации, связывая по четыре атома металла, а два других – μ_3 -мостиковые. Каждый анион первой пары μ_4 -

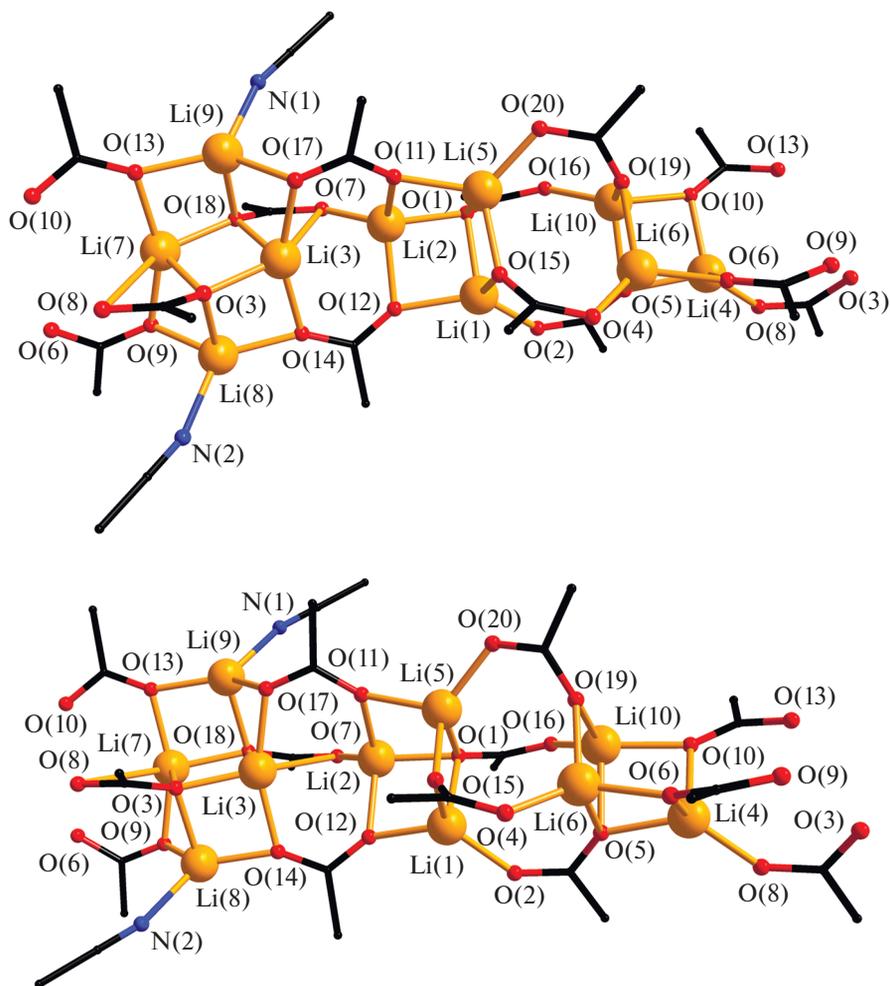


Рис. 1. Строение декаядерного фрагмента, образующего полимерную цепочку соединения I. Метильные группы пивалат-анионов и атомы водорода не показаны.

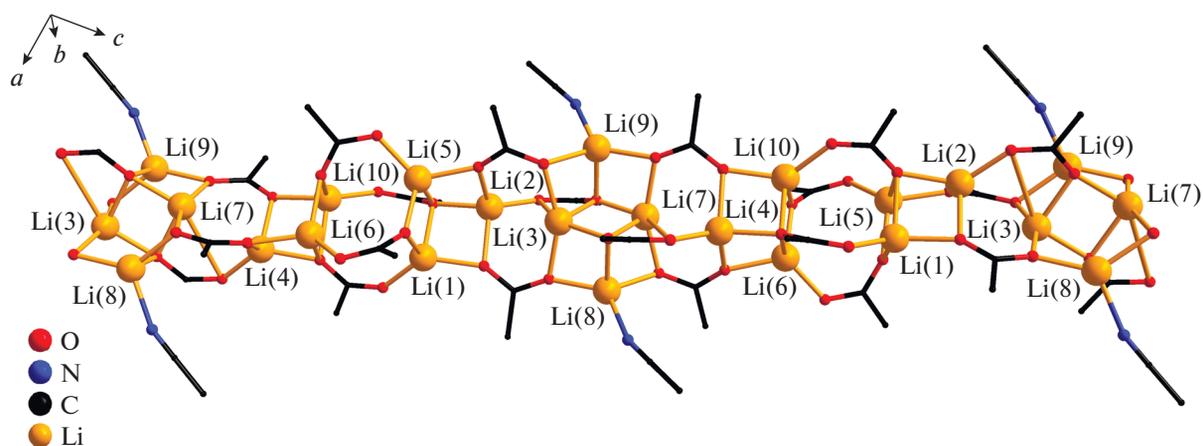


Рис. 2. Фрагмент полимерной цепи соединения I. Метильные группы пивалат-анионов и атомы водорода не показаны.

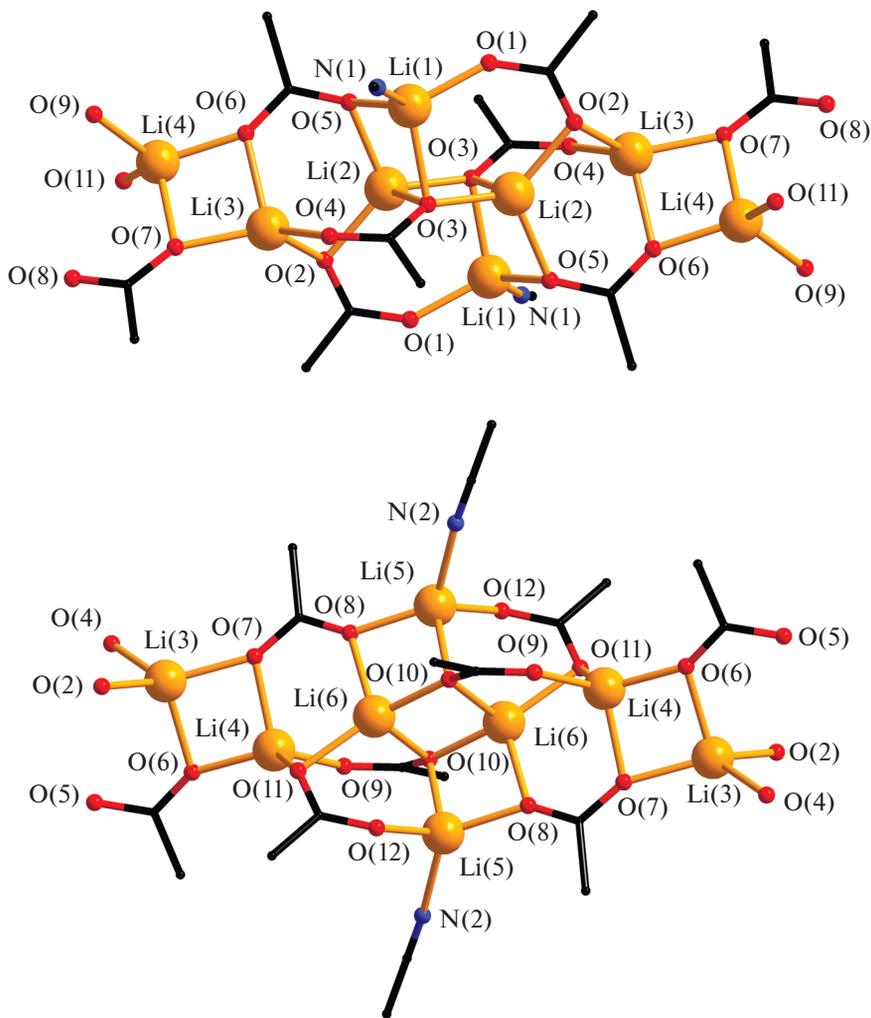


Рис. 3. Строение двух типов гексамерных фрагментов, образующих полимерную цепочку соединения II. Метильные группы пивалат-анионов и атомы водорода не показаны.

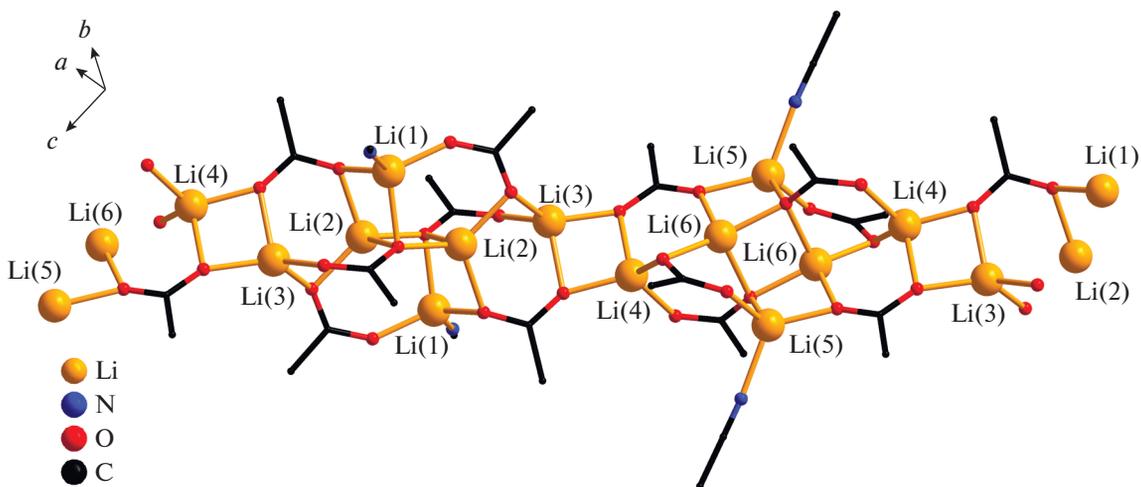


Рис. 4. Фрагмент полимерной цепочки соединения II. Метильные группы пивалат-анионов и атомы водорода не показаны.

мостиковых анионов кислоты связывает три центральных атома лития только за счет координации одного из атомов О карбоксильной группы, второй атом О карбоксильной группы участвует в связывании центральных атомов с периферийным атомом лития (Li(3) и Li(4)) внутри гексаядерного фрагмента. Каждый из двух μ_3 -мостиковых пивалат-анионов участвует в связывании двух центральных атомов лития с одним периферийным. Вторая пара μ_4 -мостиковых анионов кислоты связывает по два центральных атома лития, с двумя периферийными атомами металла, один из которых относится к соседнему гексаядерному фрагменту, осуществляя, таким образом, связывание отдельных фрагментов в полимерную цепь (рис. 4). Два из четырех центральных атомов лития (Li(1) и Li(5)) дополнительно координируют по одной молекуле ацетонитрила.

Интересно отметить, что структура обеих найденных нами модификаций пивалата лития существенно отличается от ранее охарактеризованного пивалата калия $[K(Piv)(HPiv)(MeCN)]_n$, содержащего в своем составе как пивалат-анионы, так и нейтральные молекулы триметилуксусной кислоты [26].

Таким образом, мы разработали надежную препаративную методику, позволяющую осуществлять синтез граммовых количеств пивалата лития, являющегося ценным исходным соединением при получении гетерометаллических карбоксилатных комплексов и металлоорганических координационных полимеров. Вариация условий кристаллизации полученного продукта позволила выделить и структурно охарактеризовать два координационных полимера состава $[Li_{10}(Piv)_{10}(MeCN)_2]_n$ и $[Li_6(Piv)_6(MeCN)_2]_n$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

РСА, ИК спектроскопия и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-04043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров А.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 10. С. 581 (Sidorov A.A.,

Kiskin M.A., Aleksandrov G.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2016. V. 42. P. 621).
<https://doi.org/10.1134/S1070328416100031>

2. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Ефимов Н.Н. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 4. С. 962.
3. Бажина Е.С., Александров Г.Г., Кискин М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 1. С. 249.
4. Zorina-Tikhonova E., Gogoleva N., Sidorov A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 1396.
5. Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Bogomyakov A.S. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 547.
6. Zauzolkova N.V., Nikiforova M.E., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2011. V. 60. № 2. P. 273.
7. Gogoleva N.V., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2014. № 12. P. 2741.
8. Ferey G., Millange F., Morcrette M. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. V. 46. P. 3259.
9. Aromi G., Bell A.R., Helliwell M. et al. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 3024.
10. Bazhina E.S., Aleksandrov G.G., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2017. V. 137. P. 246.
11. Sapianik A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 1599.
12. Sapianik A.A., Kiskin M.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 3676.
13. Dobrokhotova Zh., Emelina A., Sidorov A. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 132.
14. Burkhardt S.E., Bois J., Tarascon J.-M. et al. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 132.
15. Луценко И.А., Кискин М.А., Александров Г.Г. и др. // Изв. АН, Сер. хим. 2018. № 3. С. 449.
16. Bykov M., Emelina A., Kiskin M. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 16. P. 3628.
17. Dobrokhotova Zh.V., Sidorov A.A., Kiskin M.A. et al. // J. Solid. State Chem. 2010. V. 183. № 10. P. 2475.
18. Hong M., Choi H.C., Byon H.R. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 2234.
19. Cheprakova E.M., Verbitskiy E.V., Kiskin M.A. et al. // Polyhedron. 2015. V. 100. P. 89.
20. Sidorov A.A., Kiskin M.A., Aleksandrov G.G., Eremenko I.L. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 11. P. 2754.
21. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Chudakova V.A., Fukin G.K. // Angew. Chem., Int. Ed. 2003. V. 42. P. 3294.
22. Fokin S.V., Letyagin G.A., Romanenko G.V. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2018. V. 67. № 1. P. 61.
23. SMART (Control) and SAINT (Integration) Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
24. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scanning and Correction of Area Detector Data. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 2004.
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
26. Kiskin M.A., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. P. 734.