

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737:546.47:54-386

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ
ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С ЦИМАНТРЕНОМИ.С. Хан^{1,2}, Д.Г. Самсоненко¹, В.М. Пахомова³, В.П. Федин¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Казанский государственный аграрный университет, Россия

Статья поступила 24 сентября 2015 г.

Выдерживанием смеси кристаллов пористого гомохирального металл-органического координационного полимера $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot \text{DMF}$ ($\text{DMF} = \text{N,N}'$ -диметилформамид, $\text{H}_2\text{bdc} =$ терефталевая кислота, $\text{H}_2\text{lac} = S$ -молочная кислота) с избытком цимантрена при 100°C получено соединение включения $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot [\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ ($\text{C}_5\text{H}_5 =$ циклопентадиенил) и определена его кристаллическая структура.

DOI: 10.15372/JSC20160224

Ключевые слова: кристаллическая структура, пористые координационные полимеры, соединение включения, цимантрен, цинк.

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) обладают рядом уникальных свойств, в том числе высоким значением удельной поверхности [1]. Огромный интерес к таким соединениям обусловлен богатыми возможностями структурного и функционального дизайна этих веществ и перспективами создания на их основе функциональных материалов нового поколения. На сегодняшний день это, прежде всего, материалы, пригодные для обратимой сорбции и последующего хранения газов различной природы [2–6], материалы для разделения и очистки различных органических соединений [7], а также катализа [8, 9]. Другим новым и важным направлением, разрабатываемым в самое последнее время, является использование системы полостей и каналов пористых МОКП как нанореакторов проведения в них химических (фотохимических) реакций [10–13]. Также вызывает интерес изучение динамического поведения гостевых молекул в зависимости от размера и формы канала и природы гостя [14–16]. В настоящей работе сообщается о получении и кристаллической структуре соединения включения на основе гомохирального пористого МОКП, полученного нами ранее [17], с цимантrenom: $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot [\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (**1**) ($\text{DMF} = \text{N,N}'$ -диметилформамид, $\text{H}_2\text{bdc} =$ терефталевая кислота, $\text{H}_2\text{lac} = S$ -молочная кислота, $\text{C}_5\text{H}_5 =$ циклопентадиенил).

Экспериментальная часть. Исходные нитрат цинка, S -молочная кислота (H_2lac), терефталевая кислота (H_2bdc), цимантрен и $\text{N,N}'$ -диметилформамид (DMF) были квалификации не ниже ХЧ и использовались в продажной форме без дополнительной очистки. Исходный $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot \text{DMF}$ получали по описанной методике [17].

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot [\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ (1**).** Монокристаллы соединения включения **1** получали выдерживанием смеси кристаллов исходного $[\text{Zn}_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot \text{DMF}$ с избытком твердого цимантрена в вакуумированной запаянной стеклянной трубке при 100°C в течение недели. При этом избыток цимантрена оседал в верхней части стеклянной трубки. После охла-

ждения и вскрытия ампулы кристаллы соединения **1** отделяли от избытка цимантрена механически. $C_{22}H_{20}MnNO_{11}Zn_2$. Найдено, %: С 39,5, Н 3,2, N 2,5. Вычислено, %: С 40,0, Н 3,1, N 2,1.

РСА. Дифракционные данные для монокристалла соединения **1** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащённом двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0,71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [18]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-2013 [19]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Детали РСА и основные кристаллоструктурные данные: $C_{22}H_{20}MnNO_{11}Zn_2$, $M = 660,07$, сингония ромбическая, пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 10,33318(13)$, $b = 11,76350(16)$, $c = 20,4524(3) \text{ \AA}$, $V = 2486,08(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,764 \text{ г/см}^3$, $\mu = 2,475 \text{ мм}^{-1}$, $S = 1,156$, $R_1 = 0,0474$ для 7674 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0,1327$ для всех 8226 независимых отражений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-1426433; 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. Координационно ненасыщенные комплексы переходных металлов являются ключевыми интермедиатами для широкого круга реакций органической и металлоорганической химии. Так, при облучении УФ светом цимантрена и его производных происходит отщепление одной из трех СО-групп с образованием координационно ненасыщенной частицы $Mn(C_5H_5)(CO)_2$ [20, 21]. В связи с высокой реакционной активностью всестороннее изучение таких интермедиатов вызывает определенное затруднение. Эффективным методом стабилизации таких активных частиц является удержание их внутри полостей молекулярных контейнеров [13, 21, 22]. Пористые металл-органические координационные полимеры, обладающие подходящими по размерам полостями и каналами, также могут быть использованы как эффективные матрицы для удержания активных молекул в твердом теле.

В данной работе для получения соединения включения мы выбрали ранее описанный нами гомохиральный металл-органический каркас на основе цинка, терефталевой и *S*-молочной кислоты [17]. Данный каркас содержит изолированные каналы подходящего размера для включения металлоорганических комплексов, таких как цимантрен, или небольших фотоактивных органических молекул, например 2-циклопентен-1-она [23].

Соединение включения $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot [Mn(C_5H_5)(CO)_3]$ (**1**) получено в реакции обмена гостей при выдерживании смеси кристаллов исходного $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot DMF$ с твердым цимантrenom в вакуумированной запаянной ампуле при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение недели. При этом, согласно данным РСА и элементного анализа, происходит полное замещение гостевых молекул DMF на цимантрен. При уменьшении времени реакции до двух суток получается соединение включения, содержащее вдвое меньшее количество цимантрена на формульную единицу металл-органического каркаса. Кристаллическая структура соединения **1** представляет собой гомохиральный металл-органический каркас, в каналах которого располагаются гостевые молекулы цимантрена. Катионы цинка(II) располагаются в тригонально-бипирамидальном окружении из атомов кислорода (рис. 1). Расстояния Zn—O лежат в диапазоне $1,963(4) \text{—} 2,140(4) \text{ \AA}$ (ср. $2,03(7) \text{ \AA}$), что соответствует расстояниям, найденным в исходном $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot DMF$ и в полученном нами ранее соединении включения с 2-циклопентен-1-оном $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot C_5H_6O$ (**2**) [23]. Координационное окружение марганца(II) состоит из трех лигандов СО и одного циклопентадиенила, координированного по η^5 -типу (рис. 2). Расстояния Mn—СО лежат в диапазоне $1,780(8) \text{—} 1,786(8) \text{ \AA}$ (ср. $1,783(3) \text{ \AA}$); расстояния Mn—С (ср. $2,138(10) \text{—} 2,163(9) \text{ \AA}$ (ср. $2,150(9) \text{ \AA}$). Так же как и в случае соединения **2**, в реакции с цимантrenom происходит замещение только гостевых молекул DMF, в то время как координированные молекулы DMF сохраняются. Интересно отметить, что расположение гостевых молекул цимантрена в **1** отличается от

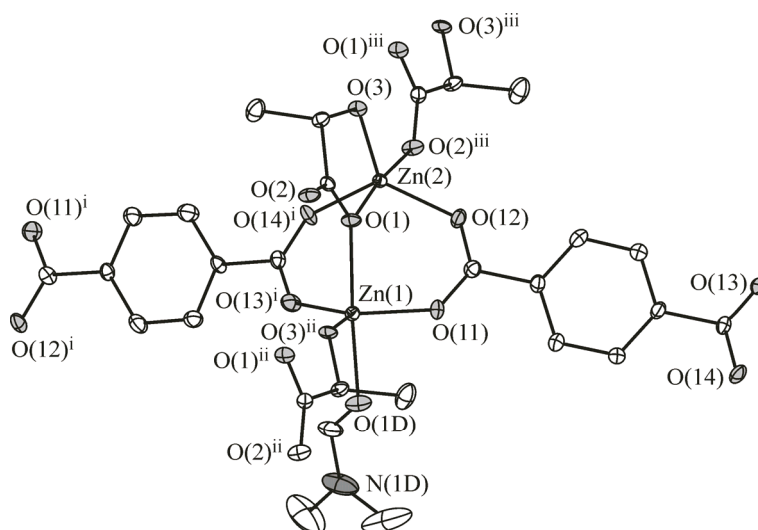


Рис. 1. Координационное окружение атомов цинка в **1** (эллипсоиды 50%-й вероятности). Атомы водорода не показаны. Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: i) $1/2-x, 1-y, -1/2+z$; ii) $1/2+x, 1/2-y, -z$; iii) $-1/2+x, 1/2-y, -z$

расположения гостевых молекул 2-циклопентен-1-она в **2**. В соединении **2** молекулы 2-циклопентен-1-она располагаются вблизи центральной оси канала, в то время как гостевые молекулы цимантрена в **1** смещены от центральной оси канала вдоль оси b (рис. 3). При этом молекулы цимантрена занимают позиции между шестичленными кольцами терефталатных лигандов (образующих в исходном каркасе стенки каналов), чередуясь с ними вдоль оси a . Такое расположение гостевых молекул в соединении **1** приводит к тому, что ароматические шестичленные кольца и СОО-группы терефталатных лигандов перестают лежать в одной плоскости. Угол между плоскостями двух СОО-групп терефталатного лиганда составляет $5,5^\circ$ в **1** и $6,2^\circ$ в **2**. Шестичленное ароматическое кольцо терефталатного лиганда в соединении **1** развернуто относи-

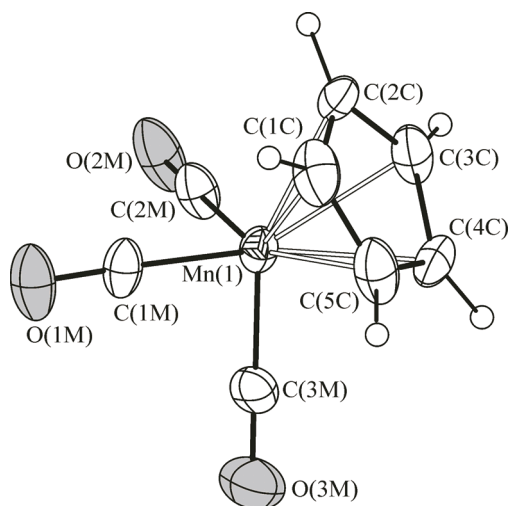


Рис. 2. Координационное окружение атома марганца в **1** (эллипсоиды 50%-й вероятности)

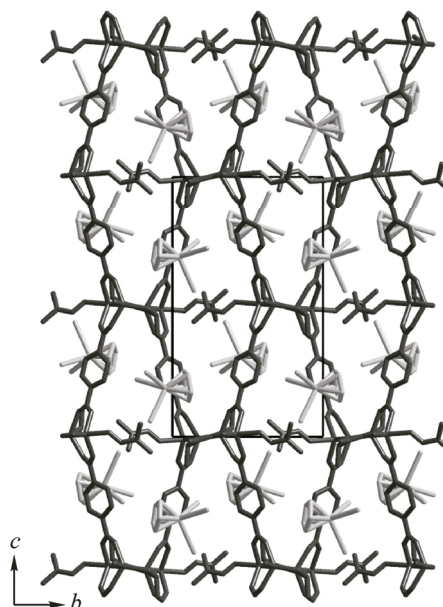


Рис. 3. Упаковка в кристалле соединения **1** (проекция на плоскость bc , атомы водорода не показаны). Темно-серым цветом обозначен металл-органический каркас, светло-серым — гостевые молекулы цимантрена

тельно плоскостей СОО-групп на $23,0^\circ$ и $28,6^\circ$, в то время как в соединении **2** разворот шестичленного кольца относительно плоскостей СОО-групп не превышает $6,5^\circ$. Связывание молекул-гостей друг с другом и с каркасом хозяина происходит исключительно посредством вандер-ваальсовых взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (14-03-00141).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Ko N., Go Y.B. et al. // *Science*. – 2010. – **329**. – P. 424.
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. Haneda T., Kawano M., Kawamichi T., Fujita M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – **130**. – P. 1578.
11. Wang X.-S., Chrzanowski M., Wojtas L. et al. // *Chem. Eur. J.* – 2013. – **19**. – P. 3297.
12. Ma L., Falkowski J.M., Abney C., Lin W. // *Nat. Chem.* – 2010. – **2**. – P. 838.
13. Inokuma Y., Kawano M., Fujita M. // *Nat. Chem.* – 2011. – **3**. – P. 349.
14. Сабылинский А.В., Габуда С.П., Козлова С.Г. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2009. – **50**. – С. 443.
15. Габуда С.П., Козлова С.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // *Журн. структур. химии*. – 2009. – **50**. – С. 924.
16. Gallyamov M.R., Yutkin M.P., Moroz N.K. et al. // *Magn. Reson. Chem.* – 2015. – **53**. – P. 578.
17. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – **45**. – P. 916.
18. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171.NET).
19. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
20. Loim N.M., Kruscheva N.S., Lukashov Yu.S., Sokolov V.I. // *Rus. Chem. Bull.* – 1999. – **48**. – 984.
21. Kawano M., Kobayashi Y., Ozeki T., Fujita M. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – **128**. – P. 6558.
22. Fiedler D., Bergman R.G., Raymond K.N. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – **45**. – P. 745.
23. Хан И.С., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. // *Журн. структур. химии*. – 2015. – **56**, № 5. – С. 1058 – 1060.