

УДК 548.3:546.562

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ  
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   
И  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(L\text{-pha})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

© 2011 М.П. Юткин<sup>1</sup>, М.С. Завахина<sup>1,2</sup>, Д.Г. Самсоненко<sup>1,2</sup>, В.П. Федин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>ГОУ ВПО Новосибирский государственный университет

Статья поступила 4 марта 2010 г.

Медленным упариванием водно-спиртового раствора нитрата меди, *L*-фенилаланина и 4,4'-бипиридила получено два металл-органических координационных полимера  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) и  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(L\text{-pha})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) (*L*-Pha = *L*-фенилаланин, bpy = 4,4'-бипиридил). Строение и состав полученных соединений установлены методом РСА. Каркас соединения **1** заряжен положительно и образует два типа пересекающихся каналов. Соединение **2** является гомохиральным металл-органическим координационным полимером, в структуре которого присутствуют анионы *L*-фенилаланина.

**Ключевые слова:** медь, кристаллическая структура, фенилаланин, 4,4'-бипиридил, координационные полимеры, хиральные комплексы, металл-органические каркасы.

#### ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — кристаллические соединения, состоящие из ионов металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами с образованием одно-, двух- или трехмерных структур [ 1—3 ]. Особый интерес представляют пористые, а также гомохиральные МОКП. Интерес к пористым МОКП обуславливается перспективами их широкого практического применения, прежде всего для хранения газов (водород, метан, ацетилен, диоксид углерода и др.) [ 4—10 ], разделения и тонкой очистки веществ [ 11—14 ], а также для катализа [ 15—17 ]. Интерес к гомохиральным [ 15, 18—23 ] пористым МОКП обусловлен, прежде всего, огромной потребностью в разработке новых высокоэффективных катализаторов или методов очистки с целью получения практически важных соединений с заданной хиральностью.

В настоящей работе мы сообщаем о получении и кристаллической структуре двух новых МОКП, полученных при взаимодействии в водном растворе нитрата меди(II) с 4,4'-бипиридилом и хиральной аминокислотой *L*-фенилаланином:  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) и  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(L\text{-pha})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , этиловый спирт, гидроксид натрия и оптически чистый *L*-фенилаланин были квалификации не ниже ХЧ и использовались без дополнительной очистки.

\* E-mail: cluster@niic.nsc.ru

**Синтез  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1).** К 7,5 мл водно-спиртового раствора (2:1), содержащего 0,074 г (0,5 ммоль) *L*-фенилаланина, 0,020 г (0,5 ммоль) гидроксида натрия и 0,078 г (0,5 ммоль) 4,4'-бипиридила, добавили 0,074 г (0,5 ммоль) трехводного нитрата меди. Выпавший осадок отфильтровали. Полученный раствор насыщенного синего цвета оставили на воздухе. В течение 48 ч образовались голубые игольчатые кристаллы **1**, пригодные для РСА.

**Синтез  $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})(\text{L-pha})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).** Из маточного раствора, полученного после отделения кристаллов **1**, через 7 суток получены темно-синие кристаллы **2**.

**Рентгеноструктурное исследование.** Дифракционные данные для **1** и **2** получены при 150 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex CCD, оборудованном двухкоординатным детектором. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полно-матричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-97 [24]. Учет поглощения проводили по расходимости эквивалентных отражений с использованием программы SADABS [25]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Для молекул кристаллизационной воды атомы водорода локализовать не удалось. При уточнении структуры **1** не удалось найти адекватную модель для неупорядоченных гостевых молекул и противоионов ( $\text{NO}_3^-$ ), располагающихся в полостях координационного каркаса, в связи с чем была применена процедура SQUEEZE с использованием программы PLATON [26], которая

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{CuN}_6\text{O}_{12,5}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$
Молярная масса, г/моль	743,27	771,68
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пр. группа	<i>R</i> ccn	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> , Å	7,3201(13)	9,9545(4)
<i>b</i> , Å	21,101(3)	12,5791(6)
<i>c</i> , Å	22,207(3)	24,7887(11)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3430,2(10)	3104,0(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,439	1,651
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,707	1,445
<i>F</i> (000)	1568	1584
Размер кристалла, мм	0,40 × 0,20 × 0,18	0,18 × 0,13 × 0,05
Диапазон по $\theta$ , град.	2,07—24,77	2,20—27,51
<i>hkl</i>	$-8 \leq h \leq 8, -24 \leq k \leq 24,$ $-26 \leq l \leq 18$	$-7 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16,$ $-31 \leq l \leq 32$
Число отражений	18965	23368
Независимых отражений	2945 ( $R_{\text{int}} = 0,0557$ )	7118 ( $R_{\text{int}} = 0,0487$ )
Отражений с $F > 4\sigma(F)$	1812	5566
$T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$	0,883 / 0,765	0,931 / 0,781
GOOF	0,982	0,989
<i>R</i> -факторы [ $F > 4\sigma(F)$ ]	$R_1 = 0,0585, wR_2 = 0,1597$	$R_1 = 0,0377, wR_2 = 0,0768$
<i>R</i> -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0856, wR_2 = 0,1706$	$R_1 = 0,0613, wR_2 = 0,0828$
Параметр абсолютной структуры	—	0,007(12)
Ост. электр. плотность (max / min), e/Å <sup>3</sup>	0,800 / -0,429	0,487 / -0,448

Значения основных длин связей и валентных углов в 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Cu(1)—O(1M)	2,478(3) × 2	N(1)—Cu(1)—O(1M)	90,42(6)	N(3) <sup>b</sup> —Cu(1)—N(3)	177,1(6)
Cu(1)—N(1)	2,043(4)	N(2) <sup>a</sup> —Cu(1)—O(1M)	89,58(6)	N(4) <sup>b</sup> —Cu(1)—O(1M)	84,0(3)
Cu(1)—N(2) <sup>a</sup>	2,019(4)	N(2) <sup>a</sup> —Cu(1)—N(1)	179,999(1)	N(4) <sup>r</sup> —Cu(1)—O(1M)	96,0(3)
Cu(1)—N(3)	2,041(12)	N(2) <sup>a</sup> —Cu(1)—N(3)	91,5(3)	N(4) <sup>b</sup> —Cu(1)—N(1)	91,8(3)
Cu(1)—N(4) <sup>b</sup>	2,030(13)	N(2) <sup>a</sup> —Cu(1)—N(4) <sup>b</sup>	88,2(3)	N(4) <sup>r</sup> —Cu(1)—N(1)	91,8(3)
		N(3) <sup>b</sup> —Cu(1)—O(1M)	85,4(3)	N(4) <sup>r</sup> —Cu(1)—N(3)	169,4(5)
		N(3)—Cu(1)—O(1M)	94,6(3)	N(4) <sup>b</sup> —Cu(1)—N(4) <sup>r</sup>	176,5(7)
		N(3)—Cu(1)—N(1)	88,5(3)		

Примечание. Позиции атомов получены следующими операциями симметрии: <sup>a</sup>  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; <sup>b</sup>  $-x, -y, -z+2$ ; <sup>c</sup>  $-x+1/2, -y+1/2, z$ ; <sup>r</sup>  $x+1/2, y+1/2, -z+2$ .

показала, что в доступном для гостевых молекул свободном объеме ( $1756,5 \text{ Å}^3$ , 51,2 %) содержится  $\sim 722$  электрона на элементарную ячейку, что примерно соответствует двум нитрат-анионам и 4,5 молекулам этанола на формульную единицу. Кристаллографические данные и характеристики дифракционного эксперимента приведены в табл. 1. Величины основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 768117, 768118), а также могут быть получены у авторов.

Значения основных длин связей и валентных углов в 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Cu(1)—N(11)	1,986(3)	N(11)—Cu(1)—N(1)	173,08(12)	O(12) <sup>a</sup> —Cu(2)—O(1M)	97,07(10)
Cu(1)—O(11)	1,983(2)	N(11)—Cu(1)—O(1N)	89,92(11)	O(12) <sup>a</sup> —Cu(2)—N(21)	94,30(10)
Cu(1)—O(22)	1,966(2)	N(11)—Cu(1)—O(6N)	83,70(12)	O(12) <sup>a</sup> —Cu(2)—O(21)	174,92(12)
Cu(1)—N(1)	1,998(3)	O(11)—Cu(1)—N(11)	83,66(10)	O(12) <sup>a</sup> —Cu(2)—N(2) <sup>b</sup>	88,06(10)
Cu(1)—O(1N)	2,504(3)	O(11)—Cu(1)—N(1)	91,76(10)	O(12) <sup>a</sup> —Cu(2)—O(2N) <sup>b</sup>	86,00(9)
Cu(1)—O(6N)	2,525(3)	O(11)—Cu(1)—O(1N)	100,82(9)	O(1M)—Cu(2)—O(2N) <sup>b</sup>	174,48(9)
Cu(2)—O(12) <sup>a</sup>	1,956(2)	O(11)—Cu(1)—O(6N)	88,71(12)	N(21)—Cu(2)—O(1M)	86,71(11)
Cu(2)—O(1M)	2,402(3)	O(22)—Cu(1)—N(11)	97,39(10)	N(21)—Cu(2)—N(2) <sup>b</sup>	174,95(12)
Cu(2)—N(21)	1,976(3)	O(22)—Cu(1)—O(11)	173,18(11)	N(21)—Cu(2)—O(2N) <sup>b</sup>	88,49(11)
Cu(2)—O(21)	1,969(2)	O(22)—Cu(1)—N(1)	87,77(10)	O(21)—Cu(2)—O(1M)	87,70(11)
Cu(2)—N(2) <sup>b</sup>	1,990(3)	O(22)—Cu(1)—O(1N)	85,94(9)	O(21)—Cu(2)—N(21)	84,18(10)
Cu(2)—O(2N) <sup>b</sup>	2,771(3)	O(22)—Cu(1)—O(6N)	84,71(11)	O(21)—Cu(2)—N(2) <sup>b</sup>	93,08(10)
		N(1)—Cu(1)—O(1N)	85,84(10)	O(21)—Cu(2)—O(2N) <sup>b</sup>	89,10(10)
		N(1)—Cu(1)—O(6N)	101,43(11)	N(2) <sup>b</sup> —Cu(2)—O(1M)	97,43(11)
		O(1N)—Cu(1)—O(6N)	167,90(12)	N(2) <sup>b</sup> —Cu(2)—O(2N) <sup>b</sup>	87,23(11)

Примечание. Позиции атомов получены следующими операциями симметрии: <sup>a</sup>  $x-1, y, z$ ; <sup>b</sup>  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; <sup>c</sup>  $-x, y+1/2, -z+1/2$ .

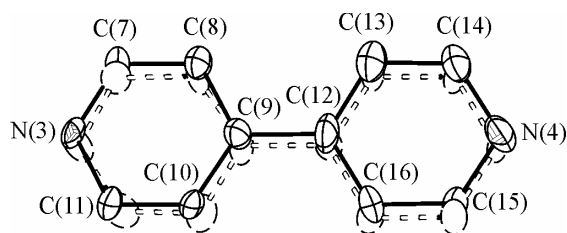
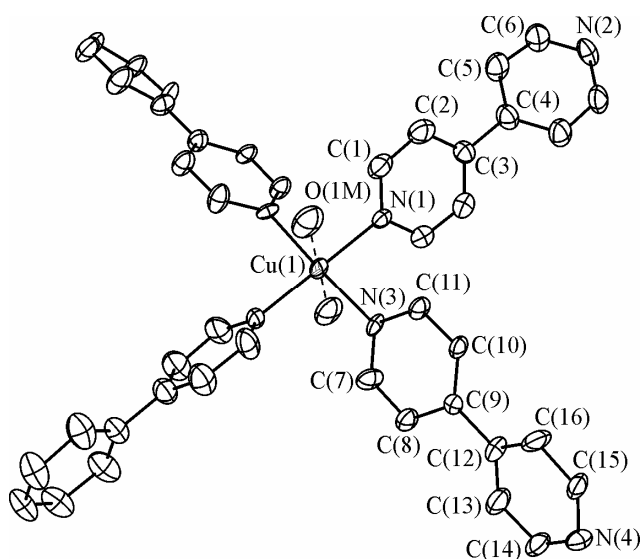


Рис. 1 (слева). Координационное окружение катиона меди в **1**. Эллипсоиды атомных смещений приведены для 50%-й вероятности. Показано только одно из возможных положений молекулы  $\text{bpy}_3$ . Атомы водорода опущены для ясности

Рис. 2 (справа). Две независимые ориентации молекулы  $\text{bpy}_3$  в **1** (ориентация I показана сплошными линиями, ориентация II — пунктиром). Атомы водорода не показаны

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение **1** кристаллизуется в центросимметричной пространственной группе  $Pcsc$ . Координационный полиэдр меди состоит из четырех атомов азота 4,4'-бипиридила и двух атомов кислорода молекул воды (рис. 1). Катион меди ( $\text{Cu}(1)$ ) располагается в кристаллографической позиции  $4c$  симметрией 2. Для  $\text{Cu}(1)$  в структуре **1** наблюдается характерное ян-теллеровское искажение координационного полиэдра. Длины связей  $\text{Cu}-\text{N}$  в экваториальном положении лежат в диапазоне 2,019(4)—2,043(4) Å, а длина связи  $\text{Cu}-\text{O}$  в аксиальном положении существенно удлинена и составляет 2,478(3) Å. В структуре можно выделить два кристаллографически независимых типа молекул 4,4'-бипиридила ( $\text{bpy}_1$  и  $\text{bpy}_3$ ), развернутых относительно друг друга примерно на  $90^\circ$ . Молекула  $\text{bpy}_3$  разупорядочена по двум положениям (рис. 2) вокруг центра инверсии, расположенного в положении (0, 0, 1). Все молекулы 4,4'-бипиридила мостиковые и имеют характерный разворот пиридиновых колец. Молекулы  $\text{bpy}_1$  связывают катионы меди в цепочки вдоль оси  $c$ . Эти цепочки "прошиты" молекулами  $\text{bpy}_3$ , находящимися в плоскости  $ab$ . Металл-органические цепочки в плоскости  $ab$  укладываются друг над другом с углом поворота  $36,2^\circ$ , и таким образом образуется каркасная структура с открытой архитектурой, имеющая распространенную топологию  $\text{CdSO}_4$  (рис. 3). В каркасе имеется два типа пересекающихся каналов с поперечным сечением  $7 \times 7$  и  $3 \times 7$  Å. Свободный объем, оцененный с помощью программы PLATON [26], составляет 51%. Интересно отметить, что каркас соединения **1** заряжен положительно, что является необычным, так как большинство заряженных металл-органических каркасов имеют отрицательный заряд. Для компенсации избыточного положительного заряда в каналах соединения **1**, предположительно, находятся нитрат-анионы. По данным SQUEEZE в полостях каркаса имеется нескомпенсированная электронная плотность, которая соответствует двум нитрат-анионам и четырем с половиной молекулам этанола на формульную единицу.

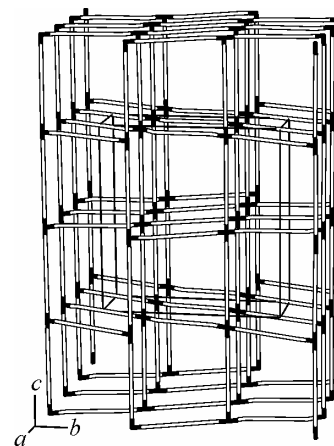


Рис. 3. Упрощенное представление каркаса **1**. Молекулы  $\text{bpy}$  представлены стержнями белого цвета, катионы меди выделены черным цветом, нитрат-анионы и прочие немостиковые фрагменты структуры опущены для ясности

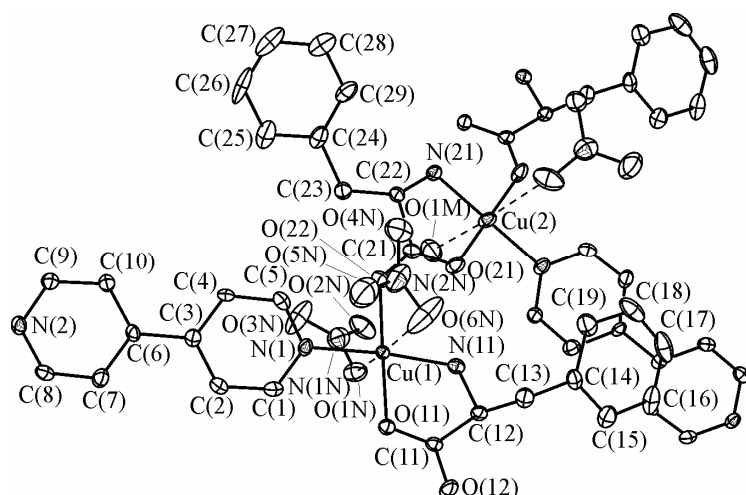


Рис. 4. Координационное окружение катионов Cu(1) и Cu(2) в структуре 2. Эллипсоиды атомных смещений приведены для 50%-й вероятности. Атомы водорода не показаны

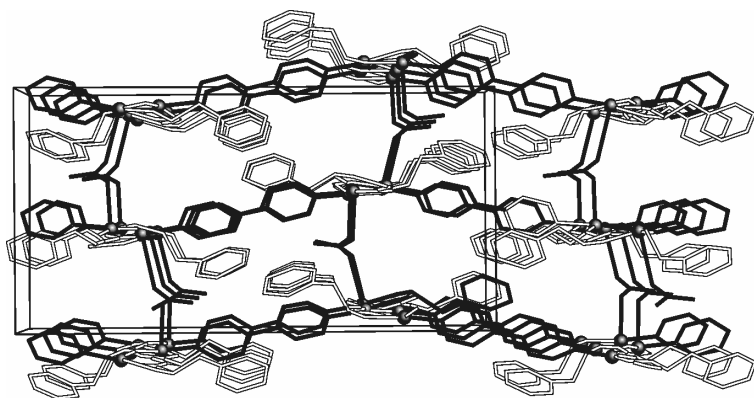


Рис. 5. Строение металл-органического каркаса 2 (вид вдоль оси *a*). Немостиковые нитрат-анионы, координированные и гостевые молекулы воды, а также атомы водорода опущены для ясности

Соединение 2 кристаллизуется в хиральной пространственной группе  $P2_12_12_1$ . В структуре 2 можно выделить два кристаллографически независимых катиона меди, которые имеют искаженную октаэдрическую геометрию (4 + 2 координация) вследствие эффекта Яна—Теллера. По данным PCA в структуре 2 все анионы фенилаланина имеют  $L(S)$ -конфигурацию. Координационное окружение Cu(1) состоит из атомов азота амино-группы N(11) и кислорода карбоксильной группы O(11) фенилаланина, координированного бидентатно, что типично для комплексов фенилаланина, а также атома кислорода карбоксильной группы O(22) фенилаланина, координированного монидентатно по мостиковому типу, и атома азота N(1) от молекулы бру. Атомы кислорода от двух нитрат-анионов дополняют координацию Cu(1) до 4 + 2, при этом расстояние Cu—ONO<sub>2</sub> составляет 2,504(3) и 2,525(3) Å (рис. 4). Координационное окружение Cu(2) отличается от Cu(1) наличием молекулы воды в аксиальном положении вместо нитрат-аниона. Благодаря мостиковым функциям фенилаланин-аниона катионы меди объединяются в цепочки, которые направлены вдоль оси *a*. Цепочки через мостиковый лиганд бру соединены в гофрированные слои, лежащие в плоскости *ac*. Слои, в свою очередь, соединяясь через мостиковый нитрат-анион, образуют трехмерный каркас с топологией unc (рис. 5) [27]. Подобный способ связывания приводит к образованию небольших полостей в структуре. Четыре молекулы воды в элементарной ячейке занимают свободное пространство структуры.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашей работе при взаимодействии в водном растворе нитрата меди(II), 4,4'-бипиридила и аминокислоты *L*-фенилаланина получено два типа кристаллов МОКП. Строение и состав полученных МОКП определены методом PCA. В структуре [Cu(bpy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4,5C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1) координационный каркас построен из чередующихся катионов меди и 4,4'-бипиридила. В кар-

касе имеется два типа пересекающихся каналов размером  $7 \times 7$  и  $3 \times 7$  Å. Соединение  $[\text{Cu}_2(\text{bpy}) \times (\text{H}_2\text{O})(L\text{-pha})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**) содержит в своем составе анионы *L*-фенилаланина и является гомохиральным МОКП.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-03-90414 и 09-03-12112).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robson R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3735 – 3744.
2. Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwing N.W. et al. // Nature. – 2003. – **423**. – P. 705 – 714.
3. Kesanli B., Lin W.B. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **246**. – P. 305 – 326.
4. Ward M.D. // Science. – 2003. – **300**. – P. 1104 – 1105.
5. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 4670 – 4679.
6. Lin X., Jia J., Hubberstey P. et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2007. – **9**. – P. 438 – 448.
7. Collins D.J., Zhou H.-C. // J. Mater. Chem. – 2007. – **17**. – P. 3154 – 3160.
8. Morris R.E., Wheatley P.S. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2008. – **47**. – P. 4966 – 4981.
9. Ma S.Q., Sun D., Simmons J.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**. – P. 1012 – 1016.
10. Dincă M., Long J.R. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2008. – **47**. – P. 6766 – 6779.
11. Yaghi O.M., Li G., Li H. // Nature. – 1995. – **378**. – P. 703 – 706.
12. Wang Q.M., Shen D., Bulow M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. – 2002. – **55**. – P. 217 – 230.
13. Custelcean R., Moyer B.A. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – P. 1321 – 1340.
14. Li J.-R., Ryan K.J., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1477 – 1504.
15. Ma L.Q., Abney C., Lin W.B. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1248 – 1256.
16. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2009. – **48**. – P. 7502 – 7513.
17. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1284 – 1293.
18. Ding K., Wang Z., Wang X. et al. // Chem. Eur. J. – 2006. – **12**. – P. 5188 – 5197.
19. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – **43**. – P. 2334 – 2375.
20. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – **45**. – P. 916 – 920.
21. Nuzhdin A.L., Dybtsev D.N., Bryliakov K.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – 129. – P. 12958 – 12959.
22. Dybtsev D.N., Yutkin M.P., Peresyapkina E.V. et al. // Inorg. Chem. – 2007. – **17**. – P. 6843 – 6845.
23. Дыбцев Д.Н., Юткин М.П., Федин В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2009. – № 11. – С. 2179 – 2182.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
25. Bruker (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11) and SHELXTL (Version 6.12). Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA.
26. Spek A.L. // J. Appl. Crystallogr. – 2003. – **36**. – P. 7 – 13.
27. O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J. et al. // Acc. Chem. Res. – 2008. – **41**. – P. 1782 – 1789.