

УДК 541.49:546.74:546.562

**ДВУМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ ПИРИДИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТИОНОВ Cu(II) И Ni(II) И АНИОНА  
1,3,5-БЕНЗОЛТРИКАРБОКСИЛАТА И ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ****Л.В. Цымбал<sup>1</sup>, И.Л. Андрийчук<sup>1</sup>, Я.Д. Лампека<sup>1</sup>, В.Б. Арион<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: lampeka@adamant.net*<sup>2</sup>*Институт неорганической химии Венского университета, Австрия**Статья поступила 24 апреля 2014 г.*

Получены новые координационные соединения, построенные на основе 1,3,5-бензолтрикарбоксилата ( $\text{btc}^{3-}$ ) и комплексных катионов меди(II) и никеля(II) с монодентатными лигандами  $\{[\text{Cu}(\text{py})_3]_3(\text{btc})_2\} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) и  $\{[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{btc})_2\}_n$  (**2**). Методом рентгеноструктурного анализа установлено молекулярное и кристаллическое строение этих соединений, а также их изоморфность. Для кристаллов **1** и **2** характерно слоистое строение, обусловленное стэкингом двумерных координационно-полимерных слоев, взаимодействие между которыми осуществляется за счет C—H...π нековалентных взаимодействий и слабых водородных связей типа C—H...O. Показано, что данные соединения являются потенциально высокопористыми материалами с координационно-ненасыщенными ионами металлов (льюисовскими кислотными центрами).

**Ключевые слова:** координационные соединения, никель(II), медь(II), кристаллическое строение, двумерные координационные полимеры, нековалентные взаимодействия, супрамолекулярное строение.

**ВВЕДЕНИЕ**

Пористые кристаллические материалы, построенные на основе комплексов металлов (металл-органические каркасы, МОК), привлекают в последнее время повышенный интерес из-за широких возможностей варьирования их химического строения и структурных характеристик, а также перспектив потенциального использования в разделении и хранении газов, катализе и других областях [1—3]. По своей химической природе в подавляющем большинстве случаев данные соединения являются координационными полимерами (КП), в которых ионы металлов (узлы) связаны органическими мостиковыми лигандами в бесконечные агрегаты различной размерности: одно- (1D), двух- (2D) и трехмерные (3D). В качестве мостиковых лигандов для конструирования КП широко используются ароматические поликарбоксилаты [4—6]. Наиболее детально изученным из них является 1,3,5-бензолтрикарбоксилат ( $\text{btc}^{3-}$ ), который в большинстве случаев образует 2D слоистые координационно-полимерные структуры, построенные из гексагональных ("пчелиные соты") или ромбических ("кирпичная кладка") фрагментов.

Возможность использования МОК в таких важных с прикладной точки зрения областях как адсорбция [7—9] или катализ [10—12] предопределяется двумя основными факторами. Это наличие в кристаллах пространства, доступного для вхождения потенциальных адсорбатов или реагентов, т.е. их пористое строение, а также присутствие координационно-ненасыщенных ионов металлов (льюисовских кислотных центров), на которых может проходить как хемосорбция адсорбатов, так и протекать каталитические реакции [13]. Как правило, поры полу-

чаемых в результате химических реакций МОК заняты молекулами использованного при синтезе растворителя, более того, во многих случаях эти молекулы координируются к металлическим центрам, препятствуя тем самым проявлению ими люисовской кислотности, поэтому для проявления функциональных свойств МОК требуется предварительное удаление таких молекул (так называемая активация) [9, 14]. Наиболее распространенным и удобным с препаративной точки зрения способом активации МОК является их термическая обработка при пониженном давлении, при этом очень важным параметром является использование максимально низких температур прогрева с целью предотвращения разрушения кристаллической структуры. Выполнение этого условия тем более вероятно, чем более летучим является растворитель, окклюдируемый в порах, и/или чем менее прочными являются координационные связи его молекул с ионом металла. В свете этого получение пористых МОК координационно-полимерной природы, содержащих монодентатно координированные к иону металла молекулы летучих веществ (вода, амины, спирты и т.п.), представляет несомненный интерес.

Такое утверждение подтверждается анализом базы данных CSD [15], который свидетельствует, что из 148 структур, содержащих фрагмент  $\text{btc}-\text{Cu(II)}-\text{btc}$ , только в трех комплексах в координационную сферу иона металла входят дополнительные монодентатные лиганды (амиак, вода или пиридин). При этом только два из них, а именно:  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{btc})_2\}_n$  [16] и  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{btc})_2\}_n$  [17, 18], являются КП. Оба соединения изоморфны (пр. гр.  $C2/c$ ) и их кристаллы построены на основе 2D координационно-полимерных структур. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплексов никеля(II) — только в двух из 43 описанных соединений в координационное окружение иона металла входят, кроме анионов  $\text{btc}^{3-}$ , монодентатные молекулы воды и пиридина — 2D КП  $\{[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{btc})_2\} \cdot 4\text{mebu} \cdot 1,5\text{py}\}_n$ , пр. гр.  $R-3$  [19] и 1D КП  $\{[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]_5(\text{btc})_2(\text{Hbtc})_2\} \cdot 5\text{bu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ , пр. гр.  $C2/c$  [20] ( $\text{mebu} = 2$ -метилбутанол,  $\text{bu} = n$ -бутанол).

Целью настоящей работы было получение, установление кристаллического строения и выяснение особенностей супрамолекулярной организации в кристаллическом состоянии новых координационных полимеров, построенных на основе мостиковых анионов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и катионов меди(II) и никеля(II), включающих монодентатные азот- и кислородсодержащие лиганды, а также оценка потенциальной пористости кристаллов полученных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные в настоящей работе комплексы меди(II) и никеля(II) были получены по следующей общей методике. К раствору 0,5 ммоль перхлоратной соли соответствующего металла в 10 мл диметилформаида добавляют 0,06 г (0,25 ммоль) натриевой соли 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты в смеси 30 мл воды и 15 мл пиридина. При стоянии на протяжении двух недель при комнатной температуре образуется небольшое количество (с выходом до 10 % в расчете на ион металла) кристаллов синего (медь(II)) или светло-голубого (никель(II)) цвета. Монокристаллы комплекса меди и никеля для рентгеноструктурного анализа были отобраны из реакционной смеси. Их валовый состав по рентгеноструктурным данным соответствует формулам  $\text{Cu}_3(\text{py})_9(\text{H}_2\text{O})_{4,5}(\text{btc})_2 \cdot x\text{Solv}$  и  $\text{Ni}_3(\text{py})_9(\text{H}_2\text{O})_3(\text{btc})_2 \cdot x\text{Solv}$ , где  $x\text{Solv}$  — неустановленное количество окклюдируемых в кристаллической структуре сильно разупорядоченных молекул растворителя (см. ниже).

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов проведено методом  $\varphi$  и  $\omega$ -сканирования на дифрактометре Bruker X8 APEX-II CCD с  $\text{MoK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Для монокристаллов, установленных на расстоянии 40 мм от детектора, были измерены 2124 и 2389 фрейма с шириной сканирования в  $1^\circ$  в течении 40 и 50 с для комплекса меди и никеля соответственно. Собранные данные обрабатывались с использованием программы SAINT [21]. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по  $F_0^2$  с использованием пакета программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [22]. Все неводородные атомы, кроме атома ки-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента для **1** и **2**

Параметр	<b>1</b>	<b>2</b>
Формула	C <sub>63</sub> H <sub>60</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>9</sub> O <sub>16,5</sub>	C <sub>63</sub> H <sub>57</sub> N <sub>9</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>15</sub>
Формульная масса	1397,82	1356,31
Сингония	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	<i>R</i> -3 <i>c</i>	<i>R</i> -3 <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	19,030(3), 19,030(3), 41,674(4)	19,5294(11), 19,5294(11), 42,058(2)
α, β, γ, град.	90, 90, 120	90, 90, 120
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	13070(3)	13891,8(1)
<i>Z</i>	6	6
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,066	0,973
μ, мм <sup>-1</sup>	0,781	0,654
Температура, К	100(2)	296(2)
Размер кристалла, мм	0,14×0,14×0,08	0,28×0,26×0,20
Область сканирования по θ, град.	2,31—24,99	2,28—25,46
Отражений измер. / независ.	132242 / 2561 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,1462)	162271 / 2857 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,1080)
Данные / ограничения / параметры	2561 / 0 / 140	2857 / 1 / 138
GOOF	1,101	1,079
<i>R</i> <sub>1</sub> для <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	0,0511	0,0633
<i>wR</i> <sub>2</sub> для <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	0,1565	0,1814
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> (все данные)	0,0781 / 0,1668	0,0877 / 0,1968
Остаточные экстремумы на карте электронной плотности, е/Å <sup>3</sup>	1,628 и -0,366	0,311 и -0,424

слорода O4 молекулы воды в структуре **1**, имеющего заселенность 0,5, уточнялись в анизотропном приближении. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, их уточнение проводили изотропно в приближении жесткой группы.

Полученные после расшифровки структур данные свидетельствуют, что кристаллы **1** и **2** содержат полости, которые, судя по наличию в них остаточной электронной плотности, могут быть заняты сильно разупорядоченными молекулами растворителя. Удаление этих электронных плотностей с использованием подпрограммы SQUEEZE пакета PLATON [23] привело к существенному улучшению *R*-факторов. Полученные данные о параметрах съемки и деталях уточнения структур приведены в табл. 1.

CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованным структурам, были депонированы в CSD под номерами 990624 (**1**) и 990625 (**2**), откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что полученные комплексы являются изоморфными. Они представляют собой координационные полимеры, строение которых можно описать формулами  $\{[\text{Cu}(\text{py})_3]_3(\text{btc})_2\} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**) и  $\{[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{btc})_2\}_n$  (**2**).

**Молекулярное строение комплексов.** Строение асимметричных единиц рассматриваемых соединений приведено на рис. 1. В обоих случаях ионы металлов лежат на оси симметрии второго порядка, направленной вдоль связи М—N2, а карбоксилатные анионы расположены на оси третьего порядка, проходящей через центр бензольных колец.

Координационный полиэдр иона меди(II) в комплексе **1** представляет собой удлиненную тетрагональную пирамиду, основание которой образуют расположенные *транс* относительно

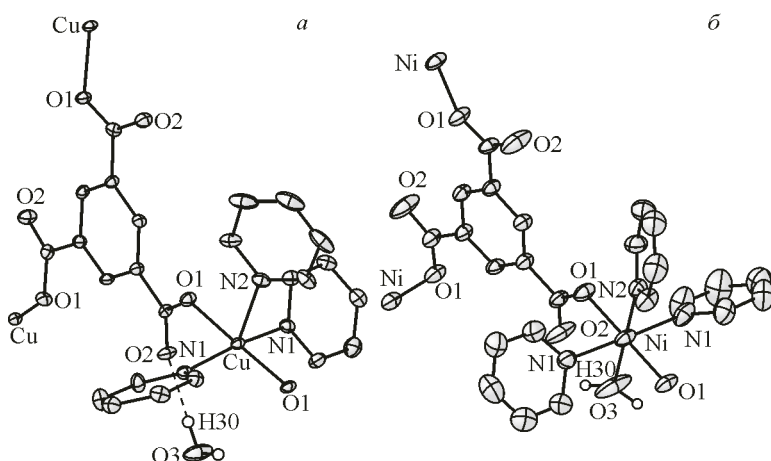


Рис. 1. Строение асимметричных единиц комплексов **1** (а) и **2** (б) (эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 30%-ой вероятностью, атомы водорода при ароматических атомах углерода и дополнительная кристаллизационная молекула воды в комплексе **1** не приведены, атомы водорода в молекулах воды показаны сферами произвольного радиуса)

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния (Å) и углы (град.),  
характеризующие строение координационных полиэдров ионов металлов в комплексах **1** и **2**

Параметр	1	2	Параметр	1	2	Параметр	1	2
M—O1	1,944(2)	2,050(2)	O1—M—N1	89,50(12)	91,28(13)	O1—M—N2	89,16(8)	89,83(7)
M—N1	2,029(3)	2,116(4)	O1—M—N1*	90,66(12)	88,71(13)	N1—M—N2	95,38(9)	89,24(10)
M—N2	2,275(5)	2,114(4)	O—M—O1*	178,33(16)	179,66(13)	O1—M—O3	—	90,17(7)
M—O3	—	2,067(4)	N1—M—N1*	169,23(18)	178,5(2)	N1—M—O3	—	90,76(10)
						N2—M—O3	—	180,00(6)

\* Операция симметрии для генерирования координат эквивалентных атомов:  $x+2/3, y-2/3, -z+1/6$ .

друг друга донорные атомы кислорода карбоксильных групп (O1), с одной стороны, и азота молекул пиридина (N1) — с другой, при этом длина связи Cu—N1 несколько больше, чем Cu—O1 (табл. 2). Апикальное положение в координационном полиэдре занимает атом азота второй молекулы пиридина (N2), находящийся на существенно большем расстоянии от иона металла, что объясняется эффектом Яна—Теллера, присущим  $d^9$  электронной конфигурации меди(II). Экваториальный фрагмент координационного полиэдра претерпевает тетраэдрическое искажение, проявляющееся в том, что атомы кислорода подняты, а атомы азота опущены на 0,106 Å относительно среднеквадратичной плоскости O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ион меди выходит из этой плоскости на 0,082 Å по направлению к апикальному атому азота N2.

Ионы меди(II) в описанных в литературе 2D КП также имеют тетрагонально-пирамидальное окружение с экваториальной плоскостью *транс*-O<sub>2</sub>(карбоксилат)-N<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>), однако апикальное положение в них занято молекулой воды [16—18]. При этом длина связи Cu—O в комплексе **1** на ~0,06 Å короче таковых в других соединениях при практически идентичных расстояниях Cu—N. В то же время расстояние до апикального лиганда в **1** больше, чем в других КП (на ~0,07 Å), что может объясняться, по крайней мере частично, различными донорными свойствами лигандов (py и H<sub>2</sub>O).

Специфической особенностью строения соединения **1** является место локализации кристаллизационной молекулы воды O3. Она расположена строго на оси Cu—N2 и формально занимает второе аксиальное положение в координационном полиэдре меди(II), однако ее ориентация и расстояние до иона металла (3,872 Å) исключают возможность координации. Фиксация молекулы воды в наблюдаемом положении объясняется образованием прочных водородных связей с атомами кислорода карбонильных групп O2 карбоксилата (расстояния O3...O2

и  $O3-H30...O2$  равны 2,766(4) и 1,91 Å соответственно, угол  $O3-H30...O2$  179,6°). Кроме того, данная молекула образует водородную связь с другой кристаллизационной молекулой воды (расстояние  $O3...O4$  2,773 Å).

В отличие от 5-координированного иона меди(II), лигандное окружение 6-координированного иона никеля(II) в соединении **2** близко к октаэдрическому. Координационный полиэдр в данном случае образован донорными атомами кислорода карбоксилат-аниона ( $O1$ ) и молекулы воды ( $O3$ ), а также атомами азота молекул пиридина ( $N1$  и  $N2$ ). При этом, как и в предыдущем случае, длина связи  $Ni-O$  несколько меньше, чем  $Ni-N$  (см. табл. 2). В комплексе **2**, как и в **1**, также имеет место определенное тетраэдрическое искажение фрагмента  $O_2N_2$ , образованного атомами  $O1$  и  $N1$ , однако отклонения данных атомов от среднеквадратичной плоскости на порядок меньше (0,011 Å), при этом ион никеля(II) выходит из этой плоскости только на 0,024 Å по направлению к молекуле воды  $O3$ .

В отличие от комплексов меди(II), строение координационного полиэдра иона никеля(II) в **2** и соответствующие межатомные расстояния практически не отличаются от таковых, наблюдающихся в других описанных координационных полимерах этого иона [19, 20], что можно объяснить идентичностью химического состава хромофоров рассматриваемых соединений.

**Координационно-полимерное строение комплексов.** В рассматриваемых соединениях каждый ион металла координирует два различных аниона карбоксилата. В свою очередь, каждый анион выступает в качестве *трис*-монодентатного лиганда, взаимодействуя с тремя различными ионами металла. Расстояния  $M...M$  между ионами, координированными к одному карбоксилату, составляют 9,575 Å для комплекса **1** и 9,777 Å для комплекса **2**. Очевидно, что наблюдающиеся различия объясняются, главным образом, отличием в длинах связей  $M-O1$ , которые приблизительно на 0,1 Å короче в комплексе меди(II).

Реализующийся в рассматриваемых комплексах способ координации приводит к образованию похожих по строению 2D КП, организованных по типу "пчелиных сот" (рис. 2, *a*). Слои КП ориентированы параллельно плоскости *ab* и имеют толщину, определяемую расстоянием между концевыми атомами водорода экваториально координированных молекул пиридина  $N2$ , около 12 Å (см. далее рис. 3, *a*).

Длины граней и диагонали гексагонов, измеренные как расстояния между центрами ароматических колец соответствующих карбоксилатов, для обоих соединений довольно близки и составляют 10,992, 21,977 Å и 11,303, 22,565 Å для комплексов **1** и **2** соответственно. То же справедливо и для расстояний между противоположными ионами металлов ( $Cu...Cu$  19,030 Å,

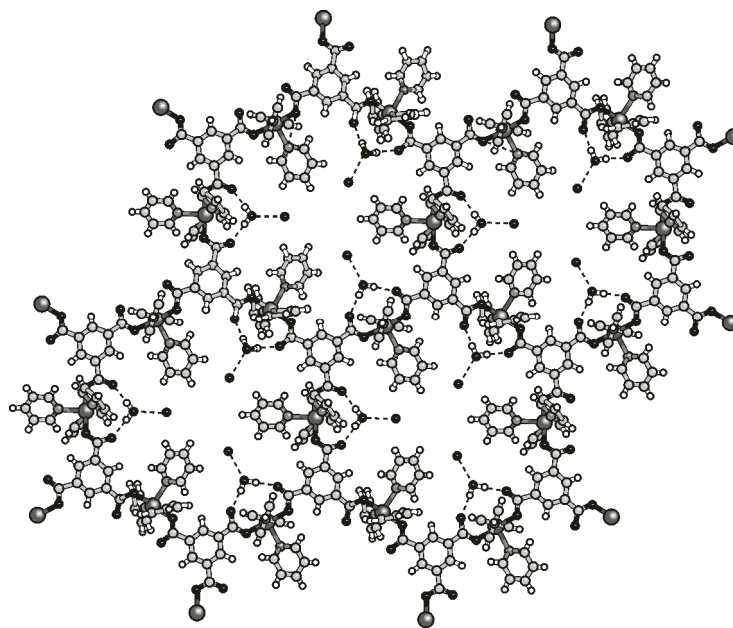


Рис. 2. Вид вдоль оси *c* 2D слоя в соединении **1** (водородные связи показаны штриховыми линиями)

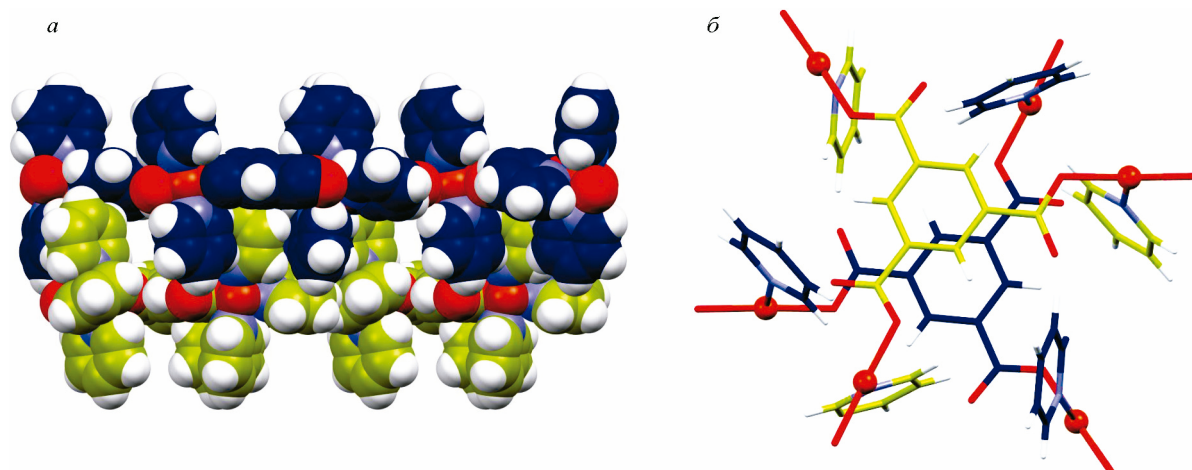


Рис. 3. Взаимопроникновение гидрофобных областей соседних полимерных слоев в **1** (а) и фрагмент структуры, иллюстрирующий строение гексамерных кластеров молекул пиридина N1, реализующих C—H... $\pi$  взаимодействие между слоями (б) (атомы углерода молекул пиридина, относящиеся к различным слоям, показаны разными оттенками)

Ni...Ni 19,529 Å). Молекулы воды (кристаллизационные в **1** и координированная в **2**), равно как и молекулы пиридина, связанные с ионом металла через N2, ориентированы к центру ячеек, перекрывая их сечение. Такое расположение приводит к уменьшению пространства, доступного для вхождения потенциальных адсорбатов (приблизительный диаметр круга, ограниченного атомами водорода молекул пиридина с учетом ван-дер-ваальсового радиуса атома водорода составляет 4,8 Å для **1** и 6,4 Å для **2**).

Несмотря на то, что комплекс **2** и упоминавшийся выше комплекс  $\{[\text{Ni}(\text{py})_3(\text{H}_2\text{O})]_3(\text{btc})_2\} \cdot 4\text{тебу} \cdot 1,5\text{ру}\}_n$  [19] не являются изоморфными (пр. гр. *R-3c* и *R-3* соответственно), строение их 2D слоев имеет много общего. В частности, это касается как длины грани гексагона (11,304 Å), так и его диагонали (22,579 Å), хотя расстояние между противоположными ионами никеля в этом комплексе несколько больше (20,202 Å). Кроме того, данное соединение характеризуется наиболее плотной упаковкой слоев — расстояние между среднеквадратичными координационно-полимерными плоскостями в нем (7,005 Å) существенно короче, чем в соединениях **1** и **2** (7,262 и 7,802 Å соответственно).

**Супрамолекулярная организация в кристаллах изученных соединений и потенциальная пористость.** Поверхности 2D КП слоев в соединениях **1** и **2** образованы молекулами пиридина, ориентированными атомами азота внутрь слоя, и являются гидрофобными, при этом гидрофобные области соседних слоев взаимопроникают друг в друга (см. рис. 3, а). Аттрактивные взаимодействия между ними можно условно разделить на два типа. К первому относятся слабые контакты C—H... $\pi$  в гексамерных кластерах пиридина, расположенных по типу "ребро к плоскости" и образованных чередующимися молекулами пиридина N1, относящихся к разным слоям (см. рис. 3, б). Кратчайшие расстояния между атомом водорода одного ароматического кольца и центром соседнего равны 3,080 Å для **1** и 3,098 Å для **2** с отклонением атома Н от перпендикуляра к центру кольца около 7°. Ко второму типу относятся взаимодействия между атомами водорода молекул пиридина N1 одного гидрофобного слоя и ароматическими системами молекул пиридина N2 соседнего. В комплексе **1** имеет место только попарное взаимодействие между слоями, характеризующееся расстоянием C—H...центр C<sub>5</sub>N 2,798 Å. В комплексе **2** молекула пиридина N1 взаимодействует аналогичным образом с молекулами пиридина N2 двух соседних слоев (соответствующие расстояния 3,001 и 3,011 Å), образуя трехмерную систему контактов. Кроме того, в данном соединении присутствует и дополнительная слабая водородная связь между звеном СН молекулы пиридина N1 одного слоя и карбонильным атомом кислорода соседнего (расстояния C...О и Н...О 3,345 и 2,567 Å, угол C—H...О 141,5°).

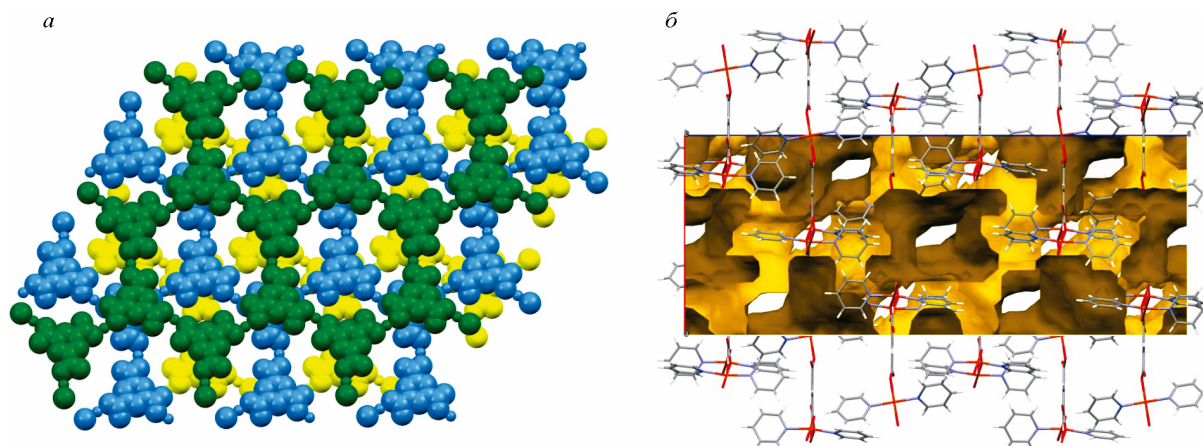


Рис. 4. Вид  $ABC$  упаковки 2D КП слоев вдоль оси  $c$  в кристалле **1** (молекулы пиридина и воды, а также атомы водорода карбоксилатов не показаны) (*a*) и визуализация пористого строения **1** после удаления молекул воды и пиридина N2 (вид вдоль оси  $b$ , внутренние поверхности полостей показаны более темным цветом) (*б*)

Отмеченные выше контакты, ответственные за трехмерную структуру кристаллов, можно отнести к слабым нековалентным (супрамолекулярным) взаимодействиям, поскольку энергии  $C-H \cdots \pi$  взаимодействий малы и близки к нижнему пределу энергии "классических" водородных связей (сравни 7—11 и 12—30 кДж/моль [24]).

Необходимо отметить, что присущие элементарным ячейкам кристаллов **1** и **2** R-центрированные операции трансляции и наличие центров инверсии, локализованных между слоями, приводят к упаковкам 2D КП слоев, которые схематически можно обозначить как  $ABCA'B'C'$  [19]. В этом случае над центрами гексагональных ячеек каждого слоя располагаются бензольные кольца карбоксилатов двух соседних с расстоянием между ними 13,575 Å для **1** и 13,227 Å для **2**. Следствием этого является отсутствие в кристаллах сплошных каналов, перпендикулярных к плоскости стэкинга (рис. 4, *a*), и образование близких к сферическим полостей между слоями диаметром около 1 нм.

Как отмечалось, функциональные возможности МОК во многом определяются наличием пор в их кристаллах, поэтому оценка потенциально доступного для гостевых молекул пространства в **1** и **2** была одной из задач настоящего исследования. Полученные данные свидетельствуют, что даже в исходном состоянии в кристаллах рассматриваемых соединений имеется вакантное пространство, занятое, вероятно, разупорядоченными молекулами растворителя (см. Экспериментальную часть). Расчеты с использованием программы PLATON [23] свидетельствуют, что его объем составляет  $4490 \text{ \AA}^3$  (34 % от объема элементарной ячейки) и  $5940 \text{ \AA}^3$  (43 %) для **1** и **2** соответственно. Удаление кристаллизационных молекул воды в **1** или координированной молекулы воды в **2** увеличивает данный параметр до  $5510 \text{ \AA}^3$  (42 %) и  $6190 \text{ \AA}^3$  (45 %), а дальнейшее удаление молекул пиридина N2, не участвующих в межслоевых контактах, необходимых для сохранения кристаллической решетки, приводит к значениям  $7310 \text{ \AA}^3$  (56 %) и  $8050 \text{ \AA}^3$  (58 %). С учетом рассчитанной по рентгеноструктурным данным плотности данных материалов эти величины позволяют оценить объем пор в **1** и **2** на уровне 0,5—0,6 см<sup>3</sup>/г. Анализ пористого строения таких "активированных" образцов свидетельствует, что доступное для вхождения потенциальных молекул-гостей пространство представляет собой систему двумерных каналов нерегулярного сечения, расположенных параллельно плоскости  $ab$  между координационно-полимерными слоями (см. рис. 4, *б*).

Принимая во внимание различную природу присутствующих в кристаллах **1** и **2** молекул воды (кристаллизационные в комплексе меди(II) и координированные в комплексе никеля(II)), а также различную эффективность взаимодействия молекул пиридина N2 с этими ионами, отражающуюся в длинах связей  $M-N$ , достижение реальной пористости данных соединений

требует разработки достаточно тонких способов их активации, позволяющих сохранить их кристаллическое строение. В настоящее время в нашей лаборатории проводятся работы в этом направлении.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований получены новые соединения, построенные на основе комплексных катионов меди(II) и никеля(II) с монодентатными лигандами (молекулы воды и пиридина) и анионов 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что, несмотря на различия в строении координационных полиэдров ионов металлов, эти комплексы являются изоморфными и представляют собой примеры КП слоистого строения, в которых прочность связей вдоль двух направлений существенно превышает таковую вдоль третьего. Их кристаллические решетки построены из слоев 2D КП, образованных из гексагональных ячеек, сформированных шестью ионами металла и шестью анионами карбоксилата по типу "пчелиных сот". Стабилизация трехмерной структуры кристаллов осуществляется за счет C—H...π нековалентных взаимодействий и слабых водородных связей типа C—H...O. Показано, что данные соединения являются потенциально высокопористыми материалами, в которых объем пространства, доступного для вхождения молекул-гостей, превышает половину объема кристаллов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке НАН Украины в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований "Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях" (проект № 19-13).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R. *Coordination Polymers. Design, Analysis and Application*. – UK, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
2. *Design and Construction of Coordination Polymers* / Eds. M.-C. Hong, L. Chen. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
3. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application* / Ed. L.R. Mac-Gillivray. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
4. Rao C.N.R., Natarajan S., Vaidhyanathan R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – **43**, N 12. – P. 1466.
5. Лампека Я.Д., Цымбал Л.В. // *Теор. эксперим. химия.* – 2004. – **40**, N 6. – С. 331 [*Lampeka Ya.D., Tsybal L.V.* // *Theor. Exp. Chem.* – 2004. – **40**, N 6. – P. 345].
6. Suh M.P., Moon H.R. // *Adv. Inorg. Chem.* – 2007. – **59**. – P. 39.
7. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – **38**, N 5. – P. 1477.
8. Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A., McDonald T.M., Bloch E.D., Herm Z.R., Bae T.-H., Long J.R. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**, N 2. – P. 724.
9. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.-W. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**, N 2. – P. 782.
10. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Corma A., Garcia H. // *Dalton Trans.* – 2011. – **40**, N 24. – P. 6344.
11. Corma A., Garcia H., Llabres i Xamena F.X. // *Chem. Rev.* – 2010. – **110**, N 8. – P. 4606.
12. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2009. – **48**, N 41. – P. 7502.
13. Dincă M., Long J.R. // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2008. – **47**, N 36. – P. 6766.
14. Mondloch J.E., Karagiari O., Farha O.K., Hupp J.T. // *CrystEngComm.* – 2013. – **15**, N 54. – P. 9258.
15. *Cambridge Structural Database. Version 5.35.* University of Cambridge, UK.
16. Wang X.-F., Zhang X.-L., Zhou X., Li J., Kuang Y.-F., Chen J.-H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – **638**, N 9. – P. 1365.
17. Ene C.D., Tuna F., Fabelo O., Ruiz-Perez C., Madalan A.M., Roesky H.W., Andruh M. // *Polyhedron.* – 2008. – **27**, N 2. – P. 574.
18. Xu X.-B., Lan F.-F., Yang S.-Y., Li M., Huang R.-B., Zheng L.-S. // *J. Chem. Cryst.* – 2010. – **40**, N 6. – P. 551.
19. Kepert C.J., Prior T.J., Rosseinsky M.J. // *J. Solid State Chem.* – 2000. – **152**, N 2. – P. 261.
20. Prior T.J., Rosseinsky M.J. // *CrystEngComm.* – 2000. – **2**, N 1. – P. 128.
21. *SAINT-Plus, Version 7.06a and APEX2*; Bruker-Nonius AXS Inc.: Madison, WI, 2004
22. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 2008. – **64**, N 1. – P. 112.
23. Spek A.L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, v1.17.* – Utrecht University: Netherlands, 2011.
24. Nishio M., Umezawa Y., Honda K., Tsuboyama S., Suezawa H. // *CrystEngComm.* – 2009. – **11**, N 9. – P. 1757.