

УДК 546.562:539.26:547-386

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА
[Cu₂(S-mal)₂(bpy)₂(H₂O)]·2,5H₂O****М.С. Завахина^{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 19 января 2014 г.

При взаимодействии основного карбоната меди с оптически чистой яблочной кислотой и 4,4'-бипиридилом получен [Cu₂(S-mal)₂(bpy)₂(H₂O)]·2,5H₂O (**1**). Металл-органический координационный полимер имеет уникальную структуру для соединений данного класса, что установлено методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения.

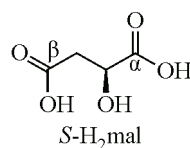
Ключевые слова: медь, координационные полимеры, металл-органические каркасы, хиральные комплексы, яблочная кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Энантиоочищенные металл-органические координационные полимеры — интересный и широко изучаемый класс соединений, что обусловлено их уникальными свойствами в сорбции, разделении и катализе [1, 2]. Варьирование органических лигандов и природы ионов металлов ведет к практически неограниченному функциональному дизайну таких структур [3—5]. Однако образование металл-органических координационных полимеров весьма чувствительно к условиям проведения синтеза, таким как режим нагрева, растворитель или присутствие анионов, не принимающих непосредственного участия в построении металл-органического каркаса [6—8]. Поэтому при использовании одних и тех же лигандов возможно получать различные продукты, меняя в методике синтеза исходную соль металла или условия синтеза. В качестве органических лигандов можно использовать природные полифункциональные кислоты, являющиеся перспективными исходными соединениями для получения гомохиральных металл-органических соединений, так как они доступны из природного сырья в оптически чистом виде. В настоящей работе использовали S-яблочную кислоту (рис. 1).

Ранее нами было описано семейство каркасных малатов меди с N-донорными лигандами, полученными из раствора ацетата меди и органических реагентов [9]. В данной работе мы сообщаем о получении и структурной характеристике нового гомохирального координационного полимера [Cu₂(S-mal)₂(bpy)₂(H₂O)]·2,5H₂O (**1**), полученного из основного карбоната меди. Координационный полимер имеет уникальную гексагональную структуру, ранее не наблюдавшуюся для полимерных малатов металлов [9, 10].

Рис. 1. α- и β-карбоксильные группы в молекуле яблочной кислоты



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, *S*-яблочная кислота и метиловый спирт были квалификации не ниже ХЧ и использовались без дополнительной очистки.

Синтез катена-{дималат ди-4,4'-бипиридил аква димеди(II)} 2,5-гидрат $[\text{Cu}_2(S\text{-mal})_2 \cdot (\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (1). Навески 0,017 г (0,15 ммоль) $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, 0,042 г (0,3 ммоль) *S*-яблочной кислоты и 0,025 г (0,15 ммоль) 4,4'-бипиридила в 3 мл метанола запаяли в стеклянной ампуле и термостатировали при 100 °С в течение 24 ч, после чего оставили при комнатной температуре на неделю. Основным продуктом является рентгеноаморфный осадок, однако образуются несколько темно-синих кристаллов **1**, пригодных для РСА.

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные для монокристалла **1** получены при 100 К в синхротронном центре г. Пхохан на канале 2D (Beamline 2D: Supramolecular Crystallography, Pohang Accelerator Laboratory), оборудованном однокружным гониометром и двухкоординатным детектором ADSC Quantum 210 ($\lambda = 0,85000 \text{ \AA}$, кремниевый монохроматор, сканирование по φ). Сбор данных, интегрирование фреймов, обработка полученного массива отражений и учет поглощения для кристалла **1** произведены с использованием комплекса программ HKL2000 [11]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-97 [12]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Позиции атомов водорода молекул воды не локализованы. Кристаллографические характеристики и детали 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 Кембриджском банке структурных данных (CCDC-978797; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), а также могут быть получены у авторов.

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционного эксперимента

Параметр	1
Брутто-формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{13,5}$
<i>M</i> , г/моль	766,65
Сингония	Гексагональная
Пр. группа	$P6_1$
<i>a</i> , <i>c</i> , Å	11,122(1), 41,987(1)
<i>V</i> , Å ³	4497,9(6)
<i>Z</i>	6
<i>D</i> _{выч.} , г/см ³	1,698
μ , мм ⁻¹	2,425
<i>F</i> (000)	2358
Размер кристалла, мм	0,25×0,10×0,10
Область сканирования по θ , град.	2,53—28,51
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-13 < h < 13, -13 < k < 12, -46 < l < 46$
<i>N</i> _{<i>hkl</i>} измеренных / независимых	22161 / 4429
<i>R</i> _{int}	0,0561
<i>N</i> _{<i>hkl</i>} с $I > 2\sigma(I)$	4300
<i>T</i> _{max} / <i>T</i> _{min}	0,7935 / 0,5823
Добротность по F^2	1,044
<i>R</i> -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0509, wR_2 = 0,1365$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0,0523, wR_2 = 0,1380$
Остаточная эл. плотность (max / min), e/Å ³	1,076 / -1,088

Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (Å) и значения валентных углов (град.)

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Cu(1)—O(11)	1,970(4)	O(11)—Cu(1)—O(21)	90,45(18)	O(22) ⁱ —Cu(2)—N(21)	88,7(2)
Cu(1)—O(14) ⁱ	1,957(4)	O(11)—Cu(1)—N(11)	92,16(19)	O(22) ⁱ —Cu(2)—N(22) ⁱⁱⁱ	92,7(2)
Cu(1)—O(21)	2,260(5)	O(11)—Cu(1)—N(12) ⁱⁱ	87,4(2)	O(22) ⁱ —Cu(2)—O(1M)	87,0(2)
Cu(1)—N(11)	2,021(5)	O(14) ⁱ —Cu(1)—O(11)	178,19(17)	O(25)—Cu(2)—O(22) ⁱ	174,12(19)
Cu(1)—N(12) ⁱⁱ	2,027(5)	O(14) ⁱ —Cu(1)—O(21)	90,28(18)	O(25)—Cu(2)—N(21)	86,6(2)
Cu(2)—O(22) ⁱ	1,986(5)	O(14) ⁱ —Cu(1)—N(11)	89,48(19)	O(25)—Cu(2)—N(22) ⁱⁱⁱ	92,6(2)
Cu(2)—O(25)	1,947(5)	O(14) ⁱ —Cu(1)—N(12) ⁱⁱ	90,88(19)	O(25)—Cu(2)—O(1M)	90,5(2)
Cu(2)—N(21)	2,026(5)	N(11)—Cu(1)—O(21)	90,66(19)	N(21)—Cu(2)—O(1M)	101,1(2)
Cu(2)—N(22) ⁱⁱⁱ	2,010(5)	N(11)—Cu(1)—N(12) ⁱⁱ	176,3(2)	N(22) ⁱⁱⁱ —Cu(2)—N(21)	169,6(2)
Cu(2)—O(1M)	2,360(5)	N(12) ⁱⁱ —Cu(1)—O(21)	93,04(19)	N(22) ⁱⁱⁱ —Cu(2)—O(1M)	89,2(2)

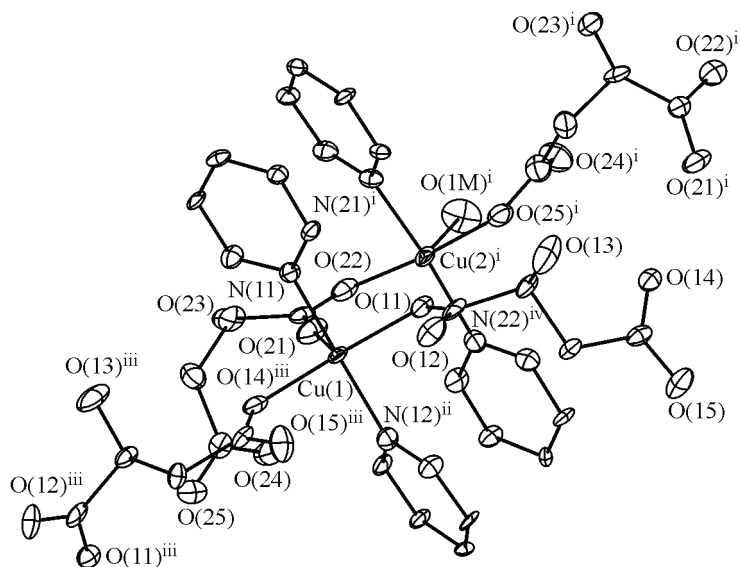
Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $x-y+1, x, z+1/6$; ⁱⁱ $x+1, y+1, z$; ⁱⁱⁱ $x, y+1, z$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы соединения $[\text{Cu}_2(\text{S-mal})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) получены нагреванием смеси основного карбоната меди, яблочной кислоты и бипиридила в метаноле при последующем длительном выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре. Полученные темно-синие кристаллы охарактеризованы методом РСА с использованием синхротронного излучения.

Независимая часть структуры **1** содержит два катиона меди(II), два лиганда bpy и два малат-аниона. Координационное окружение обоих катионов меди(II) представляет собой тетрагональную пирамиду (рис. 2), в основании которой располагаются два атома азота лигандов bpy (в *транс*-положении друг к другу) и два атома кислорода карбоксильных групп двух малат-анионов. В вершине пирамиды Cu(1) располагается атом кислорода карбоксильной группы третьего малат-аниона, в то время как вершина пирамиды Cu(2) содержит атом кислорода аквалиганда. Таким образом, в структуре содержится два типа анионов яблочной кислоты, один соединяет только катионы Cu(1) (по типу $\mu_2, \alpha+\beta$), второй — катионы Cu(1) и Cu(2) (по типу μ_3 ,

Рис. 2. Координационное окружение ионов меди в **1**. Эллипсоиды 50%-й вероятности. Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $y, 1-x+y, -1/6+z$; ⁱⁱ $1+x, 1+y, z$; ⁱⁱⁱ $1+x-y, x, 1/6+z$; ^{iv} $1+y, 2-x+y, -1/6+z$



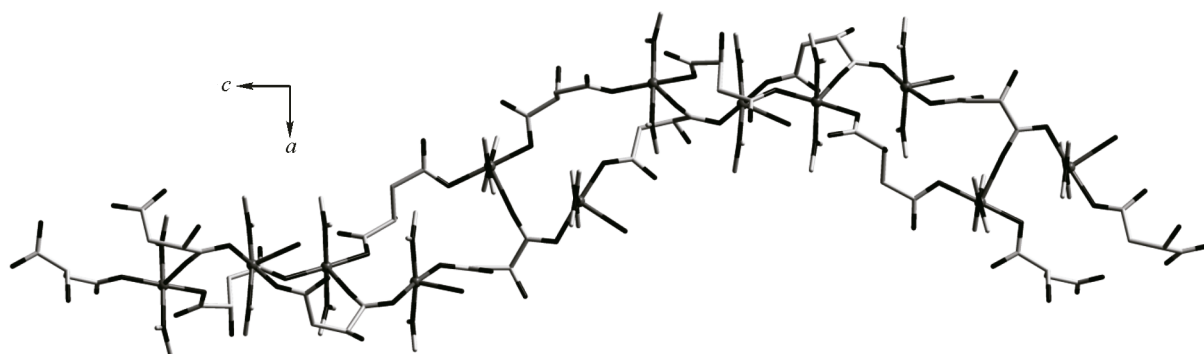


Рис. 3. Строение двойной спирали в малате меди **1**.
Металл обозначен шарами серого цвета, кислород и азот — темно-серым цветом

$2\alpha+\beta$) так, что образуются спирали в виде двойной цепочки, располагающейся вдоль винтовой оси b_1 (рис. 3). Каждая спираль соединена с шестью соседними при помощи мостиковых бипиридилов. Образующийся трехмерный каркас (рис. 4) за счет подобного способа связывания двойных цепочек обладает тринодальной (3,4,5)-связанной топологией с символом $(5.6^2.7^2.8)(5^2.6^2.7^5.8)(5^2.8)$, не известной ранее. Эту уникальную топологию можно изобразить в упрощенном виде (рис. 5) при представлении двойной цепочки $\{\text{Cu}_2(\text{mal})_2\}_\infty$ в виде одинарной, связанной с соседними цепочками аналогичным образом через мостики $\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\}$. В результате топология каркаса **1** преобразуется в унинодальную топологию *qzd*, известную лишь для нескольких соединений данного класса [13, 14].

Ранее полученные малаты меди $[\text{Cu}(S\text{-mal})(\text{bpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) и $[\text{Cu}(S\text{-mal})(\text{bpe})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**) образуются за гораздо меньшее время при нагревании. Это может быть связано с использованием в качестве исходной соли ацетата меди при синтезе **2** и **3**, который быстро переходит в раствор, в отличие от основного карбоната при синтезе **1**.

Сравнение структуры $[\text{Cu}_2(S\text{-mal})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ с ранее полученными малатами меди показывает, что координационное окружение катионов меди во всех случаях одинаковое и состоит из двух атомов азота в *транс*-положении и трех атомов кислорода. Однако в структурах **2** и **3** все анионы яблочной кислоты эквивалентны и координируются к катионам меди по

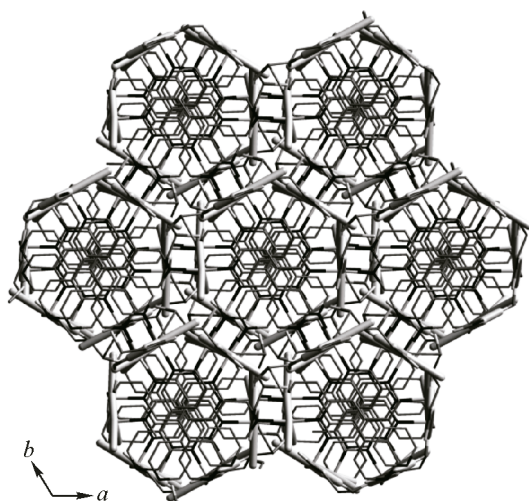


Рис. 4. Строение **1**, вид вдоль оси *c*.
Спиральи $\{\text{Cu}_2(\text{mal})_2\}_\infty$ показаны светло-серым цветом,
фрагменты *bpy* — темно-серым

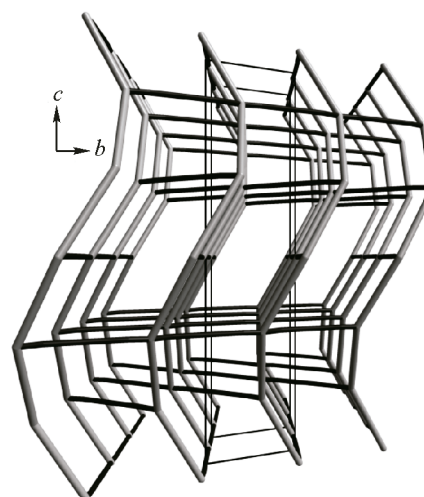


Рис. 5. Упрощенная топология каркаса **1**.
Двойные цепочки $\{\text{Cu}_2(\text{mal})_2\}_\infty$ изображены в виде
одинарных спиралей светло-серого цвета. Фрагмен-
ты $\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2\}$ показаны темно-серым цветом

μ_3 -типу через 2α - и 1β -атомы кислорода. В соединении **1** только один из двух типов малат-анионов связан с катионами металла подобным образом, а в оставшихся анионах яблочной кислоты один из α -атомов кислорода остается свободным. За счет этого слой $\{\text{Cu}(\text{mal})\}_\infty$, присутствующий в **2** и **3**, поделен на двойные ленты в **1**. Фрагменты $\{\text{Cu}(\text{mal})\}$, которые в **2** и **3** располагались в плоскости, в соединении **1** оказываются расположены под углом 60° друг к другу, и образованные ими двойные ленты имеют вид спирали. Эти ленты соединены с соседними через такие же цепочки $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}_\infty$, как и в **2**. Несмотря на сходства в строении, структура соединения **1** более плотная, чем пористая структура соединения **2**, в каркасе которого присутствуют изолированные полости размером $5 \times 5 \times 6 \text{ \AA}$. Это может быть связано с тем, что соединение **1** образуется в условиях длительного синтеза (термодинамически контролируемый подход), а пористые металл-органические каркасы обычно получают как кинетически контролируемые продукты [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получен новый координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{S-mal})_2(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, образующийся при взаимодействии основного карбоната меди, яблочной кислоты и бипиридила при нагревании до 100°C с последующим оставлением на воздухе. Состав и строение установлены методом РСА. Каркас имеет топологию, отличающуюся от ранее полученных малатов металлов и уникальную для соединений данного класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00141-а).

М.С. Завахина благодарит Совет по грантам Президента Российской Федерации, а также компанию Хальдор Топсе за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1284 – 1294.
2. Ma L., Abney C., Lin W. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1248 – 1256.
3. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Science. – 2013. – **341**. – P. 974 – 976.
4. Burnett B.J., Choe W. // Dalton Trans. – 2012. – **41**. – P. 3889 – 3894.
5. Jhung S.H., Khan N.A., Hasan Z. // CrystEngComm. – 2012. – **14**. – P. 7099 – 7109.
6. Завахина М.С., Самсоненко Д.Г., Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Координац. химия. – 2013. – **39**. – С. 211 – 217.
7. Song F., Wang C., Falkowski J.M., Ma L., Lin W. // J. Amer. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 15390 – 15398.
8. He M., Yao J., Liu Q., Zhongb Z., Wang H. // Dalton Trans. – 2013. – **42**. – P. 16608 – 16613.
9. Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Virovets A.V., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // J. Solid State Chem. – 2014. – **210**. – P. 125 – 129.
10. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – **394**. – P. 367 – 372.
11. Otwinowski Z., Minor W. // Methods Enzymol. – 1997. – **276**. – P. 307 – 326.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
13. Zhang J., Chen S., Zingiryan A., Bu X. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**. – P. 17246 – 17247.
14. Bu Y., Jiang F., Zhang S., Ma J., Li X., Hong M. // CrystEngComm. – 2011. – **13**. – P. 6323 – 6326.
15. Stock N., Biswas S. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 933 – 969.
16. Stavitski E., Goesten M., Juan-Alcasiz J., Martinez-Joaristi A., Serra-Crespo P., Petukhov A.V., Gascon J., Kapteijn F. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – **50**. – P. 9624 – 9628.