ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2013. Том 54, № 2 *Март – апрель* *С. 293 – 298*

УДК 546.47:54-386:539.26

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА $[Zn_3(DMA)_2(bpdc)_3]\cdot 3DMA$ И $[Zn_3(im)_2(bdc)_3]\cdot 1{,}5H_2O$

С.Б. Алиев[1], Д.Г. Самсоненко[1,2], В.П. Федин[1,2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*
E-mail: cluster@niic.nsc.ru
[2]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

Статья поступила 2 мая 2012 г.

Новые слоистые металл-органические координационные полимеры состава $[Zn_3(bpdc)_3\cdot(DMA)_2]\cdot 3DMA$ (**1**) (H_2bpdc = 4,4′-бифенилдикарбоновая кислота, DMA = диметилацетамид) и $[Zn_3(bdc)_3(im)_2]\cdot 1{,}5H_2O$ (**2**) (H_2bdc = бензол-1,4-дикарбоновая кислота, im = имидазол) получены и структурно охарактеризованы методом РСА.

Ключевые слова: цинк, кристаллическая структура, координационные полимеры, металл-органические каркасы, карбоновые кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — кристаллические соединения, состоящие из ионов металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами с образованием одно-, двух- и трехмерных структур [1—4]. Дизайн и синтез МОКП на основе переходных металлов и органических линкеров привлекает большим разнообразием топологий и возможностями применения магнитных, люминесцентных, сенсорных и каталитических свойств полученных соединений. На сегодняшний день получен ряд МОКП на основе карбоксилатов переходных металлов [5—9]. Однако рациональный дизайн новых гетеролигандных пористых координационных полимеров остается важной проблемой.

В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и строении двух новых слоистых МОКП состава $[Zn_3(bpdc)_3(DMA)_2]\cdot 4DMA$ (**1**) и $[Zn_3(bdc)_3(im)_2]\cdot 1{,}5H_2O$ (**2**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты $Zn(NO_3)_2\cdot 6(H_2O)$, $Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$, N,N′-диметилформамид (DMF), N,N′-диметилацетамид (DMA, dma), имидазол (im), бензол-1,4-дикарбоновая (H_2bdc) и 4,4′-бифенилдикарбоновая (H_2bpdc) кислоты марки ХЧ были использованы без дополнительной очистки.

Синтез $[Zn_3(bpdc)_3(DMA)_2]\cdot 3DMA$ (1). К смеси 0,060 г (0,25 ммоль) 4,4′-бифенилдикарбоновой кислоты и 0,055 г (0,25 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ добавляли 15 мл DMA. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Полученный бесцветный раствор термостатировали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100 °C в течение 24 ч. Выпали крупные бесцветные кристаллы пластинчатой формы. Получили 0,14 г продукта. Выход по $Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$ составил 40 %.

© Алиев С.Б., Самсоненко Д.Г., Федин В.П., 2013

Синтез $[Zn_3(bdc)_3(im)_2]\cdot 1{,}5H_2O$ (2). К смеси 0,14 г (0,84 ммоль) бензол-1,4-дикарбоновой кислоты, 0,040 г (0,6 ммоль) имидазола и 0,24 г (0,81 ммоль) $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ добавляли 15 мл DMF. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. Полученный бесцветный раствор термостатировали в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой при 100 °C в течение 24 ч. Выпали крупные бесцветные кристаллы пластинчатой формы. Получили 0,20 г продукта. Выход по $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ составил 30 %.

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные получены при 150 K на автоматических четырехкружных дифрактометрах Bruker Apex Duo (для кристалла **1**) и Bruker Apex II (для кристалла **2**), оснащенных двухкоординатным детектором (графитовый монохроматор, сканирование по φ и ω). Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Учет поглощения проводили по расходимости эквивалентных отражений с использованием программы SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-97 [11]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Атомы водорода молекул воды локализованы не были. Величины основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2 и 3. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 879319 и 879320), а также могут быть получены у авторов.

Таблица 1

Кристаллографические данные и детали рентгеноструктурного эскперимента

Характеристика	**1**	**2**
Брутто-формула	$C_{62}H_{69}N_5O_{17}Zn_3$	$C_{30}H_{23}N_4O_{13,5}Zn_3$
M, г/моль	1352,33	851,63
λ, Å	1,54178 (CuK_α)	0,71073 (MoK_α)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a, b, c, Å; β, град.	12,1127(4), 14,2276(5), 20,1002(7); 102,058(2)	14,8084(5), 9,4799(4), 15,5376(6); 104,717(1)
V, Å^3	3387,5(2)	2109,64(14)
Z	2	2
$\rho_{выч}$, г/см^3	1,326	1,341
μ, мм$^{-1}$	1,802	1,750
F(000)	1404	858
Размер кристалла, мм	0,20×0,15×0,10	0,24×0,07×0,06
Область сканирования по θ, град.	3,84—67,90	2,54—28,37
Диапазон индексов h, k, l	$-15 < h < 10$, $-17 < k < 17$, $-24 < l < 21$	$-20 < h < 20$, $-13 < k < 13$, $-21 < l < 21$
Измер. / независ. отражений	33430 / 5997	36799 / 5232
R_{int}	0,0271	0,0394
Отражений с $F > 4\sigma(F)$	5482	4574
T_{max} / T_{min}	0,8404 / 0,7145	0,9023 / 0,6788
Добротность по F^2	1,072	1,105
R-факторы [$F > 4\sigma(F)$]	$R_1 = 0{,}0553$, $wR_2 = 0{,}1740$	$R_1 = 0{,}0660$, $wR_2 = 0{,}2172$
R-факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0{,}0592$, $wR_2 = 0{,}1775$	$R_1 = 0{,}0732$, $wR_2 = 0{,}2237$
Ост. электронная плотность (max / min), e/Å^3	1,417 / –0,487	2,178 / –0,931

Таблица 2

Основные длины связей и величины валентных углов в **1**

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Zn(1)—O(11)	2.006(3)	O(11)—Zn(1)—O(12)	57.04(11)	O(22′)—Zn(2)—O(12)	85.1(5)
Zn(1)—O(21)	1.942(3)	O(21)—Zn(1)—O(11)	122.85(13)	O(22′)—Zn(2)—O(12)^{iii}	94.9(5)
Zn(2)—O(12)	2.083(3)	O(21)—Zn(1)—O(12)	90.92(13)	O(22′)^{iii}—Zn(2)—O(22′)	180
Zn(2)—O(22)	2.060(6)	O(21)—Zn(1)—O(1D)	96.78(12)	O(22′)—Zn(2)—O(24)^{ii}	88.2(8)
Zn(2)—O(22′)	2.032(8)	O(23)^{i}—Zn(1)—O(11)	112.38(13)	O(22′)—Zn(2)—O(24)^{i}	91.8(8)
Zn(2)—O(24)^{ii}	2.073(6)	O(23)^{i}—Zn(1)—O(12)	98.90(13)	O(24)^{ii}—Zn(2)—O(12)	84.35(19)
Zn(2)—O(24′)^{ii}	2.042(6)	O(23)^{i}—Zn(1)—O(21)	118.96(11)	O(24)^{i}—Zn(2)—O(12)	95.65(19)
		O(23)^{i}—Zn(1)—O(1D)	96.26(12)	O(24)^{i}—Zn(2)—O(24)^{ii}	180
		O(1D)—Zn(1)—O(11)	101.07(13)	O(24′)^{i}—Zn(2)—O(12)	87.6(4)
		O(1D)—Zn(1)—O(12)	156.99(12)	O(24′)^{ii}—Zn(2)—O(12)	92.4(4)
		O(12)—Zn(2)—O(12)^{iii}	180.0	O(24′)^{ii}—Zn(2)—O(22)	86.8(6)
		O(22)—Zn(2)—O(12)^{iii}	89.29(19)	O(24′)^{i}—Zn(2)—O(22)	93.2(6)
		O(22)—Zn(2)—O(12)	90.71(19)	O(24′)^{ii}—Zn(2)—O(24′)^{i}	180
		O(22)—Zn(2)—O(22)^{iii}	180	Zn(2)—O(12)—Zn(1)	103.58(13)

Координаты зависимых атомов получены следующими операциями симметрии: ^{i} x+1/2, –y+1/2, z–1/2; ^{ii} –x–1/2, y+1/2, –z+1/2; ^{iii} –x, –y+1, –z.

Таблица 3

Основные длины связей и величины валентных углов в **2**

Связь	*d*, Å	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
Zn(1)—O(11)	1.961(3)	O(11)—Zn(1)—O(21)	107.91(13)	O(12)^{iii}—Zn(2)—O(12)	180
Zn(1)—O(13)^{i}	1.952(4)	O(11)—Zn(1)—N(1)	101.3(2)	O(12)—Zn(2)—O(21)^{iii}	89.72(12)
Zn(1)—O(21)	2.010(3)	O(11)—Zn(1)—O(1M)	166.5(6)	O(12)—Zn(2)—O(21)	90.28(12)
Zn(1)—N(1)	1.967(5)	O(13)^{i}—Zn(1)—O(11)	109.28(19)	O(14)^{ii}—Zn(2)—O(12)	84.63(13)
Zn(1)—O(1M)	2.376(19)	O(13)^{i}—Zn(1)—O(21)	99.52(14)	O(14)^{i}—Zn(2)—O(12)	95.37(13)
Zn(2)—O(12)	2.057(3)	O(13)^{i}—Zn(1)—N(1)	99.6(2)	O(14)^{ii}—Zn(2)—O(14)^{i}	180
Zn(2)—O(14)^{ii}	2.041(3)	O(13)^{i}—Zn(1)—O(1M)	82.8(6)	O(14)^{i}—Zn(2)—O(21)	89.80(12)
Zn(2)—O(21)	2.183(3)	O(21)—Zn(1)—O(1M)	74.9(5)	O(14)^{ii}—Zn(2)—O(21)	90.20(12)
		N(1)—Zn(1)—O(21)	137.1(2)	O(21)^{iii}—Zn(2)—O(21)	180
		N(1)—Zn(1)—O(1M)	69.9(5)	Zn(1)—O(21)—Zn(2)	104.51(13)

Координаты зависимых атомов получены следующими операциями симметрии: ^{i} x+1/2, –y+3/2, z+1/2; ^{ii} –x–1/2, y–1/2, –z+1/2; ^{iii} –x, –y+1, –z+1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металл-органический координационный полимер **1** получен при нагревании раствора ацетата цинка и 4,4′-бифенилдикарбоновой кислоты в N,N′-диметилацетамиде. Кристаллическая структура соединения **1** установлена методом РСА. В структуре **1** присутствуют два кристаллографически независимых катиона цинка. Тетраэдрическое координационное окружение Zn(1) состоит из трех атомов кислорода (O(11), O(21), O(23)) карбоксильных групп трех лигандов $bpdc^{2-}$ и одного атома кислорода (O(1D)) лиганда dma (рис. 1). Октаэдрическое окружение

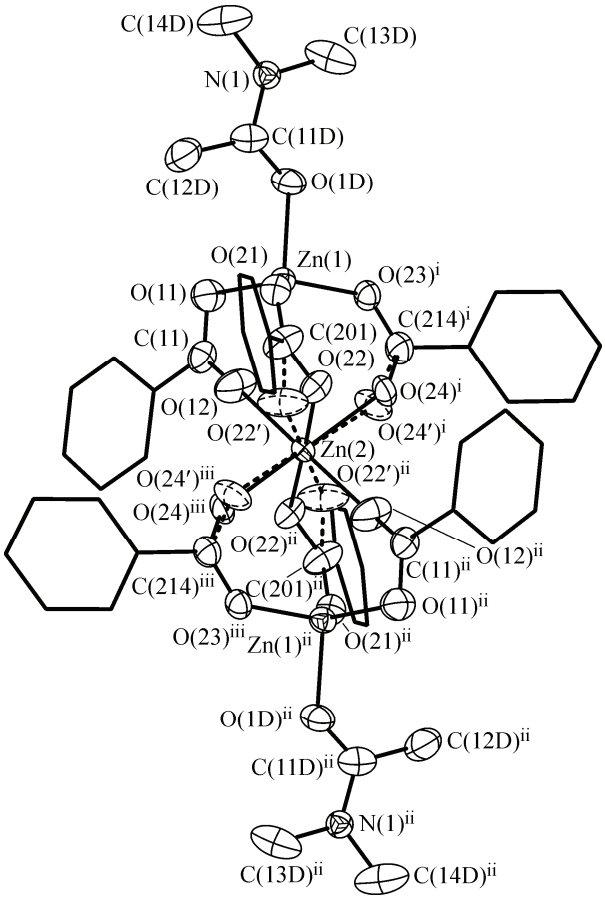

Рис. 1. Координационное окружение катионов цинка в **1**. Координаты зависимых атомов получены следующими операциями симметрии: ^{i} 1/2+*x*, 1/2–*y*, –1/2+*z*; ^{ii} –*x*, 1–*y*, –*z*; ^{iii} –1/2–*x*, 1/2+*y*, 1/2–*z*

Zn(2) состоит из шести атомов кислорода (O(12), O(22), O(24)) карбоксильных групп шести лигандов $bpdc^{2-}$, при этом 4 из шести атомов кислорода четырех карбоксильных групп лигандов $bpdc^{2-}$ разупорядочены по двум позициям (O(22), O(22′), O(24), O(24′)). Длины связей Zn(1)—O (1,936(3)—2,006(3) Å) и Zn(2)—O (2,032(8)—2,083(3) Å) лежат в пределах обычных расстояний для тетраэдрических и октаэдрических комплексов Zn(II) соответственно. Связываясь посредством мостиковых карбоксилатных групп (по μ_2,η^2-типу), катионы Zn(1) и Zn(2) образуют трехъядерные фрагменты $\{Zn_3(\mu_2\text{-RCOO-}O,O')_6L_2\}$ (см. рис. 1). Такие трехъядерные фрагменты соединяются друг с другом посредством мостиковых лигандов $bpdc^{2-}$, образуя слои гексагональной топологии (рис. 2). Укладываясь вдоль нормали к плоскости (101), слои образуют пятислойную упаковку (рис. 3). Выступающие над и под каждым слоем координированные молекулы DMA попадают в пустоты соседних слоев. Оставшееся пространство в полостях внутри слоя занимают гостевые молекулы DMA.

Металл-органический координационный полимер **2** получен при нагревании раствора нитрата цинка, бензол-1,4-дикарбоновой кислоты и имидазола в DMF. Кристаллическая структура соединения **2** установлена методом РСА. В структуре **2** присутствуют два кристаллографически независимых катиона цинка. Координационное окружение Zn(1) состоит из трех атомов кислорода (O(11), O(13), O(21)) карбоксильных групп трех лигандов bdc^{2-}, атома азота (N(1)) молекулы имидазола и атома кислорода (O(1M)) молекулы воды (рис. 4). Длины связей Zn(1)—O(bdc) лежат в диапазоне 1,952(4)—2,010(3) Å, расстояние Zn(1)—N(1) составляет 1,967(5) Å.

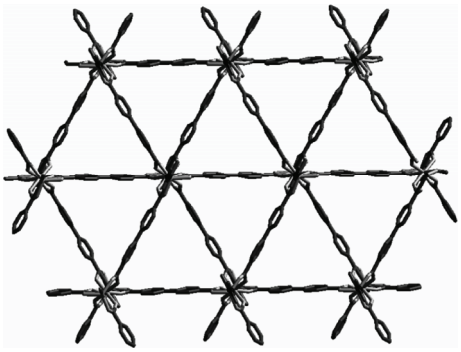

Рис. 2. Строение слоя соединения **1**. Атомы водорода и гостевые молекулы DMA не показаны

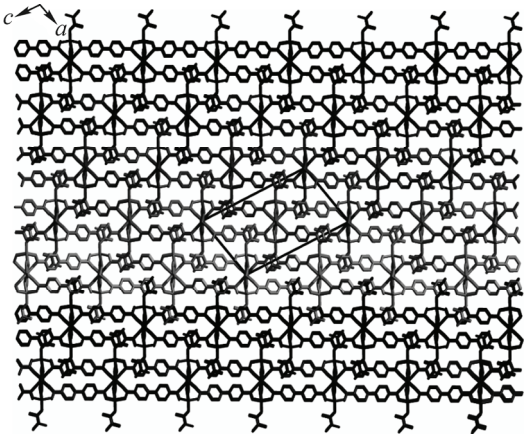

Рис. 3. Упаковка слоев в **1**

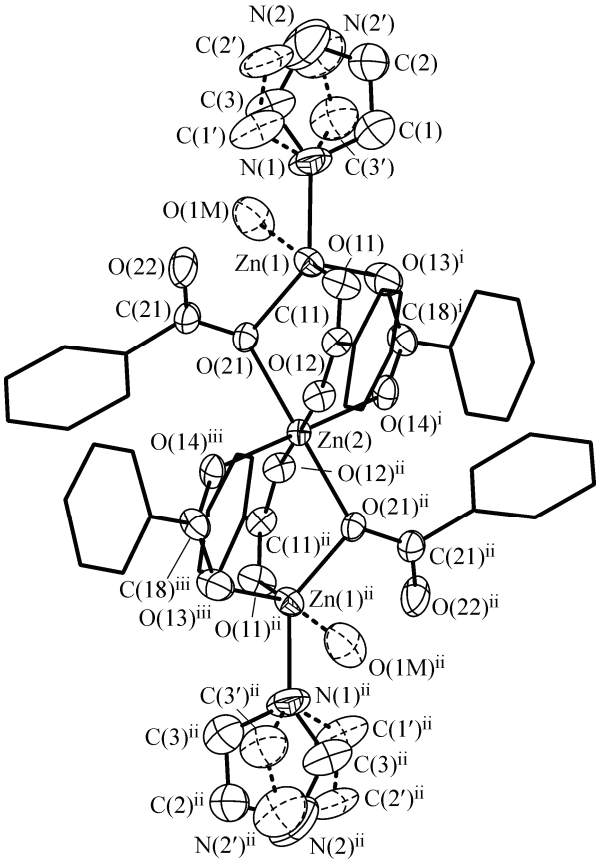

Рис. 4. Координационное окружение катионов цинка в **2**. Координаты зависимых атомов получены следующими операциями симметрии: ^{i} 1/2+*x*, 3/2–*y*, 1/2+*z*; ^{ii} –*x*, 1–*y*, 1–*z*; ^{iii} –1/2–*x*, –1/2+*y*, 1/2–*z*

Расстояние Zn(1)—O(1M) значительно длиннее и составляет 2,376(19) Å, при этом позиция O(1M) заселена на четверть. Таким образом, координационное число Zn(1) равно 4+1. Координированный имидазол разупорядочен по двум ориентациям (см. рис. 4). Октаэдрическое окружение Zn(2) состоит из шести атомов кислорода (O(12), O(14), O(21)) карбоксильных групп шести лигандов bdc^{2-}. Длины связей Zn(2)—O(bdc) лежат в диапазоне 2,041(3)—2,183(3) Å. Катионы Zn(1) и Zn(2) связаны между собой посредством мостиковых карбоксилатных групп лигандов bdc^{2-} (4 по μ_2,η^2-типу и 2 по μ_2,η^1-типу), образуя при этом трехъядерный фрагмент $\{Zn_3(\mu_2\text{-RCOO-}O,O')_4(\mu_2\text{-RCOO-}O)_2L_2\}$ (см. рис. 4). Такие трехъядерные фрагменты соединяются друг с другом посредством мостиковых лигандов bdc^{2-}, образуя слои гексагональной топологии, аналогичные найденным в **1** (рис. 5). Укладываясь вдоль нормали к плоскости (101), слои образуют двухслойную упаковку (рис. 6). В межслоевом пространстве располагаются выступающие над и под каждым слоем молекулы координированного имидазола и разупорядоченные гостевые молекулы воды.

Полученные МОКП **1** и **2** обладают схожим строением с описанными в литературе $[Zn_3(bdc)_3(EtOH)_2]$ [4], $[NH_2(CH_3)_2]_2[Zn_3(bdc)_4]\cdot DMF\cdot H_2O$, $[NH_2(CH_3)_2]_2[Zn_3(bpdc)_4]\cdot 5DMF$ [5], $[Zn_3(bdc)_3(H_2O)_2]\cdot 4DMF$ [6]. Однако лигандное окружение из DMA и имидазола описано впервые. Интересным представляется то, что в кристаллах соединения **1** реализуется пятислойная упаковка слоев, что является редко встречающимся случаем в химии слоистых МОКП.

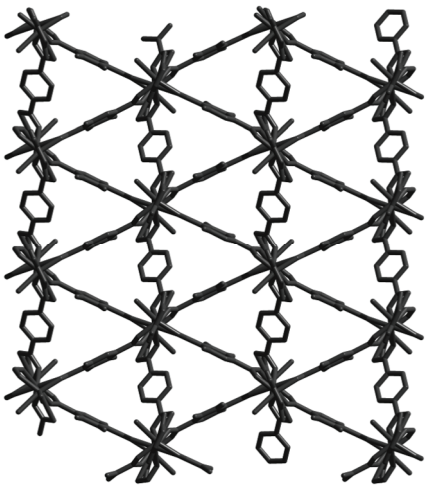

Рис. 5. Строение слоя в **2**

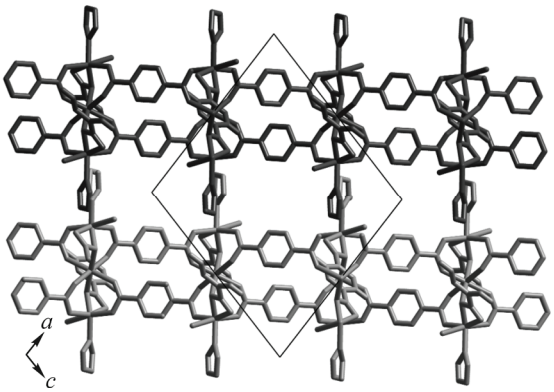

Рис. 6. Упаковка слоев в **2**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе получены и изучены структуры двух новых слоистых металл-органических координационных полимеров $[Zn_3(dma)_2(bpdc)_3]\cdot 3DMA$ (**1**) и $[Zn_3(im)_2\cdot\cdot(bdc)_3]\cdot 1{,}5H_2O$ (**2**). Строение и состав полученных МОКП определены методом РСА. Оба МОКП состоят из трехъядерных карбоксилатных комплексов цинка. Упаковка слоев в соединениях **1** и **2** — пяти- и двухслойная соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН 5.6.1), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robson R.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3735 – 3744.
2. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwing N.W. et al.* // Nature. – 2003. – **423**. – P. 705 – 714.
3. *Suh M.P., Park H.J., Prasad T. et al.* // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 782 – 835.
4. *Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.* // Успехи химии. – 2011. – **80**. – С. 1061 – 1086.
5. *Hawxwell S., Adams H., Brammer L.* // Acta Crystallogr. – 2006. – **B62**. – P. 808 – 814.
6. *Sapchenko S.A., Dybtsev D.N., Samsonenko D.G. et al.* // New J. Chem. – 2010. – **34**. – P. 2445 – 2450.
7. *Sun J., Zhou Y., Fang Q.* // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 8677 – 8684.
8. *Williams C., Blake A., Hubberstey P.* // Chem. Commun. – 2005. – P. 5435 – 5437.
9. *Завахина М.С., Самсоненко Д.Г., Юткин М.П. и др.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**. – С. 404 – 407.
10. *Bruker* Advanced X-ray Solutions. Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2004.
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.