

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.05:546.06:546.34:547.32

ЦИКЛОГЕКСАНДИАЦЕТАТ ДИЛИТИЯ — СЛОИСТЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР
С НЕВАЛЕНТНЫМИ ГИДРОФОБНЫМИ КОНТАКТАМИС.Б. Алиев¹, Д.Г. Самсоненко^{1,2}, Д.Н. Дыбцев^{1,2}, С.П. Арджент³,
А.Дж. Блэйк³, М. Шродер^{1,3}, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Россия³Школа химии, Ноттингемский университет, Ноттингем NG7 2RD, Великобритания

Статья поступила 20 марта 2014 г.

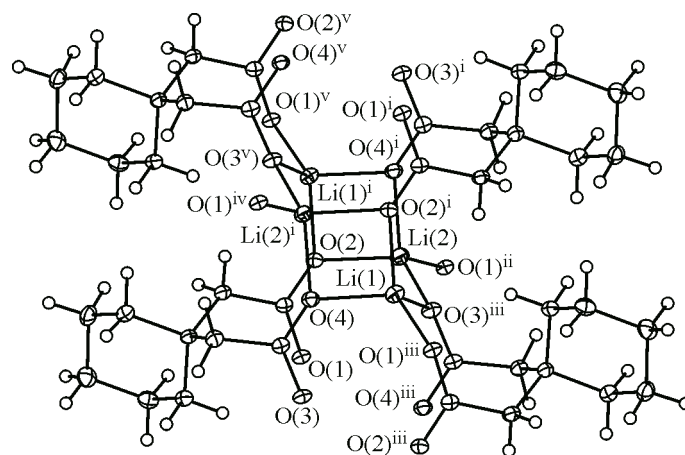
Нагреванием раствора LiOH и 1,1'-циклогександиуксусной кислоты (H₂chda) получен и охарактеризован координационный полимер [Li₂(chda)] (**1**), имеющий слоистую природу.

Ключевые слова: литий, кристаллическая структура, слоистые координационные полимеры, невалентные взаимодействия.

Химия координационных полимеров является одной из самых быстроразвивающихся областей в последние годы. Дополнительный импульс этому направлению придают работы по получению низкоразмерных структур: мембран, покрытий или пленок, что связано с активным переходом к изучению прикладных аспектов этих соединений [1—5]. Одним из удобных способов получения пленочных структур является эксфолиация кристаллов, построенных на основе слоистых мотивов. Необходимым условием для расслоения является наличие слабых невалентных контактов между координационными слоями в кристалле. Таким образом, получение слоистых координационных полимеров имеет не только фундаментальный научный интерес с точки зрения координационной и супрамолекулярной химии, но и прикладной, так как такие соединения могут рассматриваться как перспективные прекурсоры для получения пленок или мембран с регулярной структурой. В данной работе сообщается о кристаллическом строении слоистого координационного полимера [Li₂(chda)] (**1**) на основе 1,1'-циклогександиуксусной кислоты (H₂chda).

Экспериментальная часть. Синтез. К 0,24 ммоль LiOH·H₂O в 2 мл CH₃OH приливали 0,4 ммоль H₂chda в 2 мл диоксана и нагревали в запаянной ампуле в течение 16 ч при 80 °С. Бесцветные игольчатые кристаллы отфильтровывали и промывали ацетоном. Выход: 19 % (в пересчете на кислоту). Вычислено для C₁₀H₁₄Li₂O₄ (%): С 56,63, Н 6,65. Найдено (%): С 56,30, Н 6,70. ИК спектр (только интенсивные полосы, КВт, см⁻¹): 3025, 2938, 2858, 1437, 1406, 730, 605, 530, 493, 470, 392.

РСА. Дифракционные данные для монокристалла соединения **1** получены при 120 К на автоматическом дифрактометре Agilent GV1000, оснащенный двухкоординатным детектором Atlas (вращающийся анод, λ(CuK_α) = 1,54184 Å). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [6]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета про-



Координационное окружение катионов лития в **1**. Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операторов симметрии: i) $-x, -y, 1-z$; ii) $-x, 1-y, 1-z$; iii) $1-x, -y, 1-z$; iv) $x, -1+y, z$; v) $-1+x, y, z$

грамм SHELX-2013 [7]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Детали PCA и основные кристаллоструктурные данные: $C_{10}H_{14}Li_2O_4$, $M = 212,09$, сингония триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 5,5185(3)$, $b = 6,3751(4)$, $c = 15,3708(9)$ Å, $\alpha = 84,903(5)$, $\beta = 84,396(4)$, $\gamma = 65,030(5)^\circ$, $V = 487,19(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1,446$ г/см³, $\mu = 0,877$ мм⁻¹, $S = 1,036$, $R_1 = 0,0322$ для 1736 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0,0887$ для всех 1920 независимых отражений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-1014031; 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. Соединение **1** имеет слоистую структуру. Независимая часть содержит два катиона лития и один лиганд $chda^{2-}$. Катионы лития находятся в тетраэдрическом координационном окружении (см. рисунок). Координационная сфера катиона Li(1) состоит из четырех атомов O трех лигандов $chda^{2-}$. Расстояния Li(1)—O лежат в пределах 1,938(2)—1,993(2) Å (ср. 1,97(3) Å). Координационную сферу катиона Li(2) составляют четыре атома O четырех лигандов $chda^{2-}$. Расстояния Li(2)—O лежат в пределах 1,978(2)—2,018(2) Å (ср. 1,997(18) Å). Лиганд $chda^{2-}$ связывает три катиона Li(1) и четыре катиона Li(2). Катионы Li(1) и Li(2) образуют биядерные фрагменты $\{Li_2O_6\}$, которые, объединяясь друг с другом посредством мостиковых атомов O, образуют колонны вдоль направления $(a - b)$. Каждый лиганд $chda^{2-}$ связывает три биядерных фрагмента $\{Li_2O_6\}$ одной колонны и два фрагмента из соседней колонны, образуя полимерный слой. Слои укладываются друг над другом вдоль кристаллографической оси c . Слои связываются друг с другом посредством невалентных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между атомами водорода CH_2 -групп органических лигандов. Кратчайшее расстояние между атомами водорода двух CH_2 -групп соседних слоев составляет 2,507(3) Å.

Работа выполнена при поддержке Гранта Правительства Российской Федерации (договор № 14.Z50.31.0006). Британская сторона благодарит грант программы EPSRC и грант ERC.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bétard A., Fischer R.A. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 1055.
2. Flügel E.A., Ranft A., Haase F. et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – **22**. – P. 10119.
3. Shekhah O., Wang H., Kowarik S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 15118.
4. Tsotsalas M., Umemura A., Kim F. et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – **22**. – P. 10159.
5. Makiura R., Motoyama S., Umemura Y. et al. // Nature Mat. – 2010. – **9**. – P. 565.
6. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
7. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.31 (release 14-01-2014 CrysAlis171.NET).