

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.561:548.736:541.49

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОЙ МОДИФИКАЦИИ
ЦИАНО-МОСТИКОВОГО КООРДИНАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ(I) $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$ А.В. Ермолаев¹, А.И. Смоленцев^{1,2}, Ю.В. Миронов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 11 июня 2013 г.

Гидротермальной реакцией CuCN и bpy в присутствии октаэдрического кластерного комплекса $\text{K}_{2,75}\text{Cs}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен циано-мостиковый цепочечный координационный полимер $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$ (bpy — 2,2'-бипиридил) (1). Структура моноклинная, пр. гр. $C2/c$, $a = 22,848(2)$, $b = 7,7182(8)$, $c = 14,4331(13)$ Å, $\beta = 127,805(2)^\circ$, $V = 2010,9(3)$ Å³, $Z = 8$, $d_{\text{выч}} = 1,623$ г/см³. Атомы Cu имеют тетраэдрическое координационное окружение, образованное атомами N молекулы bpy и атомами N и C амбидентатных мостиковых CN-лигандов.

Ключевые слова: цианидный комплекс, медь(I), гидротермальный синтез, кристаллическая структура.

В последние годы нами активно изучались реакции кластерных комплексов рения состава $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]$ и $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) с водными и аммиачными растворами солей переходных металлов с целью получения неорганических координационных полимеров. В таких полимерах CN-лиганд, благодаря своему амбидентатному характеру, способен выступать в качестве мостикового и в зависимости от типа связывания кластерных анионов с катионами металлов образовывать полимеры, кристаллизующиеся в структурах с различной размерностью [1–4]. Переходные металлы в таких комплексах координированы атомами кислорода молекул воды или атомами азота аммиака и цианид-ионов. Дополнительные возможности в реализации структур различного типа можно получить, замещая монодентатные лиганды (аммиак или воду) на полидентатные [5–8]. Позднее мы начали развивать эти работы применительно к полученным недавно октаэдрическим цианогидроксикомплексами рения [9–11]. В настоящей работе в продолжение этих исследований изучали взаимодействие цианида меди(I) и 2,2'-бипиридила (bpy) с кластерным комплексом $\text{K}_{2,75}\text{Cs}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде при температуре 150 °С в запаянной ампуле. В результате был получен и структурно охарактеризован циано-мостиковый цепочечный координационный полимер $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$.

Экспериментальная часть. Кластерная соль $\text{K}_{2,75}\text{Cs}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ была получена по методике [10]. Остальные реагенты использовали коммерческие.

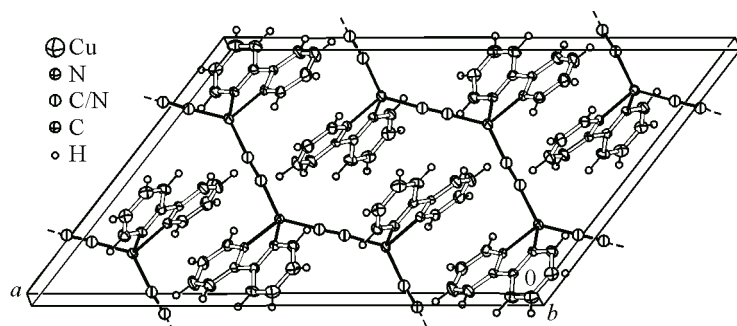
Синтез $[\text{CuCN}(\text{bpy})]$ (1). 50 мг (0,026 ммоль) $\text{K}_{2,75}\text{Cs}_{1,25}[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 22 мг (0,141 ммоль) bpy , 19 мг (0,212 ммоль) CuCN и 0,5 мл H_2O помещали в стеклянную ампулу. Ампулу запаивали, нагревали в печи до 150 °С и выдерживали при этой температуре в течение 48 ч, затем охлаждали в течение 12 ч. В результате реакции на стенках ампулы на границе раствора образовались темно-красные кристаллы $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$. Кристаллы, пригодные для РСА, отбирались из реакционной среды вручную.

Рентгеноструктурный анализ. Строение соединения **1** установлено методом PCA по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 150(2) К с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) и графитового монохроматора.

Кристаллографические данные: моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$, $Z = 8$, $a = 22,848(2)$, $b = 7,7182(8)$, $c = 14,4331(13) \text{ \AA}$, $\beta = 127,805(2)^\circ$, $V = 2010,9(3) \text{ \AA}^3$, $d_{\text{выч}} = 1,623 \text{ г/см}^3$, $\mu = 2,136 \text{ мм}^{-1}$. Размеры кристалла: $0,20 \times 0,20 \times 0,15 \text{ мм}$. Всего измерено 3817 отражений в области съемки 2θ от $2,26$ до $27,52^\circ$ ($-28 \leq h \leq 29$, $-10 \leq k \leq 10$, $-17 \leq l \leq 18$), из которых 2298 независимых ($R_{\text{int}} = 0,0162$) и 2057 наблюдаемых ($I_{hkl} \geq 2\sigma(I)$). Окончательные значения R -факторов составили: $R_1 = 0,0223$, $wR_2 = 0,0590$ для 2057 наблюдаемых рефлексов и $R_1 = 0,0269$, $wR_2 = 0,0606$ для всех 2298 независимых рефлексов. Значение S -фактора по F^2 составило 1,065.

Поглощение учтено эмпирически (по интенсивностям эквивалентных отражений) при помощи программы SADABS [12]. Кристаллическая структура расшифрована прямым методом. Атомы водорода bpy локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Окончательное уточнение проведено полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по независимым отражениям. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELXTL [12]. Координаты атомов и величины тепловых параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 943249) и могут быть получены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif или у авторов.

Результаты и их обсуждение. В структуре **1** содержится один кристаллографически независимый атом Cu , находящийся в тетраэдрическом окружении, образованном атомами C и N двух кристаллографически независимых амбидентатных цианидных лигандов (Cu—C/N $1,9259(15)$, $1,9265(16) \text{ \AA}$) и атомами N координированной молекулы bpy (Cu—N $2,1034(14)$, $2,1451(14) \text{ \AA}$). Все атомы находятся в общих позициях. Молекула bpy имеет незначительное искажение, обусловленное поворотом пиридиновых фрагментов относительно друг друга на угол $\sim 13,9^\circ$. Цианидные лиганды выполняют мостиковую функцию, связывая фрагменты $\{\text{Cu}(\text{bpy})\}$ в зигзагообразные цепочки (см. рисунок). Расстояния $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ в пределах цепочки равны $4,9015(6)$ и $5,0033(4) \text{ \AA}$, $\angle \text{Cu} \cdots \text{Cu} \cdots \text{Cu}$ составляет $131,678(6)^\circ$. Значения длин связей сравнимы с данными для ряда подобных комплексов [13—17]. Цепочки укладываются вдоль направления $[101]$, при этом наблюдается π -стэкинг-овое взаимодействие между пиридиновыми фрагментами молекул bpy (наименьшее расстояние между центрами колец $\sim 3,8 \text{ \AA}$). Можно также предположить наличие $\text{C—H} \cdots \pi$ взаимодействий с расстояниями $\text{H} \cdots \pi \sim 3,4 \text{ \AA}$. В литературе неоднократно описывалось соединение аналогичного состава $[\text{Cu}_3(\text{CN})_3(\text{bpy})_3]_n$ (код в КБСД FODLAM) [14—16]. Однако строение этого комплекса существенно отличается от строения соединения **1**. В частности, структура FODLAM характеризуется более высокой (тригональной) симметрией, обуславливающей спиральное скручивание полимерных цепей, располагающихся вокруг винтовых осей 3_1 . Примечательно, что образование высокосимметричной модификации



Общий вид структуры $[\text{CuCN}(\text{bpy})]_n$.

Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ой вероятностью

наблюдалось при 130—160 °С в гидротермальных реакциях с участием *bpy*, различных солей меди(II) и цианидсодержащих соединений — KCN и $K_3[Fe(CN)_6]$.

Учитывая тот факт, что при образовании соединения **1** не происходит включения присутствующего в системе кластерного аниона, нами была предпринята попытка получения данного полимера в аналогичных условиях, но без участия кластерного комплекса. При этом, как и ожидалось, в качестве единственного продукта реакции был получен комплекс FODLAM.

Таким образом, можно сделать вывод о несомненном влиянии присутствующего в системе CuCN—*bpy* кластерного комплекса $K_{2,75}Cs_{1,25}[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2] \cdot H_2O$ на строение образующегося полимерного продукта. В то же время следует отметить, что для полного понимания происходящих в данной системе процессов необходимо проведение более детального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // *Europ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – N 13. – P. 2533 – 2549.
2. Kim Y., Fedorov V.E., Kim S.J. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – **19**, N 39. – P. 7178 – 7190.
3. Fedorov V.E., Naumov N.G., Mironov Y.V. et al. // *J. Struct. Chem.* – 2002. – **43**, N 4. – P. 669 – 684.
4. Fedorov V.Y., Mironov Y.V., Naumov N.G. et al. // *Russ. Chem. Rev.* – 2007. – **76**, N 6. – P. 571 – 595.
5. Efremova O.A., Gayfulin Y.M., Mironov Y.V. et al. // *Polyhedron.* – 2012. – **31**, N 1. – P. 515 – 523.
6. Tarasenko M.S., Naumov N.G., Naumov D.Y. et al. // *Russ. J. Coordinat. Chem.* – 2006. – **32**, N 7. – P. 494 – 503.
7. Naumov N.G., Mironov Y.V., Brylev K.A., Fedorov V.E. // *J. Struct. Chem.* – 2006. – **47**, N 4. – P. 771 – 776.
8. Mironov Y.V., Naumov N.G., Brylev K.A. et al. // *Angew. Chem.-Intern. Ed.* – 2004. – **43**, N 10. – P. 1297 – 1300.
9. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. // *J. Struct. Chem.* – 2011. – **52**, N 6. – P. 1124 – 1126.
10. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.J. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – **370**, N 1. – P. 363 – 368.
11. Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V. // *J. Mol. Struct.* – 2012. – **1014**. – P. 57 – 62.
12. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), SADABS (Version 2.11), SHELXTL (Version 6.12). Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison, WI, USA, 2004.
13. Chesnut D.J., Zubieta J. // *Chem. Commun.* – 1998. – N 16. – P. 1707 – 1708.
14. He X., Lu C.Z., Yuan D.Q. et al. // *Europ. J. Inorg. Chem.* – 2005. – N 11. – P. 2181 – 2188.
15. Mao H.Y., Zhang C.Z., Xu C. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – **358**, N 6. – P. 1934 – 1942.
16. Yan B., Golub V.O., Lachgar A. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – **359**, N 1. – P. 118 – 126.
17. Xu F., Huang W., You X.Z. // *Dalton Trans.* – 2010. – **39**, N 44. – P. 10652 – 10658.