

УДК 548.73:541.49:661.846

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
КОМПЛЕКСА $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{bdc}) \cdot \text{CB}[6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
И СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ $[\text{dmf}@\text{CB}[6]] \cdot 3\text{HCOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Е.А. Коваленко¹, Д.Г. Самсоненко^{1,2}, Д.Ю. Наумов¹, В.П. Федин^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 14 апреля 2014 г.

Супрамолекулярный аддукт $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{bdc}) \cdot \text{CB}[6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и соединение включения $[\text{dmf}@\text{CB}[6]] \cdot 3\text{HCOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**) получены из смеси хлорида магния (для **1**) или сульфата магния (для **2**) и кукурбит[6]урилла (CB[6]) при добавлении карбоновых кислот (терефталевой H_2bdc в случае **1** и 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты в случае **2**) в воде. По данным РСА, гексааквакатион магния в **1** образует водородные связи с атомами кислорода поралов молекулы CB[6]. При замене терефталевой кислоты на 4,4'-бифенилдикарбоновую в схожих условиях синтеза не происходит образования супрамолекулярного аддукта, а образуется соединение включения DMF в макроциклический кавитанд. Соединения **1** и **2** охарактеризованы методом РСА, ИК спектроскопии и элементным анализом. Супрамолекулярный аддукт гексааквакатиона магния с кукурбит[6]урилом выделен в твердую фазу и структурно охарактеризован впервые.

Ключевые слова: магний, кукурбит[6]урил, рентгеноструктурный анализ, супрамолекулярная химия, кристаллическая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные в последние годы исследования показали, что органический макроциклический кавитанд кукурбит[6]урил ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$, CB[6]), построенный из шести соединенных метиленовыми мостиками гликольурильных фрагментов, способен благодаря наличию 12 поляризованных карбонильных групп образовывать комплексы с рядом оксофильных металлов, в том числе щелочных, щелочноземельных и редкоземельных, выступая в качестве полидентатного лиганда [1—7], а также образовывать водородные связи с моно- и полиядерными аквакомплексами переходных и постпереходных металлов [8, 9].

Комплексы магния с кукурбитуриллами изучены недостаточно, в литературе имеется только два примера структурно охарактеризованных комплексов магния с кукурбит[6]урилом [10, 11]. В настоящей работе сообщается о получении и структурном исследовании супрамолекулярного аддукта гексааквакатиона магния с CB[6]: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{bdc}) \cdot \text{CB}[6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**1**). Ввиду того, что ионы Mg^{2+} обладают высоким отношением заряда к радиусу и сильно гидратируются в водных растворах, такие комплексы должны быть достаточно неустойчивыми, поэтому изменение условий синтеза приводит к выделению в твердую фазу другого соединения, не содержащего магний: $[\text{dmf}@\text{CB}[6]] \cdot 3\text{HCOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**2**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и материалы. Исходные хлорид магния, оксид магния, терефталевую и 4,4'-бифенилдикарбоновую кислоты марки ЧДА использовали без дополнительной очистки. Кукурбит[6]урил синтезировали по известной методике [12]. Анализы на С, Н, N выполнены в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Euro EA 3000. ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Scimitar FTS 2000 в таблетках с KBr.

Синтез $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{bdc})\cdot\text{CB}[6]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (1). 0,013 г декагидрата кукурбит[6]урила (CB[6], $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,011 ммоль), 0,022 г $\text{MgCl}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,085 ммоль), 0,016 г терефталевой кислоты (H_2bdc , 0,096 ммоль), 3 мл H_2O и 50 мкл NEt_3 поместили в стеклянный флакон объемом 7 мл с завинчивающейся крышкой. Стеклянный флакон нагревали в следующем режиме: 1) нагрев от комнатной температуры до 110 °С в течение 5 ч; 2) выдерживание при 120 °С в течение 12 ч; 3) медленное охлаждение до комнатной температуры в течение 36 ч. Бесцветные кристаллы **1** ромбической формы были выделены после охлаждения. Выход 0,014 г (82 % в расчете на CB[6]).

Для $\text{C}_{44}\text{H}_{78}\text{MgN}_{24}\text{O}_{35}$ (**1** — H_2O) вычислено, %: С 34,6, Н 5,1, N 22,0. Найдено, %: С 34,5, Н 5,0, N 22,2.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3596 с, 3474 с, 3010 ср, 2934 ср, 1737 с, 1630 с, 1570 с, 1476 с, 1416 ср, 1379 с, 1327 с, 1297 с, 1284 с, 1258 с, 1236 с, 1191 с, 1148 с, 1014 сл, 965 с, 802 с, 760 с, 673 с, 629 ср, 566 сл, 511 ср, 456 ср.

Синтез $(\text{dmf}@\text{CB}[6])\cdot 3\text{HCOOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2). 0,016 г декагидрата кукурбит[6]урила (CB[6], $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,014 ммоль), 0,002 г MgO (0,050 ммоль), 0,010 г 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты ($\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$) (0,041 ммоль), 1,5 мл DMF и 1,5 мл H_2SO_4 поместили в стеклянный флакон объемом 7 мл с завинчивающейся крышкой. Стеклянный флакон нагревали в следующем режиме: 1) нагрев от комнатной температуры до 110 °С в течение 5 ч; 2) выдерживание при 110 °С в течение 12 ч; 3) медленное охлаждение до комнатной температуры в течение 36 ч. Полученный осадок отфильтровали. Бесцветные кристаллы **2** квадратной формы были выделены после упаривания получившегося раствора в течение двух месяцев. Выход 0,012 г (67 % в расчете на CB[6]).

Для $\text{C}_{42}\text{H}_{53}\text{N}_{25}\text{O}_{21}$ (**2** — $2\text{H}_2\text{O}$) вычислено, %: С 40,5, Н 4,3, N 28,1. Найдено, %: С 40,2, Н 4,4, N 28,0.

ИК спектр (ν , cm^{-1}): 3450 с, 3190 с, 2927 с, 1741 с, 1710 сл, 1473 с, 1417 с, 1374 с, 1327 с, 1235 с, 1188 с, 1126 с, 967 с, 798 с, 756 с, 673 с, 622 с, 581 с, 450 с.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные получены при 150 К на автоматических четырехкружных дифрактометрах Bruker Apex Duo (для **1**) и Bruker X8 Apex (для **2**), оснащенных двухкоординатными детекторами (сканирование по ϕ , $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в таблице. Учет поглощения проведен по расходимости эквивалентных отражений с использованием программы SADABS [13]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием комплекса программ SHELX-2013 (для **1**) и SHELX-97 (для **2**) [14]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Позиции атомов водорода молекул воды не локализованы. CIF-файлы, содержащие полную информацию по структурам **1** и **2**, были депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 997886, 969160; www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

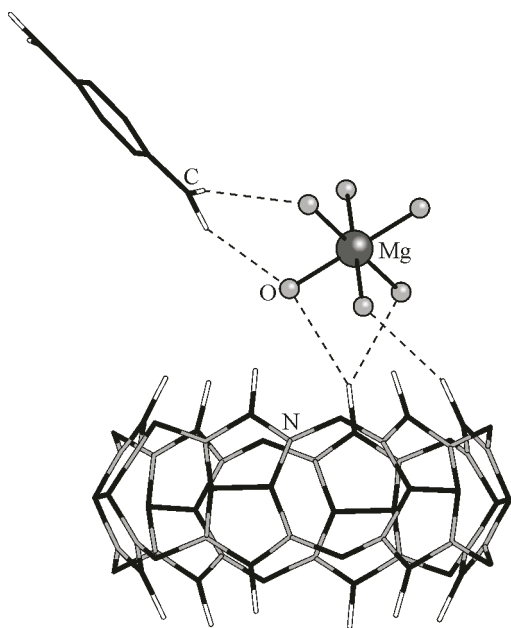
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы соединения **1** получены с высоким выходом (82 %) при нагревании смеси хлорида магния, кукурбит[6]урила, терефталевой кислоты (H_2bdc) и NEt_3 в воде при мольном соотношении $\text{MgCl}_2:\text{H}_2\text{bdc}:\text{CB}[6] = 8:9:1$.

Кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента для **1** и **2**

	1	2
Соединение		
Брутто-формула	$C_{44}H_{80}MgN_{24}O_{36}$	$C_{42}H_{57}N_{25}O_{23}$
Мол. масса	1545,63	1280,13
Температура, К	150(2)	150(2)
Излучение (λ , Å)	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пр. гр.	$C2/c$	$P2_1$
a, b, c , Å	27,0798(6), 18,5781(4), 13,7881(3)	12,4837(4), 16,3465(5), 13,3105(5)
β , град.	99,9921(7)	101,0710(10)
V , Å ³	6831,5(3)	2665,66(15)
Z	4	2
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,503	1,595
μ , мм ⁻¹	0,138	0,132
$F(000)$	3248	1336
Размер кристалла, мм	0,24×0,14×0,10	0,30×0,20×0,20
Область сканирования по θ , град.	1,34—27,51	2,40—28,39
Интервалы индексов отражений	$-35 \leq h \leq 27, -24 \leq k \leq 20,$ $-13 \leq l \leq 17$	$-15 \leq h \leq 15, -11 \leq k \leq 20,$ $-16 \leq l \leq 16$
Измерено / независ. отражений	22724 / 7841	16006 / 8145
R_{int}	0,0260	0,0114
Отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	6447	7742
GOOF	1,055	1,027
R -фактор [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0518, wR_2 = 0,1454$	$R_1 = 0,0565, wR_2 = 0,1651$
R -фактор (всех отражений)	$R_1 = 0,0631, wR_2 = 0,1538$	$R_1 = 0,0591, wR_2 = 0,1691$
Остаточная эл. плотность (max / min), e/Å ³	1,066 / -0,350	0,520 / -0,474

В структуре соединения **1** гексааквакатион магния находится в октаэдрическом окружении шести атомов кислорода аквалигандов ($Mg-O$, 2,08(9) Å) (рис. 1). Они находятся в хорошем



соответствии с известными для других гексааквакатионов магния, например, в соединениях $[Me_4N][Mg(H_2O)_6]Br_3$ [15] и $[Mg(H_2O)_6](12\text{-краун-4})Br_2 \cdot H_2O$ [16]. В литературе известно только два примера комплексов магния с кукурбитурилом, причем в них реализуется прямая координация атома металла к атомам кислорода карбонильных групп макроцикла: в соединении состава $[Mg(H_2O)_4CB[6]]Cl_2 \cdot 16H_2O$ [10] и в $[Mg(H_2O)_2(dmf@CB[6])(bdc)] \cdot DMF \cdot 4H_2O$ [11].

Кристаллическая упаковка в структуре **1** представлена на рис. 2. Чередующиеся молекулы кукурбит[6]урилы и аквакомплексы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ образуют цепи, построенные за счет водородных связей. Моноядерный аквакомплекс в **1** связан с двумя молекулами кукурбит[6]урилы за счет водородных связей между

Рис. 1. Строение $[Mg(H_2O)_6](bdc) \cdot CB[6]$ в соединении **1**

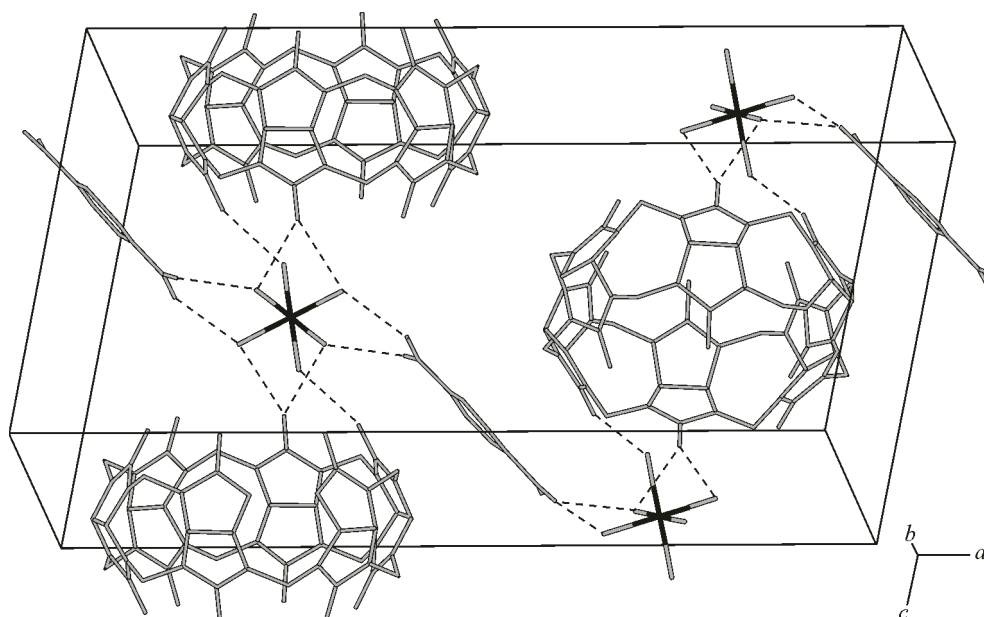


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки в структуре 1.

Молекулы кристаллизационной воды опущены для ясности. Водородные связи показаны штриховыми линиями

триа аквалигандами и двумя атомами кислорода карбонильных групп каждого портала СВ[6] (ср. расстояние $O \cdots O$ 2,8(3) Å). В кристалле цепи упаковываются таким образом, что напротив узкого места одной располагается широкое место другой. Пространство между цепями заполнено молекулами кристаллизационной воды и анионами терефталевой кислоты, участвующими в образовании развитой системы водородных связей: $HOH \cdots OH_2$ (ср. расстояние $O \cdots O$ 2,81(4) Å), $O_{CB[6]} \cdots HOH$ (ср. расстояние $O \cdots O$ 2,89(4) Å), $HOH \cdots OH_2(Mg)$ (расстояние $O \cdots O$ 3,227(14) Å), $O_{bdc} \cdots HOH(Mg)$ (ср. расстояние $O \cdots O$ 2,70(5) Å).

Ионы магния имеют самый маленький размер (0,72 Å для гексакоординированного Mg^{2+} [17]) среди других ионов, способных образовывать супрамолекулярные аддукты с кукурбитурилами. Хорошо известно, что ионы Mg^{2+} обладают высоким отношением заряда к радиусу и сильно гидратируются в водных растворах. Комплексы магния с кукурбитурилами должны быть достаточно неустойчивыми, поэтому изменение условий синтеза приводит к выделению в твердую фазу другого соединения, не содержащего магний. Так, при нагревании оксида магния и кукурбит[6]урилы (мольное соотношение $MgO:CB[6] = 4:1$) в воде в присутствии серной кислоты, DMF и бифенилдикарбоновой кислоты получены бесцветные кристаллы соединения включения $[dmf@CB[6]] \cdot 3HCOOH \cdot 4H_2O$ (2). Внутренняя полость кавитанда в 2 занята молекулой DMF (рис. 3). Молекула СВ[6] в структуре 2 претерпевает типичное для соединений включения такого типа эллипсоидное искажение (Δ_{CH} , наибольшая разница расстояний между противоположными атомами углерода СН-групп), которое составляет 0,73(2) Å. Аналогичные искажения молекулы СВ[6] наблюдались для комплексов Ca^{2+} (включение DMF [6], $\Delta_{CH} = 0,71$ и 1,13 Å), Sm^{3+} ($\Delta_{CH} = 0,71$ Å) и Gd^{3+} ($\Delta_{CH} = 0,68$ Å), при этом в последнем случае в полость СВ[6] включена молекула пиридина [8, 18, 19].

Таким образом, в данной работе описан супрамолекулярный аддукт гексааквакатиона магния с кукур-

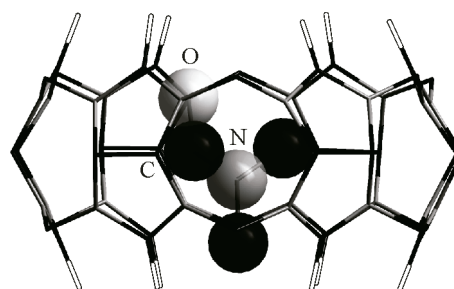


Рис. 3. Строение соединения включения $(dmf@CB[6]) \cdot 3HCOOH \cdot 4H_2O$ (2), молекула DMF показана шарами большего размера

бит[6]урилом, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot (\text{bdc}) \cdot \text{CB}[6] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Показано, что при изменении условий синтеза не происходит образования супрамолекулярного аддукта, а выпадают кристаллы соединения включения состава $[\text{dmf}@\text{CB}[6]] \cdot 3\text{HCOOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной научных школ и молодых кандидатов наук МК-2514.2014.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Freeman W.A.* // Acta Crystallogr. – 1984. – **B40**. – С. 382.
2. *Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П.* // Успехи химии. – 2002. – **71**, № 9. – С. 741.
3. *Gerasko O.A., Sokolov M.N., Fedin V.P.* // Pure Appl. Chem. – 2004. – **76**, N 9. – Р. 1633.
4. *Коваленко Е.А., Наумов Д.Ю., Федин В.П.* // Координац. химия. – 2011. – **37**. – С. 139.
5. *Коваленко Е.А., Наумов Д.Ю., Федин В.П. и др.* // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 3. – С. 165.
6. *Коваленко Е.А., Палаткина М.Ю., Самсоненко Д.Г. и др.* // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 6. – С. 395.
7. *Lü J., Lina J.-X., Cao M.-N. et al.* // Coord. Chem. Rev. – 2013. – **257**, N 7-8. – Р. 1334.
8. *Трипольская А.А., Майничева Е.А., Герасько О.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 588.
9. *Gerasko O.A., Mainicheva E.A., Naumov D.Yu. et al.* // Inorg. Chem. – 2005. – **44**. – Р. 4133.
10. *Danylyuk O., Fedin V.P.* // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**. – Р. 550.
11. *Коваленко Е.А., Самсоненко Д.Г., Наумов Д.Ю. и др.* // Изв. АН, Сер. хим. – 2014. – № 1. – С. 64.
12. *Day A., Arnold A.P., Blanch R.J. et al.* // J. Org. Chem. – 2001. – **66**. – Р. 8094.
13. *Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004.*
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – Р. 112.
15. *Gusev I.M., Skripkin M.Y., Spector K.K. et al.* // Zh. Obshch. Khim. – 2011. – **81**. – Р. 529.
16. *Chekhlov A.N.* // Koord. Khim. – 2007. – **33**. – Р. 578.
17. *Бацанов С.С.* // Журн. неорганич. химии. – 1991. – **31**, № 12. – С. 3015.
18. *Трипольская А.А., Майничева Е.А., Митькина Т.В. и др.* // Координац. химия. – 2005. – **31**, № 11. – С. 810.
19. *Самсоненко Д.Г., Соколов М.Н., Герасько О.А. и др.* // Изв. АН, Сер. хим. – 2003. – **10**. – С. 2020.