

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737:546.4:54-386

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЦЕПОЧЕЧНОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО
КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА [Cd(dmf)(ntca)]И.С. Хан^{1,2}, Д.Г. Самсоненко^{1,2}, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 6 апреля 2015 г.

Нагреванием раствора нитрата кадмия и моноангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (H₂ntca) в N,N'-диметилформамиде (DMF) получен новый цепочечный металл-органический координационный полимер [Cd(dmf)(ntca)] и определена его кристаллическая структура.

DOI: 10.15372/JSC20150429

Ключевые слова: кристаллическая структура, координационные полимеры, кадмий.

Металл-органические координационные полимеры получают путем соединения катионов металлов (или кластеров) через мостиковые органические лиганды различной природы. Координационные полимеры на основе карбоксилатов металлов являются самыми многочисленными из-за большого количества возможных строительных блоков, начиная с моноядерных, би-, трех-, четырехъядерных комплексов и заканчивая бесконечными цепочками, атомы металла в которых соединены посредством органических карбоксилатных лигандов [1]. Большой интерес к координационным полимерам обусловлен богатыми возможностями структурного и функционального дизайна этих веществ и перспективами создания на их основе функциональных материалов нового поколения [1–9].

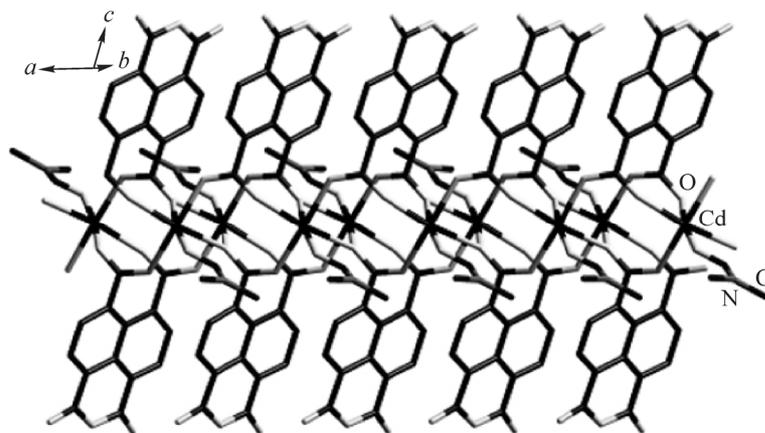
В настоящей работе сообщается о получении и определении кристаллической структуры нового цепочечного металл-органического координационного полимера на основе катионов кадмия(II) и анионов моноангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (H₂ntca): [Cd(dmf)(ntca)] (**1**) (dmf = N,N'-диметилформамид).

Экспериментальная часть. Наиболее часто используемый метод синтеза металл-органических координационных полимеров состоит в нагревании смеси соли металла и поликарбоновой кислоты в полярных органических растворителях. Исходные нитрат кадмия, моноангидрид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (H₂ntca), и N,N'-диметилформамид (DMF) были квалификации не ниже ХЧ и использовались в продажной форме без дополнительной очистки. В 2,0 мл DMF растворили 27 мг Cd(NO₃)₂·4H₂O, 13 мг H₂ntca и 6 мг диазабицикло[2.2.2]октана. Полученный раствор поместили во флакон (4 мл) с завинчивающейся крышкой и выдерживали в течение 48 ч при температуре 100 °С. Монокристаллы соединения [Cd(dmf)(ntca)] (**1**), пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА), были выделены из раствора после охлаждения до комнатной температуры.

Рентгеноструктурный анализ. Дифракционные данные для монокристалла соединения **1** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двух-

координатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, ϕ - и ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [10]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-2013 [11]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные: $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CdNO}_8$, $M = 469,67$, сингония триклинная, пр. гр. $P-1$, $a = 9,98254(18)$, $b = 12,3192(3)$, $c = 14,1295(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 91,560(2)$, $\beta = 103,4382(16)$, $\gamma = 110,559(2)^\circ$, $V = 1571,06(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,986 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,442 \text{ мм}^{-1}$, $S = 1,115$, $R_{\text{int}} = 0,0212$, $R_1 = 0,0734$ для 8759 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0,1710$ для всех 10423 независимых отражений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-1400782; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), а также могут быть получены у авторов.

Результаты и их обсуждение. Независимая часть структуры **1** содержит два катиона кадмия(II), два аниона моноангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и две молекулы координированного N,N'-диметилформаида. Один из катионов кадмия(II) разупорядочен по двум равно заселенным позициям вместе с координированными к нему карбоксилатными группами одного из лигандов ntca^{2-} . Обе координированные молекулы DMF также разупорядочены по двум ориентациям. Координационное окружение катионов Cd(II) представляет собой искаженный октаэдр, построенный из шести атомов кислорода четырех анионов ntca^{2-} и одной молекулы DMF. Катионы Cd(II) объединяются попарно вокруг центров инверсии за счет мостиковых атомов $\mu_2\text{-O}$ карбоксилатных групп лигандов ntca^{2-} , образуя биядерные фрагменты $\{\text{Cd}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{O}_8\}$, в которых расстояние Cd...Cd составляет $3,55 \text{ \AA}$. Атомы кислорода двух координированных молекул DMF лежат в одной плоскости с двумя мостиковыми атомами $\mu_2\text{-O}$ карбоксилатных групп. Расстояния Cd— $\mu_2\text{-O}(\text{CO})$ лежат в диапазоне $2,313(15)$ — $2,386(14)$, Cd—O(CO) $2,160(5)$ — $2,366(6)$, Cd—O(dmfm) $2,221(12)$ — $2,273(11) \text{ \AA}$. Полученные расстояния Cd—O (ср. $2,28(6) \text{ \AA}$) характерны для октаэдрических карбоксилатных комплексов кадмия(II). Каждый биядерный фрагмент $\{\text{Cd}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{O}_8\}$ координирует четыре аниона ntca^{2-} и две молекулы DMF. Каждый анион ntca^{2-} , в свою очередь, связывает два биядерных фрагмента. Биядерные фрагменты $\{\text{Cd}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{O}_8\}$ соединяются друг с другом через мостиковые карбоксилатные группы (кратчайшее расстояние Cd...Cd $4,54 \text{ \AA}$), образуя полимерные цепи параллельные оси a (см. рисунок). Полимерные цепи упаковываются в кристалле в шахматном порядке. Взаимодействия между полимерными цепями носят ван-дер-ваальсов характер.



Фрагмент полимерной цепи в соединении **1** (атомы водорода не показаны)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // *Science*. – 2013. – **341**. – P. 974.
2. Getman R.B., Bae Y.-S., Wilmer C.E., Snurr R.Q. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**. – P. 703.
3. Sumida K., Rogow D.L., Mason J.A. et al. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**. – P. 724.
4. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.-W. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**. – P. 782.
5. Wu H., Gong Q., Olson D.H., Li J. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**. – P. 836.
6. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – **38**. – P. 1477.
7. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**. – P. 869.
8. Lee J.Y., Farha O.K., Roberts J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – **38**. – P. 1450.
9. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. // *Chem. Rev.* – 2012. – **112**. – P. 1196.
10. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171.NET).
11. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.