

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.47:539.26

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА С КАРКАСНОЙ СТРУКТУРОЙ
 $[Zn_2(dmf)(H_2O)(atc)] \cdot 0,75DMF \cdot 0,5H_2O$ © 2012 М.С. Завахина^{1,2}, Д.Г. Самсоненко^{1,2}, М.П. Юткин^{1,3},
Д.Н. Дыбцев^{1,3}, В.П. Федин^{1,2*}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²ГОУ ВПО Новосибирский государственный университет³Университет науки и технологии г. Пхохан, Республика Корея

Статья поступила 5 апреля 2011 г.

При взаимодействии $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 1,3,5,7-адамтантетракарбоновой кислоты (H_4atc) в N,N' -диметилформамиде (DMF) получен трехмерный координационный полимер состава $[Zn_2(dmf)(H_2O)(atc)] \cdot 0,75DMF \cdot 0,5H_2O$ (**1**). Строение установлено методом РСА.

Ключевые слова: цинк, адамтантетракарбоновая кислота, кристаллическая структура, координационные полимеры, металл-органические каркасы.

Металл-органические координационные полимеры интенсивно изучаются в последнее время, что обусловлено их уникальными сорбционными, каталитическими и сенсорными свойствами [1, 2]. Важным является наличие возможности практически неограниченного функционального дизайна таких структур путем варьирования органических лигандов и природы металл-органических центров [3, 4]. Использование в качестве лигандов для синтеза производных адамтана позволяет получить новые металл-органические каркасы с алмазоподобной топологией [5, 6].

Ранее в литературе сообщалось о получении координационных полимеров $[Zn_2(C_2H_5OH)(atc)] \cdot C_2H_5OH \cdot 2H_2O$ (MOF-35) [7] и $[Zn_2(dma)(atc)] \cdot DMA$ [8] при реакции нитрата цинка и 1,3,5,7-адамтантетракарбоновой кислоты (H_4atc) в этаноле и N,N' -диметилацетамиде (DMA) соответственно. В настоящей работе мы показали, что изменение растворителя на диметилформамид приводит к образованию нового координационного полимера $[Zn_2(dmf)(H_2O)(atc)] \cdot 0,75DMF \cdot 0,5H_2O$ (**1**), строение которого установлено методом РСА.

Экспериментальная часть. Исходные реагенты $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и диметилформамид были квалификации х.ч. и ос.ч. соответственно. Раствор муравьиной кислоты (85 %) использовали без дополнительной очистки. 1,3,5,7-Адамтантетракарбоновую кислоту получали из 1,3,5,7-тетрабромадамтана фотохимическим цианированием с последующим гидролизом нитрила согласно описанной методике [9].

Синтез $[Zn_2(dmf)(H_2O)(atc)] \cdot 0,75DMF \cdot 0,5H_2O$ (1**).** Смесь $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,015 г, 0,050 ммоль), H_4atc (0,014 г, 0,050 ммоль), $HCOOH$ (5,0 мкл, 0,10 ммоль) растворили в 0,5 мл DMF и нагревали при 100 °С в стеклянной ампуле в течение 20 ч. Полученные бесцветные кристаллы промывали DMF (трижды порциями по 2 мл), метанолом (дважды по 2 мл) и сушили на воздухе в течение суток. Выход 0,012 г (80 % в расчете на Zn).

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1
Брутто-формула	$C_{19,25}H_{27,25}N_{1,75}O_{11,25}Zn_2$
Молярная масса, г/моль	593,92
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$
$a, b, c, \text{Å}$	10,161(2), 18,705(4), 13,019(3)
β , град.	98,67(3)
$V, \text{Å}^3$	2446,1(8)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,613
μ , мм ⁻¹	3,267
$F(000)$	1220
Размер кристалла, мм	0,10×0,02×0,02
Диапазон по θ , град.	2,30—28,52
hkl	$-12 < h < 12, -21 < k < 21, -15 < l < 15$
Число / независ. отражений	10829 / 3203 ($R_{\text{int}} = 0,0390$)
Отражений с $F > 4\sigma(F)$	2871
$T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$	0,9375 / 0,7359
GOOF	1,078
R -факторы [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0,0635, wR_2 = 0,1795$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0686, wR_2 = 0,1840$
Ост. электрон. плотность (max / min), e/Å ³	1,015 / -0,795

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные для **1** получены при 100 К в синхротронном центре г. Пхохан на канале 4А (Macromolecular Crystallography Wiggler Beamline 4A, Pohang Accelerator Laboratory), оборудованным однокружным гониометром и двухкоординатным детектором ADSC Quantum 210, с использованием синхротронного излучения (кремниевый монохроматор, $\lambda = 0,85000 \text{ Å}$). Сбор данных, интегрирование фреймов, обработка полученного массива и учет поглощения проводили с использованием комплекса программ HKL2000 [10]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (кроме атомов водорода) с использованием комплекса программ SHELX-97 [11]. Положения атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Для молекул воды атомы водорода локализовать не удалось. 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-819075) и могут быть получены у авторов.

Результаты и их обсуждение. По данным рентгеноструктурного анализа соединение **1** в кристаллическом состоянии является координационным полимером с каркасной трехмерно-переодической структурой, пространственная группа кристалла $P2_1/n$. В структуре присутствуют два кристаллографически независимых катиона Zn. Координационный полиэдр Zn(1) представляет собой искаженный тетраэдр (рис. 1), образованный атомами кислорода трех мостиковых (O(1), O(3), O(7)) и одной терминальной (O(6)) карбоксилатных групп. Длины связей Zn(1)—O лежат в диапазоне 1,965(4)—2,028(5) Å и укладываются в нормальное распределение длин связей в тетраэдрических комплексах Zn(II). Координационное окружение Zn(1) дополняется вторым атомом кислорода терминальной группы COO (O(5)), при этом расстояние Zn(1)—

Выборочные значения длин связей (Å) и валентных углов (град.) в **1**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Zn(1)—O(1)	1.985(5)	O(1)—Zn(1)—O(5) ^b	156.9(2)	O(4) ^a —Zn(2)—O(2)	94.3(2)
Zn(1)—O(3) ^a	1.965(4)	O(1)—Zn(1)—O(6) ^b	97.3(2)	O(4) ^a —Zn(2)—O(1M)	88.9(5)
Zn(1)—O(5) ^b	2.281(5)	O(1)—Zn(1)—O(7) ^b	96.20(19)	O(4) ^a —Zn(2)—O(1M')	83.1(5)
Zn(1)—O(6) ^b	2.028(5)	O(3) ^a —Zn(1)—O(1)	100.3(2)	O(4) ^a —Zn(2)—O(1D)	101.3(3)
Zn(1)—O(7) ^b	1.990(4)	O(3) ^a —Zn(1)—O(5) ^b	94.60(19)	O(8) ^b —Zn(2)—O(2)	90.5(2)
Zn(2)—O(2)	2.092(5)	O(3) ^a —Zn(1)—O(6) ^b	114.8(2)	O(8) ^b —Zn(2)—O(4) ^a	139.8(2)
Zn(2)—O(4) ^a	1.964(5)	O(3) ^a —Zn(1)—O(7) ^b	129.4(2)	O(8) ^b —Zn(2)—O(1M)	92.0(6)
Zn(2)—O(8) ^b	1.959(4)	O(6) ^b —Zn(1)—O(5) ^b	60.2(2)	O(8) ^b —Zn(2)—O(1M')	83.7(5)
Zn(2)—O(1M)	2.056(16)	O(7) ^b —Zn(1)—O(5) ^b	87.70(18)	O(8) ^b —Zn(2)—O(1D)	118.5(3)
Zn(2)—O(1M')	2.26(2)	O(7) ^b —Zn(1)—O(6) ^b	110.0(2)	O(1M)—Zn(2)—O(2)	171.6(7)
Zn(2)—O(1D)	1.977(7)	O(2)—Zn(2)—O(1M')	167.4(6)	O(1D)—Zn(2)—O(2)	90.8(3)
		O(1D)—Zn(2)—O(1M)	81.0(8)	O(1D)—Zn(2)—O(1M')	101.8(6)

Позиции атомов получены следующими операциями симметрии: ^a $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; ^b $x-1, y, z$; ^{b'} $-x+1, -y+1, -z+2$.

O(5) заметно длиннее (2,281(5) Å). Координационный полиэдр Zn(2) представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (см. рис. 1), состоящую из трех атомов кислорода мостиковых карбоксилатных групп (O(2), O(4), O(8)), атома кислорода лиганда dmf (O(1D)) и атома кислорода аквалиганда (O(1M)). Длины связей Zn(2)—O в экваториальном положении составляют 1,959(4)—1,977(7) Å, в аксиальном — 2,056(16) и 2,092(5) Å. Молекула воды в аксиальном положении Zn(2) разупорядочена по двум позициям (Zn—O(1M) 2,056(16), Zn—O(1M') 2,26(2) Å) с относительными весами 0,51(3) и 0,49(3) для O(1M) и O(1M') соответственно. Zn(1) связан с Zn(2) с помощью трех мостиковых бидентатных групп μ_2 -RCOO-O,O', образуя биядерный

вторичный строительный блок $\{Zn_2(COO)_4\}^{2-}$ — "трехлопастной пропеллер". Такие вторичные строительные блоки связаны друг с другом посредством мостиковых лигандов Atc^{4-} , что приводит к формированию металл-органического каркаса с каналами, расположенными вдоль оси *a* (рис. 2). В каналах располагаются координированные и гостевые молекулы DMF и H₂O.

Каркасы полученных ранее соединений $[Zn_2(dma)(atc)] \cdot DMA$ (**2**) [8] и $[Zn_2(EtOH)(atc)] \cdot C_2H_5OH \cdot 2H_2O$ (MOF-35) [7] построены из идентичных вторичных строительных блоков $\{Zn_2(COO)_4L\}^{2-}$, отличающихся только природой терминального лиганда при одном из атомов Zn (L = dma в **2** и EtOH в MOF-35). Интересно, что каркасы **1** и **2** имеют одинаковую топологию, отличную от найденной в MOF-35 (рис. 3). Небольшое различие каркасов **1** и **2** заключается в том, что Zn(2) в **2**

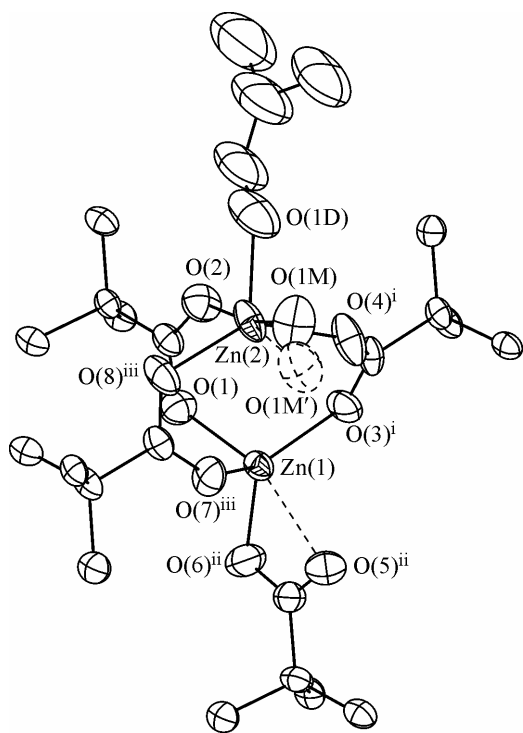
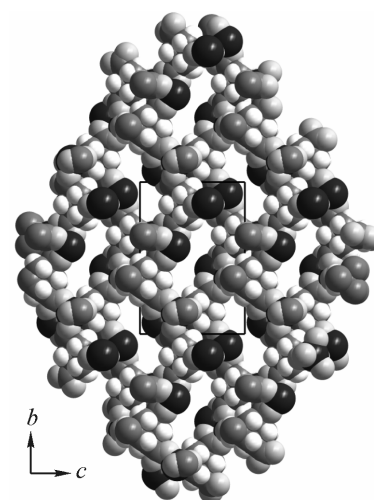


Рис. 1. Координационное окружение атомов цинка в **1**. Эллипсоиды атомных смещений приведены для 50 % вероятности. Позиции атомов получены следующими операциями симметрии: i) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$; ii) $-1+x, y, z$; iii) $1-x, 1-y, 2-z$

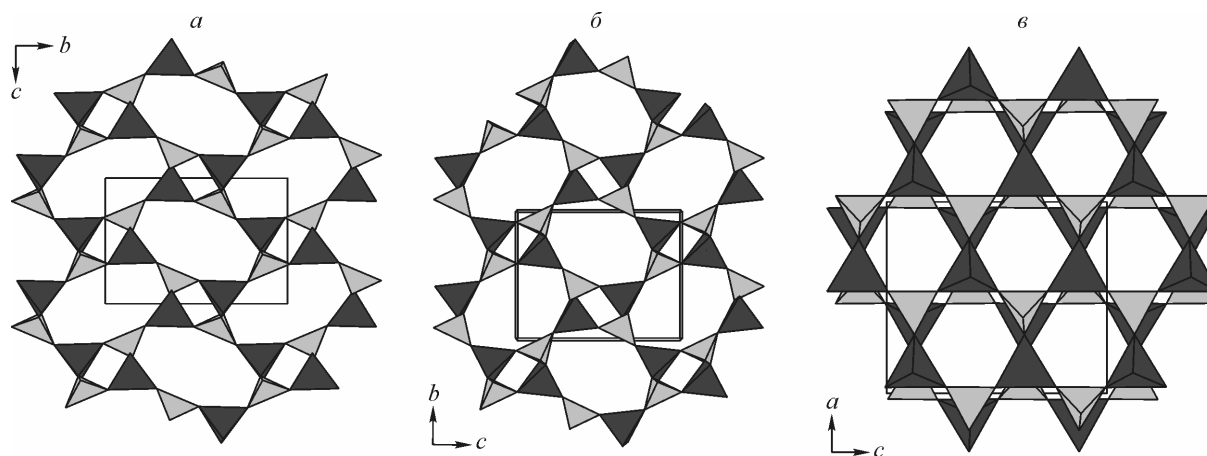
Рис. 2. Фрагмент структуры каркаса **1**.

Вид вдоль оси *a*. Гостевые и координированные молекулы диметилформамида и воды, а также атомы водорода не показаны



находится в тетраэдрическом окружении, в то время как в **1** он дополнительно координирован молекулой воды и имеет искаженное тригонально-бипирамидальное окружение. Это приводит к тому, что пространственная симметрия каркаса **1** ниже ($P2_1/n$), чем в **2** ($P2_12_12_1$).

При взаимодействии $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и H_4atc получен новый координационный полимер с каркасным строением $[Zn_2(dmf)(H_2O)(atc)] \cdot 0,75DMF \cdot 0,5H_2O$. Установлена его структура, показано, что каркас построен из таких же вторичных строительных блоков $\{Zn_2(COO)_4\}^{2-}$, как описанный ранее $[Zn_2(dma)(atc)]$, и эти каркасы имеют одинаковую топологию.

Рис. 3. Сравнение топологии каркасов **1** (а), **2** (б) и MOF-35 (в).

Светло-серые тетраэдры обозначают вторичный строительный блок $\{Zn_2(COO)_4\}^{2-}$, темно-серые — лиганд atc^{4-}

Авторы выражают благодарность группе проф. К.В. Домасевича (Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина) за синтез 1,3,5,7-адамтантетракарбоновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН № 5.6.1) и ее Сибирского отделения (интеграционный проект СО РАН № 107), а также Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1294 – 1314.
2. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2005. – **44**. – P. 4670.
3. Robson R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3735 – 3744.
4. Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwing N. W. et al. // Nature. – 2003. – **423**. – P. 705 – 714.
5. Rosi N.L., Kim J., Eddaoudi M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – **127**. – P. 1504 – 1518.
6. Taylor J.M., Mahmoudkhani A.H., Shimizu G.K.H. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2007. – **46**. – P. 795 – 798.
7. Kim J., Chen B., Reineke T.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2001. – **123**. – P. 8239 – 8247.
8. Сапченко С.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**. – С. 102 – 108.
9. Lee G.S., Bashara J.N., Sabih G. et al. // Organic Lett. – 2004. – **6**. – P. 1705 – 1707.
10. Otwinowski Z., Minor W. // Methods in Enzymology. – 1997. – **276**. – P. 307 – 326.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.