

УДК 547.022

СИНТЕЗ (ПЕРФТОРАЛКИЛ)ТРИГИДРОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ $\text{Li}[\text{R}_F\text{AlH}_3]$

А.А. Тютюнов^а, А.С. Перегудов^а, С.М. Игумнов^{а,б}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28

^бООО НПО "ПуМ-Инвест", 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

e-mail: tuytuynov@rambler.ru

Аннотация: Показано, что (перфторалкил)триметилсиланы взаимодействуют с LiAlH_4 в эфирных растворителях с образованием (перфторалкил)тригидроалюминатов лития $\text{Li}[\text{R}_F\text{AlH}_3]$, которые, в случае $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5$ и *n*- C_3F_7 , могут быть выделены в виде стабильных комплексов сольватированных эфирными растворителями, например $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$, $\text{Li}[\text{C}_3\text{F}_7\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$.

Ключевые слова: литийалюминий гидрид, (перфторалкил)триметилсиланы, (перфторалкил)тригидроалюминаты лития.

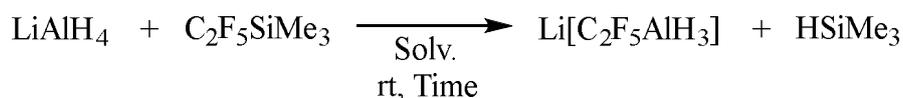
Ранее нами было показано, что взаимодействие NaBH_4 с CF_3SiMe_3 в растворе диглима не приводит к образованию $\text{Na}[\text{CF}_3\text{BH}_3]$, а основным продуктом реакции является $\text{HCF}_2\text{SiMe}_3$ [1]. Действием NaBH_4 или BH_3 (полученный *in situ* реакцией $\text{NaBH}_4 + \text{ClSiMe}_3$) в растворе диглима на $\text{CF}_3\text{B}(\text{OMe})_2$ или $\text{K}[\text{CF}_3\text{B}(\text{OMe})_3]$ получить (трифторметил)боргидриды нам также не удалось. Образующиеся в этих реакциях продукты оказались не устойчивыми и при выделении разлагались, причем в ряде случаев с сильными взрывами. Опубликованная недавно работа по синтезу (перфторалкил)боргидридов косвенно подтверждает наши результаты, причем в ней показано, что более стабильные (пентафторэтил)боргидриды калия и цезия, полученные в чистом виде, взрываются при трении [2].

Естественный вопрос, возникший в ходе изучения реакции R_FSiMe_3 с NaBH_4 , как аналогичная реакция будет осуществляться с LiAlH_4 ? Мы показали, что реакция R_FSiMe_3 с LiAlH_4 в эфирных растворителях приводит к образованию $\text{Li}[\text{R}_F\text{AlH}_3]$ и HSiMe_3 [3]. В настоящей работе представлены результаты этих исследований.

Оказалось, что после добавления CF_3SiMe_3 (1,1 экв.) к раствору LiAlH_4 (1 экв.) в диглиме при комнатной температуре через несколько минут наблюдается сильная экзотермическая реакция. В случае проведения данной реакции и контролировании температуры реакционной смеси около 20°C в течение 5,5 часов анализ смеси методом ЯМР ^1H показал, что в ходе реакции образуется HSiMe_3 (ЯМР ^1H , δ : 0,56 (д, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 5$ Гц, SiMe_3), 4,44 (дес, 1H, HSi); ЯМР $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ δ : -16 с) при этом конверсия CF_3SiMe_3 составляет 58% (через 24 ч конверсия CF_3SiMe_3 79%). В спектре ЯМР ^{19}F реакционной смеси наблюдается уширенный сигнал с максимумом при -175 м.д., указывающий на образование алюминийфторидных комплексов [4] (например, в $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Me}_2\text{AlF}_2]$ и $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{AlF}_3] \cdot \text{THF}$ химические сдвиги атомов фтора -154 [5] и -169 м.д. [6] соответственно), а также остаточный синглетный сигнал непрореагировавшего CF_3SiMe_3 с $\delta = -67$ м.д. Это согласуется со спектром ЯМР $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, в котором присутствует соответствующий CF_3SiMe_3 сигнал с $\delta = 5$ (кв, $^2J_{\text{SiF}} = 37$ Гц, CF_3Si). Учитывая, что в спектре ЯМР ^1H реакционной смеси присутствуют несколько уширенных сильнополюсных сигналов (δ : -0,7 и -0,75 м.д.) можно предположить, что в реакции, помимо HSiMe_3 , образуются литий алюминийгидрофторидные комплексы. В спектрах ЯМР ^7Li и ^{27}Al характеристических сигналов не наблюдается. Проведение данной реакции в растворе THF дает похожий результат. Конверсия CF_3SiMe_3 в HSiMe_3 составляет: 8 часов – 36%; 32 часа – 55% и 56 часов – 63% и также образуются литий алюминийгидрофторидные комплексы с аналогичными спектральными характеристиками. После удаления в вакууме ТГФ вместе с летучими компонентами смеси (HSiMe_3 и непрореагировавшего CF_3SiMe_3) остается твердый белый порошок, который активно реагирует с водой и метанолом. Масса остатка, а также низкое содержание фтора (5%), установленное с помощью элементного анализа, позволяет сделать предположение, что этот продукт $\text{Li}[\text{AlFH}_3]$, который содержит непрореагировавший LiAlH_4 и сольватный ТГФ, вероятно, получившийся в результате разложения первоначально образующегося $\text{Li}[\text{CF}_3\text{AlH}_3]$. Очистка и идентификация, образующихся в ходе данной реакции литий алюминийгидрофторидных комплексов, не осуществлялась.

В противоположность этому $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ взаимодействует с LiAlH_4 в растворе диглима практически без разогрева. По данным ЯМР ^1H и $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ в результате реакции образуется HSiMe_3 , а в спектре ЯМР ^{19}F помимо сигналов исходного $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ (δ : -132 (с, 2F, CF_2), -82 (с, 3F, CF_3); ЯМР $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ δ : 7,8 (т, $^2J_{\text{SiF}} = 27$ Гц, CF_2Si)) наблюдаются сигналы продукта реакции, содержащего C_2F_5 -группу (δ : -126 (уш.с, 2F, CF_2Al), -84 (с, 3F, CF_3)), являющегося, как мы предположили, *ate* комплексом $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3]$, что согласуется с данными ЯМР ^{27}Al , в спектре которого присутствует сигнал с $\delta = 116$ (уш.д, CF_2Al). Однако, судя по спектрам

ЯМР¹H, ¹⁹F, ²⁷Al и ²⁹Si оказалось, что C₂F₅SiMe₃ (1,1 экв.) реагирует с LiAlH₄ (1 экв.) в диглиме при температуре ~20°C в течение нескольких суток с неполной конверсией равной ~70%. Указанное обстоятельство существенно затрудняет выделение комплекса Li[C₂F₅AlH₃] в чистом виде, из-за присутствия в растворе непрореагировавшего LiAlH₄. Это подтверждает спектр ЯМР²⁷Al с δ = 102 м.д., уш.с (мультиплетность сигнала, который должен представлять собой квинтет, не наблюдается, вероятно, вследствие влияния растворителя [7-8]). Поэтому нами было исследовано влияние природы растворителя, соотношения реагентов и времени проведения реакции на степень конверсии исходных соединений (см. Таблицу).



№ опыта	Растворитель	Конверсия C ₂ F ₅ SiMe ₃ *, % (Время, ч)		
1	Diglyme	34 (6)	69 (28)	74 (72)
2	DME	36 (8)	56 (32)	61 (72)
3	DME C ₂ F ₅ SiMe ₃ (3 eq.)	65 (7)	81 (31)	91 (100)
4	DME C ₂ F ₅ SiMe ₃ (5 eq.)	-	-	94 (90)
5	THF	47 (7,5)	-	66 (79)
6	Et ₂ O	17 (7)	-	24 (79)
7	1,4-Dioxane	0 (6)	0 (30)	-
8	HMDSO	-	0 (24)	-
9	NEt ₃	-	0 (24)	-
10	TMEDA	-	0 (24)	-

*Степень конверсии C₂F₅SiMe₃ определялась по совокупности данных спектров ЯМР ¹H (соотношение сигналов с δ = 0,80 (C₂F₅SiMe₃) и 0,57 (HSiMe₃)) и ЯМР ¹⁹F (соотношение сигналов с δ = -126 (LiC₂F₅AlH₃) и -132 (C₂F₅SiMe₃)), а также по спектру ЯМР ²⁷Al фиксировалось количество непрореагировавшего LiAlH₄ (соотношение сигналов с δ = 116 (LiC₂F₅AlH₃) и 102 (LiAlH₄)).

Из приведенных данных видно, что реакция одинаково хорошо осуществляется в сильно сольватирующих донорных эфирных растворителях диглиме, моноглиме и THF (опыты 1-5). Между тем в диэтиловом эфире наблюдается существенно меньшая конверсия (пентафторэтил)триметилсилана за аналогичное время (опыт 6). В свою очередь в 1,4-диоксане C₂F₅SiMe₃ с LiAlH₄ не реагирует, вероятно, в следствии очень низкой растворимости LiAlH₄ (растворимость LiAlH₄ в 1,4-диоксане при 25°C 0,1 г в 100 г [9]).

Реакции не наблюдается и при использовании в качестве растворителей гексаметилдисулфидоксана, триэтиламина и TMEDA должно быть по аналогичной причине (Таблица 1, опыты 8-10). С точки зрения удобства выделения комплекса $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3]$ наиболее подходят сравнительно низко кипящие растворители: THF и моноглим. Так, мы показали, что при проведении реакции в моноглиме, для того чтобы достичь практически полной конверсии LiAlH_4 , необходим большой (3-5 экв.) избыток $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ и увеличение продолжительности времени реакции до 5 суток (опыты 3-4). Дальнейшее увеличение времени реакции до 9 суток приводит к накоплению побочно образующихся фторсодержащих примесей, содержание которых в выделенном продукте повышается с ~2% (если реакцию проводить 5 суток) до 12% (за время реакции 9 суток). В результате осуществления реакции в оптимальных условиях, последующего удаления летучих компонентов смеси в вакууме и толуольной очистки продукта, был получен сольватированный комплекс $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$, а также аналогично получен комплекс $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{THF}$.

Следует отметить, что провести данную реакцию с небольшим избытком (пентафторэтил)триметилсилана до полной конверсии LiAlH_4 , сдвигая равновесие в сторону образования продуктов путем отгонки легкокипящего HSiMe_3 (Т.кип. 7°C), нам не удалось. Реакция практически останавливается на 70-80% конверсии и только при использовании большого избытка $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ (>3 экв.) удается добиться высокой степени конверсии LiAlH_4 .

Эфирные растворители (Et_2O , THF) можно практически полностью удалить из их комплексов с LiAlH_4 нагреванием в динамическом вакууме ~0,5 Торр при температуре 60-70°C [9-10]. Однако попытка удаления растворителя из $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$, нагреванием его в динамическом вакууме <0,5 Торр при температуре 55-60°C, приводит к разложению этого комплексного гидрида с сильным взрывом (температура разложения LiAlH_4 >100-150°C [9-10]).

Синтезированный таким образом $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$ представляет собой бесцветную жидкость, имеющую следующие спектральные характеристики. Сигнал гидридных протонов в спектре ЯМР ^1H проявляется в виде широкого синглета с $\delta = 3,5$ м.д. (в комплексе с THF сигнал более острый с $\delta = 3,2$ м.д.), что достаточно близко значению химического сдвига протонов в LiAlH_4 ($\delta = 2,9$ м.д., раствор в DME) [11]. В спектре ЯМР ^{19}F наблюдаются две пары сигналов соответствующих C_2F_5 -группе (δ : -126 (уш.с, 2F, CF_2Al), -83,8 (с, 3F, CF_3) и δ : -128 (уш.с, 2F, CF_2Al), -84 (с, 3F, CF_3), с соотношением 2,5:1. Соответственно, в спектре ЯМР ^{13}C присутствуют два сигнала CF_3 -групп, проявляющихся в виде кватретонов триплетов на ~123 м.д. ($^1J_{\text{CF}} = 283$ Гц, $^2J_{\text{CF}} = 30$ Гц) и сильно уширенный

триплет на 132 м.д., соответствующий CF_2 -группе, связанной с атомом алюминия. В спектрах ЯМР ^7Li и ^{27}Al присутствуют синглет -0,7 м.д. и сильно уширенный синглет 117 м.д. соответственно. В случае регистрации спектров ЯМР ^{19}F и ^{27}Al в разбавленном растворе в моноглиме вид спектров становится похожим на спектры реакционной смеси. А именно, во фторном спектре наблюдается практически только одна C_2F_5 -группа с химическими сдвигами (δ : -126 (уш.с, 2F, CF_2Al), -84,3 (с, 3F, CF_3)) (содержание второй пары сигналов от C_2F_5 -группы уменьшается с 25% до 6%), а в спектре ЯМР ^{27}Al – сильно уширенный кватер на 117 м.д. ($^1J_{\text{AlH}} = \sim 170$ Гц) (для сравнения КССВ ^{27}Al - ^1H в анионе AlH_4^- 170-175 Гц [10]).

При хранении в запаянной ампуле в течение нескольких недель жидкий комплекс $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$ превращается в кристаллически подобный продукт, однако на самом деле он становится гелеобразным. КР спектры жидкого комплекса и образовавшегося спустя 2 недели гелеобразного вещества идентичны, что говорит о том, что изменение агрегатного состояния происходит не в результате разложения комплекса. При замораживании жидкого комплекса в холодильнике ($\sim -25^\circ\text{C}$) он превращается в белое на вид кристаллическое вещество, которое может храниться длительное время без видимого разложения.

В присутствии хелатирующих аминов, таких как TMEDA или DABCO, в эфирных растворителях $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3]$ разлагается, поэтому нам не удалось получить комплексов типа LiAlH_4 -TMEN [11] (TMEN = TMEDA), хотя триэтиламин в этих условиях с $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3]$ не реагирует.

(*n*-Гептафторпропил)триметилсилан взаимодействует с LiAlH_4 аналогичным образом. В тоже время, при осуществлении реакции $^{13}\text{C}_3\text{F}_7\text{SiMe}_3$ с LiAlH_4 , в оптимальных условиях (DME, 5 экв. силана, 5 сут.), наблюдается заметное снижение выхода $\text{Li}[^{13}\text{C}_3\text{F}_7\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$ до 77% и увеличение количества побочных фторсодержащих продуктов до 7-12%. Полученный *n*-гептафторпропильный комплекс – $\text{Li}[^{13}\text{C}_3\text{F}_7\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$ является также жидким со спектральными характеристиками аналогичными комплексу с C_2F_5 -группой.

При дальнейшем увеличении длины перфторалкильного радикала начинают доминировать реакции, приводящие к побочным фторсодержащим продуктам. Так, при взаимодействии $^{13}\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SiMe}_3$ с LiAlH_4 в ТГФ в течение 2 сут. наблюдается, судя по спектрам ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{27}Al , образование соответствующего (*n*-перфторгексил)тригидроалюминатного комплекса с выходом $\sim 30\%$. Однако в ходе дальнейшего проведения реакции в реакционной смеси начинают появляться значительные количества побочных продуктов, что делает невозможным выделение комплекса $\text{Li}[^{13}\text{C}_6\text{F}_{13}\text{AlH}_3] \cdot 2\text{THF}$ в чистом виде.

Подобные изменения в реакционной способности (перфторалкил)триметилсиланов, связанные с длиной перфторалкильного радикала, наблюдались и ранее. Так, известно, что CF_3SiMe_3 и $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ практически количественно перфторалкилируют $\text{B}(\text{OMe})_3$ в присутствии KF в растворе ТГФ или диглима с образованием соответствующих боратных солей. В тоже время $^{13}\text{C}_3\text{F}_7\text{SiMe}_3$ взаимодействует с $\text{B}(\text{OMe})_3$ в аналогичных условиях с образованием $\text{K}[^{13}\text{C}_3\text{F}_7\text{B}(\text{OMe})_3]$ с очень низким выходом [12].

Из литературы известно, что $\text{Na}[\text{EtAlH}_3]$ в растворе не стабилен и находится в равновесной смеси с продуктами диспропорционирования – NaAlH_4 и $\text{Na}[\text{Et}_2\text{AlH}_2]$, что установлено по спектру ЯМР²⁷Al, в котором присутствуют три сигнала, соответствующие этим соединениям [13]. В отличие от этильного аналога $\text{Na}[\text{}^i\text{BuAlH}_3]$ стабилен и может быть получен реакцией NaAlH_4 с NaAl^iBu_4 или Al^iBu_3 [13]. Описаны и другие примеры алкил- и арилтригидроалюминатов лития, стабильность которых определяется стерическим объемом алифатического или ароматического заместителя при атоме алюминия, например $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CAIH}_3]$ и $\text{Li}[(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{CAIH}_3]$ [14], а также $\text{Li}[(2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{AlH}_3]$ и $\text{Li}[(2,4,6\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_2)\text{AlH}_3]$ [15].

В ходе данной работы нами установлено, что $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3]$ и $\text{Li}[^{13}\text{C}_3\text{F}_7\text{AlH}_3]$, сольватированные DME или ТГФ, являются достаточно стабильными соединениями и могут быть получены в чистом виде из соответствующих (перфторалкил)триметилсиланов и LiAlH_4 с хорошими выходами. В этой реакции R_FSiMe_3 реагируют с LiAlH_4 подобно алифатическим производным щелочных, щелочноземельных металлов, Zn, Cd, В и Al [9]. Однако выделить в чистом виде (перфторалкил)тригидроалюминаты лития с $\text{CF}_3\text{-}$ и $^{13}\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-}$ группами нам не удалось, вероятно, вследствие их нестабильности в условиях синтеза. Интересно отметить, что недавно одновременно было опубликовано две работы, посвященные синтезу тетракис(пентафторэтил)алюминатного аниона – $[\text{Al}(\text{C}_2\text{F}_5)_4]^-$ [16, 17], который, по мнению авторов, является первым охарактеризованным перфторалкильным производным алюминия со связью $\text{R}_F\text{-Al}$. Причем один из методов синтеза $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Al}]$ – нестабильной в эфирном растворе или в твердом виде, сольватированной Et_2O соли – заключался в реакции $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiMe}$ или $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{SiH}$ с LiAlH_4 , которая приводила исключительно к тетракис-замещенному продукту и соответствующим гидросиланам [16]. В случае обнаруженной нами реакции $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ с LiAlH_4 образования поли- $\text{C}_2\text{F}_5\text{-}$ замещенных алюминатов не наблюдается.

Таким образом, впервые продемонстрирована принципиальная возможность синтеза стабильных перфторалкильных производных алюминия путем замены заместителя в координационной сфере тетраэдрического аниона алюминия на перфторалкильную группу,

что открывает перспективу дальнейшего изучения свойств этого, пока еще экзотического, класса соединений. Несмотря на то что, первая, наиболее естественная мысль использовать $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3] \cdot 2\text{DME}$ для синтеза (пентафторэтил)алкоксиалюминатов лития в полной мере нами не реализована, поскольку реакции со спиртами приводят к частичному замещению C_2F_5 -группы с образованием трудноразделимой смеси продуктов. Однако, возможно, при замене Li-катиона на стерически объемные органические катионы, например PNP или EtP_4H (как в работе [16]), удастся синтезировать анионы вида $[\text{C}_2\text{F}_5\text{Al}(\text{OR})_3]^-$.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР на ядрах ^1H ; ^{13}C ; ^{19}F ; ^{27}Al ; ^{29}Si и ^7Li записаны на спектрометрах «Bruker AM-300», «Bruker AVANCE-400», «Bruker AVANCE-500» и «Bruker AVANCE-600» с рабочими частотами по ^1H 300,13, 400,13, 500,13 и 600,22 МГц, соответственно. Частоты других ядер, в зависимости от используемого прибора, приведены в экспериментальной части ниже при описании спектров ЯМР соответствующих соединений. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H измерены относительно остаточного сигнала хлороформа в CDCl_3 (7,26 м.д.) и приведены в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C измерены относительно сигнала ядра ^{13}C CDCl_3 (77,0 м.д.) и приведены в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{19}F определены в м.д. относительно внешнего CFCl_3 . Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{27}Al определены в м.д. относительно внешнего $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{29}Si определены в м.д. относительно ТМС. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^7Li определены в м.д. относительно LiCl . Положительные значения ХС соответствуют сдвигу сигнала индикаторного ядра в слабое поле. Спектры комбинационного рассеяния записаны на спектрометре Jobin Yvon LabRam. Элементный анализ выполнен в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

Все опыты проводили в инертной атмосфере, применяя абсолютные растворители и стандартные приемы работы. Перед использованием коммерчески доступный LiAlH_4 очищали стандартным способом [9]: растворяли в Et_2O , не растворившийся серый остаток отстаивали, прозрачный раствор отделяли, упаривали в вакууме досуха или до концентрированного раствора, из которого гидрид высаживали добавлением толуола и отделяли фильтрованием, полученный белый порошок LiAlH_4 сушили при 60-65°C (<0,5 Торр). (Перфторалкил)триметилсиланы: CF_3SiMe_3 , $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$, $^n\text{C}_3\text{F}_7\text{SiMe}_3$ и $^n\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SiMe}_3$ получены нами разработанным ранее способом [18-19].

Для анализа реакционных смесей около 0,3 мл реакционного раствора запаивали в стеклянную ампулу (диаметром ~3 мм и длиной 110-130 мм). Затем ампулу помещали в

стандартную 5 мм ЯМР ампулу, добавляли в качестве внешнего стандарта CDCl_3 и реакционную смесь анализировали методом ЯМР.

Li[C₂F₅AlH₃]'2DME.

К 1 г (0,026 моль) LiAlH_4 в 50 мл DME прибавляют 25 г (0,13 моль) $\text{C}_2\text{F}_5\text{SiMe}_3$ и смесь перемешивают в течение нескольких часов до гомогенного раствора, после чего оставляют стоять при комнатной температуре в течение 5 суток, периодически перемешивая раствор. Далее летучие компоненты смеси отгоняют в вакууме <0,5 Торр в ловушку, получая белый твердый остаток, который при продолжительном высушивании в вакууме <0,5 Торр начинает превращаться в жидкость.

К остатку добавляют 20 мл толуола и смесь перемешивают до растворения и образования жидкой двухфазной смеси, из которой в вакууме <0,5 Торр отгоняют растворитель и жидкий остаток сушат несколько часов в вакууме <0,5 Торр. Получают в результате 7,8 г бесцветной жидкости (выход 90%).

Найдено %: С, 35,52; Н, 6,73. $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{AlF}_5\text{LiO}_4$. **Вычислено (%):** С, 35,73; Н, 6,90.

ЯМР ^1H (500,13 МГц) δ : 3,45-3,65 (уш.с, 3H, AlH_3), 3,95 (с, 12H, OCH_3), 4,14 (с, 8H, CH_2CH_2);

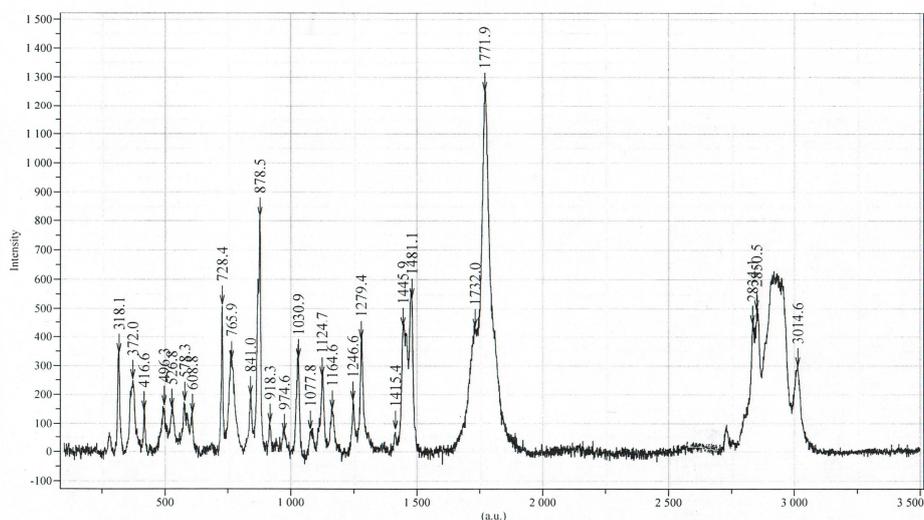
ЯМР ^{19}F (470,59 МГц) δ : две пары сигналов -128 (с, 2F, CF_2), -84 (с, 3F, CF_3) и -126 (уш.с, 2F, CF_2), -83,8 (с, 3F, CF_3) с соотношением 1:2,5;

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125,75 МГц) δ : 59 (с, CH_3O), 70 (с, CH_2O), 123 (кв.т., $^1J_{\text{CF}} = 283$ Гц, $^2J_{\text{CF}} = 30$ Гц, CF_3), 132 (уш.т., CF_2Al);

ЯМР ^{27}Al (104,26 МГц) δ : 117 (уш.с);

ЯМР ^7Li (155,5 МГц) δ : -0,66 (с).

Спектр комбинационного рассеяния $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{AlH}_3]'\text{2DME}$



Li^[n]C₃F₇AlH₃] · 2DME.

Получен аналогично Li[C₂F₅AlH₃] · 2DME. Бесцветная вязкая жидкость, при -25°C частично затвердевает.

Найдено %: С, 34,21; Н, 6,26. C₁₁H₂₃AlF₇LiO₄. **Вычислено (%):** С, 34,21; Н, 6,00.

ЯМР ¹H (500,13 МГц) δ: 3,45-3,65 (уш.с, 3H, AlH₃), 3,9 (с, 12H, OCH₃), 4,1 (с, 8H, CH₂CH₂);

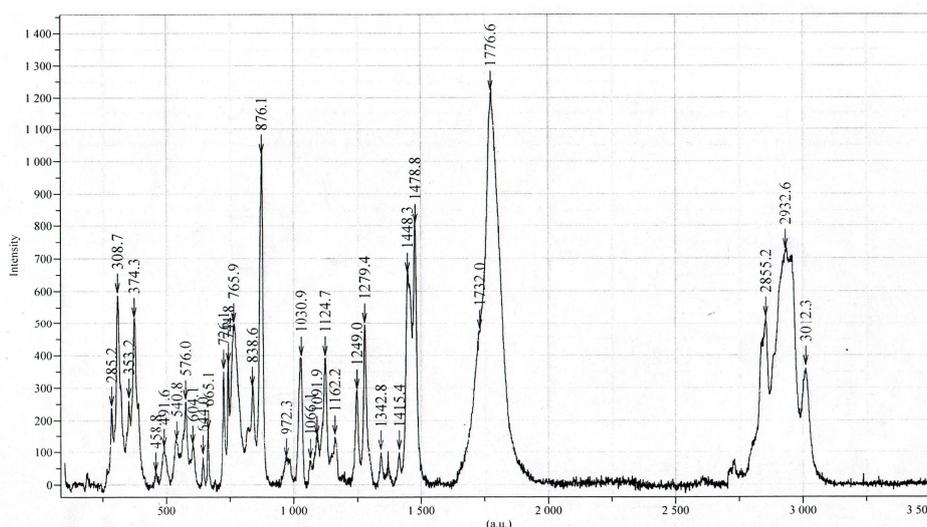
ЯМР ¹⁹F (282,4 МГц) δ: в области CF₂-групп две пары сигналов -128 (с, 2F, CF₂CF₂Al), -126,3 (с, 2F, CF₂CF₂Al) и -126,6 (с, 2F, CF₂CF₂Al), -126,1 (с, 2F, CF₂CF₂Al) с соотношением 1:4, -81,3 (с, 3F, CF₃);

ЯМР ¹³C{¹H} (125,75 МГц) δ: 59 (с, CH₃O), 70 (с, CH₂O), 112 (т.кв., ¹J_{CF} = 251 Гц, ²J_{CF} = 28 Гц, CF₂), 119 (кв.т., ¹J_{CF} = 288 Гц, ²J_{CF} = 38 Гц, CF₃), 135 (уш.т., CF₂Al);

ЯМР ²⁷Al (104,26 МГц) δ: -117 (уш.с);

ЯМР ⁷Li (155,5 МГц) δ: -0,64 (с).

Спектр комбинационного рассеяния Li^[n]C₃F₇AlH₃] · 2DME



Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Литература

1. А.А. Tyutyunov, V.E. Boyko, S.M. Igoumnov, Fluorine Notes, **2011**, 1(74).
2. P.T. Hennig, J.A.P. Sprenger, L.N. Schneider, N.V. Ignat'ev, M. Finze, Chem. Commun., **2019**, 55, 6110-6113.

3. Результаты исследований представлены на 57-м традиционном конкурсе научно-исследовательских работ ИНЭОС РАН, **2012**.
4. J. Pinkas, H.W. Roesky, *J. Fluor. Chem.*, **2003**, 122, 125-150.
5. H.W. Roesky, A. Stasch, H. Hatop, C. Rennekamp, D.H. Hamilton, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 171-173.
6. A.G. Avent, W.-Y. Chen, C. Eaborn, I.B. Gorrell, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Organometallics*, **1996**, 15, 4343-4345.
7. H. Noth, R. Rurlander, P. Wolfgardt, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, **1980**, 35, 31-41.
8. H. Noth, *Zeitschrift fur Naturforschung B*, **1980**, 35, 119-124.
9. E.C. Ashby, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1966**, 8, 283-335.
10. V.P. Tarasov, G.A. Kirakosyan, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 53, 2048-2081.
11. M.M. Andrianarison, A.G. Avent, M.C. Ellerby, I.B. Gorrell, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, D.R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 249-254.
12. N.Yu. Adonin, V.V. Bardin, H.-J. Frohn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 647-652.
13. V.V. Gavrilenko, M.I. Vinnikova, V.A. Antonovich, L.I. Zakharkin, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **1982**, 31, 2084-2087.
14. C. Eaborn, I.B. Gorrell, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, K. Tavakkoli, *Organometallics*, **1994**, 13, 4143-4144.
15. R.J. Wehmschulte, J.J. Ellison, K. Ruhlandt-Senge, P.P. Power, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 6300-6306.
16. N. Tiessen, B. Neumann, H.-G. Stammler, B. Hoge, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 13611-13614.
17. L.A. Bischoff, J. Riefer, R. Wirthensohn, T. Bischof, R. Bertermann, N.V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 13615-13620.
18. S.M. Igoumnov, V.K. Men'shikov, V.E. Boyko, A.A. Tyutyunov, S.R. Sterlin, *Fluorine Notes*, **2012**, 6(85).
19. V.E. Boyko, A.A. Tyutyunov, V.L. Don, S.M. Igoumnov, *Fluorine Notes*, **2013**, 6(91).