

УДК 548.736

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ  
ДОДЕКАГИДРАТА ТРИС(ФЕНАНТРОЛИН)ЦИНК(II)-  
2,2'-БИПИРИДИЛ-5,5'-ДИКАРБОКСИЛАТА**

© 2010 Э.-З. Гао\*, Ш.-Х. Лю

*Химико-технологический институт, Шеньян, Китай**Статья поступила 26 августа 2009 г.**С доработки — 21 апреля 2010 г.*

Синтезирован комплекс  $[\text{Zn}(\text{phen})_3](2,2'\text{-Віру-5,5'}\text{-дикарбоксилат}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура этого соединения. Кристаллы координационного соединения имеют моноклинную элементарную ячейку с параметрами:  $a = 12,2533(14)$ ,  $b = 18,976(2)$ ,  $c = 22,426(3)$  Å,  $\beta = 105,675(2)^\circ$ ,  $V = 5020,54(300)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/n$ . Полиэдр атома Zn — искаженный октаэдр, образованный за счет координации шести атомов N трех молекул phen. В структуре образуются трехмерные ансамбли вследствие  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия молекул phen, а также молекул phen и 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоксилат-иона. Анион 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоксилат и 12 молекул воды свободны в структуре, но молекулы кристаллизационной воды образуют кластеры.

**Ключевые слова:** кристаллическая структура, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновая кислота,  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействие, водные кластеры.

Цинк является важным элементом жизни. В биологических системах цинк участвует в различных метаболических процессах, в том числе в синтезе и расщеплении сахаров, жиров, белков и нуклеиновых кислот; практически имеет особую биологическую активность и используется в каталитических процессах [ 1 ]. Супрамолекулярные соединения с ионами цинка в качестве центрального атома и изучение их структуры дают важную информацию, необходимую для понимания биологических явлений, вызываемых комплексами этого металла в жизненно важных процессах [ 2, 3 ]. В исследованных структурах ион  $\text{Zn}^{2+}$  имеет координационное число (КЧ) 6 или 4+1 [ 4—6 ].

Мы провели реакцию нитрата цинка с 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислотой. Получили соединение, в котором преимущественно в координации к цинку участвует только 1,10-фенантролин, три молекулы которого образуют искаженный  $\text{Zn}(\text{II})$ -октаэдр (КЧ 6). Анион 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислоты не координирован в структуре. При этом между различными по природе лигандами существуют слабые  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия. Вследствие  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействий в структуре образуются трехмерные ансамбли катионов. Молекулы кристаллизационной воды объединяются, образуя кластеры. В настоящее время исследование полимеризации молекул воды и ее кластеризация составляют одну из горячих научных проблем [ 7, 8 ].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для получения соединения использовали нитрат цинка, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновую кислоту и гидроксид натрия квалификации Ос.Ч.

\* E-mail: ejgao@yahoo.com.cn

Раствор (10 мл, 0,1 ммоль) 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислоты вливали в раствор (10 мл, 0,1 ммоль)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в воде, корректируя pH смешанного раствора до нейтрального добавлением (0,1 М) NaOH. Затем этот раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч. Потом к нему добавляли раствор воды и этанола ( $V_{H_2O} / V_{C_2H_5OH} = 4/1$ ) 10 мл (0,1 ммоль) 1,10-фенантролина, продолжая перемешивание на магнитной мешалке в течение последующих 4 ч. Фильтровали через бумажный фильтр и далее раствор оставляли на статическое хранение при комнатной температуре. Через неделю появились бесцветные прозрачные кристаллы. Элементный анализ: найдено, %: С 53,79, Н 5,39, О 23,87, N 10,67, Zn 6,17. Для  $C_{48}H_{54}O_{16}N_8Zn$  вычислено, %: С 54,17, Н 5,11, О 24,05, N 10,53, Zn 6,14. При сравнении мы видим, что результаты элементного анализа совпадают с вычисленными значениями.

ИК спектральный анализ соединения 3418(m), 3055(m), 1582(s), 1530(s), 1489(s), 1384(s), 1006(s), 839(s), 782(s), 702(s)  $cm^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгеноструктурного анализа получена информация о строении кристалла этого соединения. Детали эксперимента и кристаллографические характеристики приведены в табл. 1. Кристалл характеризуется как моноклинный (пространственная группа  $P2_1/n$ ). Окончательные значения позиционных и эквивалентных изотропных тепловых параметров базисных атомов приведены в табл. 2, а основные межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

В комплексных катионах каждый атом Zn находится в окружении шести атомов N трех молекул phen, образующих искаженный октаэдр. Межатомные расстояния Zn1—N1 2,167(5), Zn1—N2 2,155(5), Zn1—N3 2,157(5), Zn1—N4 2,168(5), Zn1—N5 2,169(5), Zn1—N6 2,147(5) Å близки к межатомным расстояниям Zn—N в комплексах аналогичных структур [9]. В структуре комплексного катиона атомы N1, N2, N3 и N6 находятся в экваториальной плоскости искаженного октаэдра, N4 и N5 занимают аксиальные положения, *транс*-аксиальный валентный угол N4Zn1N5 167,10(18)° имеет большое отклонение от 180°. В экваториальной плоскости сумма четырех *цис*-углов 361,8° (N1—Zn1—N2 76,88(19), N2—Zn1—N6 91,98(18), N6—Zn1—N3 100,16(18), N3—Zn1—N1 92,78(18)°). Отклонение от идеального значения 360° равно 1,8°.

Очевидно, что Zn1, N1, N2, N3, N6 некопланарны, поэтому этот комплекс мы считаем искаженным октаэдром.

Т а б л и ц а 1

Основные кристаллографические данные эксперимента

Эмпирическая формула	$[C_{48}H_{54}N_8O_{16}Zn]$	$F(000)$	3276,0
Молекулярный вес	1064,38	Пределы $h, k, l$	$-6 \leq h \leq 14, -22 \leq k \leq 22,$ $-26 \leq l \leq 24$
Температура, К	273(2)	Размер кристалла, мм	0,311×0,156×0,089
Дифрактометр	Brucker Smart 1000 CCD diffractometer	Диапазон $\theta$ , град.	1,43—25,07
Длина волны, Å	0,71073	$N_{hkl}$ измер. / $N_{hkl}$ незав.	25826 / 8864
Монохроматор	Графит	$[R(int) = 0,1217]$	
Сингония	Моноклинная	Абсолютный град.%	99,5
Простр. группа	$P2_1/n$	Метод уточнения	МНК полноматр. по $F^2$
Параметры элем. ячейки, Å, град.	$a = 12,2533(14),$ $b = 18,976(2),$ $c = 22,426(3),$ $\beta = 105,675(2)$	$N_{hkl} / N_{par}$	8864 / 658
Объем, Å <sup>3</sup>	5020,54 (300)	GOOF для $F^2$	0,976
$Z; d_{выч}, г/см^3$	4; 1,41088	$R$ -фактор, $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0737, wR2 = 0,1488$
Коэф. погл., мм <sup>-1</sup>	7,434	$R$ -фактор(по всем $I_{hkl}$ )	$R1 = 0,1678, wR2 = 0,1879$
		$\Delta\rho(max)$ и $\Delta\rho(min), e/\text{Å}^3$	0,548 и $-0,338$

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов ( $\times 10^4$ ) и тепловые факторы ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	АТОМ	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Zn1	9459(6)	2713(3)	5322(3)	29(2)	C19	11933(7)	3865(3)	7440(3)	46(2)
N1	9674(4)	3656(2)	4821(2)	30(1)	C20	10790(6)	3741(3)	7103(3)	35(2)
N2	7741(4)	3036(2)	4890(2)	30(1)	C21	10567(5)	3347(3)	6551(3)	27(1)
N3	11230(4)	2678(2)	5821(2)	30(1)	C22	9865(7)	3995(3)	7286(3)	43(2)
N4	9500(5)	3239(2)	6186(2)	31(1)	C23	8790(7)	3881(3)	6926(3)	46(2)
N5	9683(4)	2025(2)	4592(2)	30(1)	C24	8649(6)	3506(3)	6376(3)	41(2)
N6	8912(4)	1710(2)	5579(2)	31(1)	C25	10120(5)	2171(3)	4126(3)	35(2)
N7	2268(6)	2167(3)	8062(3)	67(2)	C26	10208(6)	1681(4)	3683(3)	43(2)
N8	4135(6)	1246(3)	7813(3)	67(2)	C27	9813(6)	1015(4)	3723(3)	48(2)
O1	-596(4)	3073(3)	8466(2)	51(1)	C28	9344(6)	833(3)	4201(3)	43(2)
O2	-1592(4)	2092(2)	8165(2)	47(1)	C29	9300(5)	1358(3)	4632(3)	31(2)
O3	6600(4)	234(2)	7093(2)	50(1)	C30	8893(6)	159(4)	4277(3)	53(2)
O4	5381(4)	209(2)	6157(2)	48(1)	C31	8461(6)	4(3)	4748(3)	52(2)
C1	10642(6)	3949(3)	4772(3)	41(2)	C32	8452(5)	519(3)	5207(3)	40(2)
C2	10662(7)	4558(3)	4422(3)	47(2)	C33	8878(5)	1198(3)	5152(3)	29(1)
C3	9662(7)	4866(3)	4125(3)	49(2)	C34	8037(6)	390(4)	5721(3)	51(2)
C4	8622(6)	4592(3)	4175(3)	38(2)	C35	8074(6)	914(4)	6153(3)	48(2)
C5	8684(6)	3977(3)	4526(3)	29(1)	C36	8540(5)	1569(3)	6067(3)	37(2)
C6	7576(7)	4906(3)	3897(3)	51(2)	C37	1340(6)	2448(3)	8242(3)	36(2)
C7	6603(7)	4627(4)	3956(3)	51(2)	C38	263(6)	2164(3)	8039(3)	34(2)
C8	6616(6)	3979(3)	4299(3)	37(2)	C39	-709(6)	2460(4)	8240(3)	40(2)
C9	7652(5)	3657(3)	4573(2)	28(1)	C40	120(6)	1584(3)	7657(3)	42(2)
C10	5627(6)	3657(4)	4370(3)	45(1)	C41	1010(6)	1310(3)	7459(3)	43(2)
C11	5716(6)	3017(4)	4680(3)	41(2)	C42	2081(6)	1594(3)	7653(3)	31(1)
C12	6789(5)	2725(3)	4925(3)	37(2)	C43	3019(6)	1296(3)	7434(3)	35(2)
C13	12085(6)	2395(3)	5639(3)	37(2)	C44	2821(6)	1071(3)	6819(3)	44(2)
C14	13209(6)	2473(3)	5960(3)	47(2)	C45	3666(6)	784(3)	6605(3)	45(2)
C15	13476(6)	2859(4)	6494(3)	49(2)	C46	4751(6)	717(3)	6970(3)	34(2)
C16	12609(6)	3167(3)	6702(3)	34(2)	C47	5657(7)	371(3)	6730(3)	41(2)
C17	11483(5)	3055(3)	6356(3)	27(1)	C48	4982(6)	950(3)	7580(3)	43(2)
C18	12806(7)	3602(3)	7246(3)	48(2)					

В структуре анион 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислоты не координирован к металлу, угол между двумя пиридиновыми кольцами составляет 38,27°. В сравнении с 1,10-фенантролином по способности к координации к металлу 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоксилат-ион не имеет преимуществ, два атома N и четыре атома O его не участвуют в координации. Но между ним и 1,10-фенантролиновыми лигандами существуют слабые  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия. Строение комплексного катиона и аниона приведено на рис. 1.

В комплексном катионе углы между плоскостями трех лигандов 1,10-фенантролина составляют 67,21, 79,86 и 86,82°, phen кольца прилегающих катионов повторяются инверсионно, расстояния между центрами колец 3,597(3) и 3,616(3) Å, а расстояния между кольцами аниона 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислоты и 1,10-фенантролина 3,474(3) и 3,583 Å. Это указывает на возникновение  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия как между молекулами phen, так и между молекулами phen и анионов 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты [10]. Так образуются трехмерные ансамбли, взаимное расположение которых показано на рис. 2.

Основные межатомные расстояния  $d$ , Å и валентные углы  $\omega$ , град.

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
Zn1—N6	2,147(5)	C29—N5	1,361(7)	N6—Zn1—N2	91,98(18)	N1—Zn1—N4	96,12(17)
Zn1—N2	2,155(5)	C33—N6	1,358(7)	N6—Zn1—N3	100,16(18)	N6—Zn1—N5	77,33(18)
Zn1—N3	2,157(5)	C36—N6	1,323(7)	N2—Zn1—N3	164,97(18)	N2—Zn1—N5	97,96(18)
Zn1—N1	2,167(5)	C37—N7	1,409(8)	N6—Zn1—N1	164,05(18)	N3—Zn1—N5	93,34(18)
Zn1—N4	2,168(5)	C42—N7	1,402(8)	N2—Zn1—N1	76,88(19)	N1—Zn1—N5	92,75(17)
Zn1—N5	2,169(5)	C43—N8	1,405(8)	N3—Zn1—N1	92,78(18)	N4—Zn1—N5	167,10(18)
C1—N1	1,341(7)	C48—N8	1,399(8)	N6—Zn1—N4	95,86(18)	O1—C39—O2	124,3(7)
C5—N1	1,358(7)	C39—O1	1,261(7)	N2—Zn1—N4	93,16(19)	O3—C47—O4	123,7(7)
C9—N2	1,366(7)	C39—O2	1,260(8)	N3—Zn1—N4	76,93(19)		
C12—N2	1,327(7)	C47—O3	1,247(8)				
C13—N3	1,336(7)	C47—O4	1,273(7)				
C17—N3	1,359(7)	C38—C39	1,494(9)				
C21—N4	1,358(7)	C46—C47	1,509(9)				
C24—N4	1,327(7)	C42—C43	1,478(8)				
C25—N5	1,326(7)						

Кроме того в элементарной ячейке кристаллической структуры 24 молекулы кристаллизационной воды образуют кластер, в котором 3 шестичленных кольца связаны посредством "общих ребер", а оставшиеся 10 молекул воды centrosymmetricно распределены в этих трех кольцах по отношению к ним, оставаясь концевыми. Водородные связи между молекулами, образующими водный кластер, O8—O10 2,801, O10—O13 2,802, O13—O8 2,756, O8—O5 2,788, O5—O7 2,827, O7—O11 2,826, O11—O6 2,899, O6—O13 2,820, O13—O8 2,756, O10—O14 2,756, O11—O9 2,754, O7—O12 2,806, O6—O5 2,775, O13—O16 2,839 Å. Углы в трех кольцах, образованных молекулами воды: O10O13O8 103,81, O13O8O10 118,37, O8O10O13 137,73, O8O13O6 113,38, O13O6O11 120,51, O6O11O7 121,42, O11O7O5 103,65, O7O5O8 122,03, O5O8O13 120,32°. Среднее кольцо является симметричным, сумма шести углов 719,82° в основном соответствует сумме внутреннего угла правильного гексагонального кольца (720°). Поэтому 6 атомов O этого кольца расположены в одной плоскости. По обе стороны от него 2 шестичленных кольца расположены centrosymmetricно относительно центрального, сумма шести углов в них

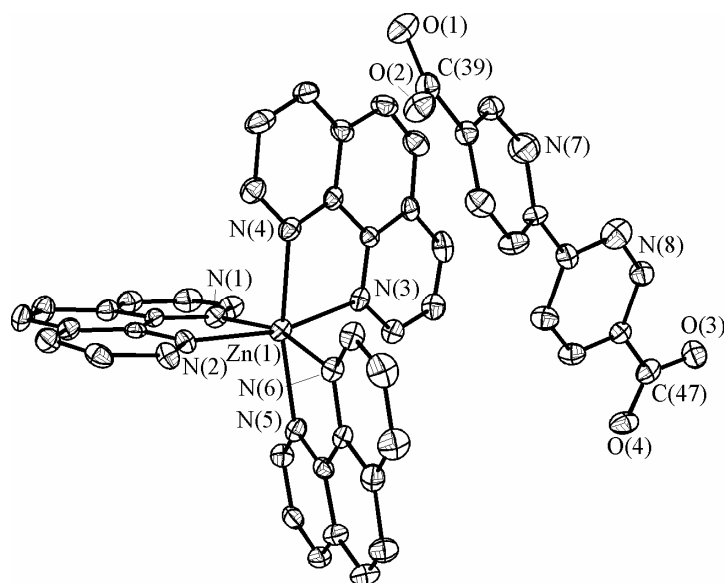


Рис. 1. Строение катиона  $Zn(phen)_3$  и аниона (2,2'-Виру-5,5'-дикарбоновой кислоты) с обозначениями атомов цинка и азота в структуре додекагидрата трис(фенантролин)цинк(II) 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоксилата

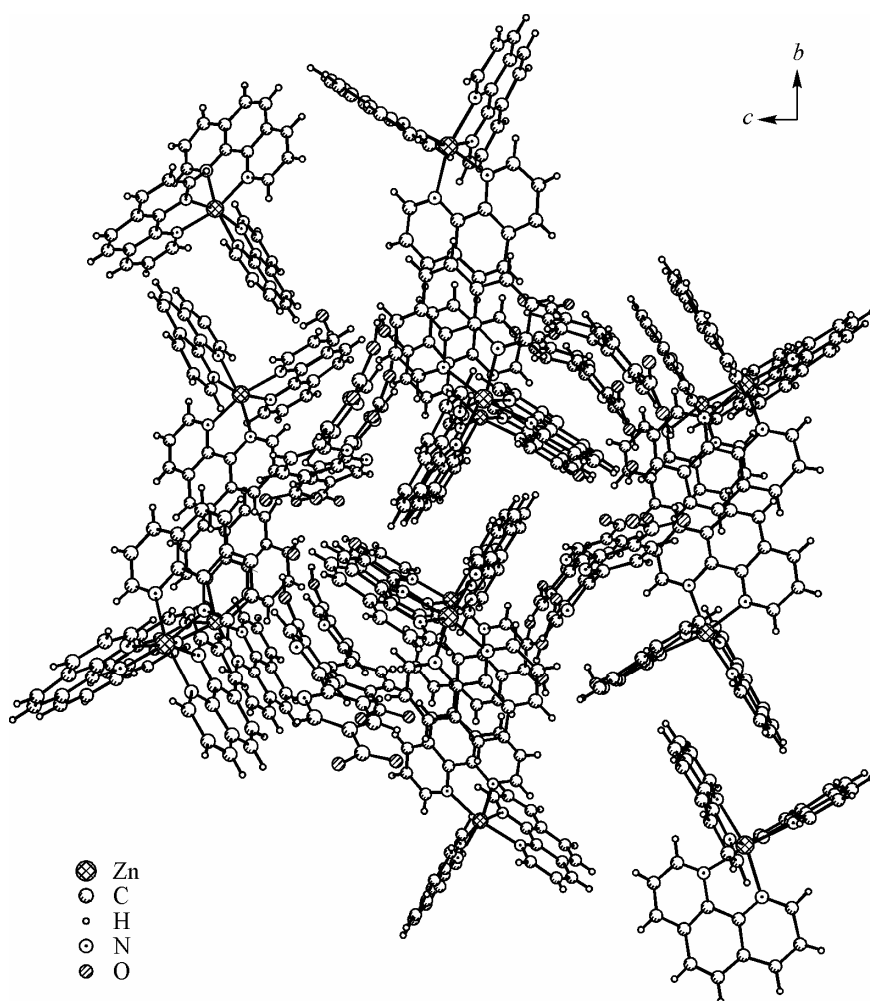


Рис. 2. Трехмерные ансамбли вследствие  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия молекул rhen, молекулы rhen и аниона 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислоты

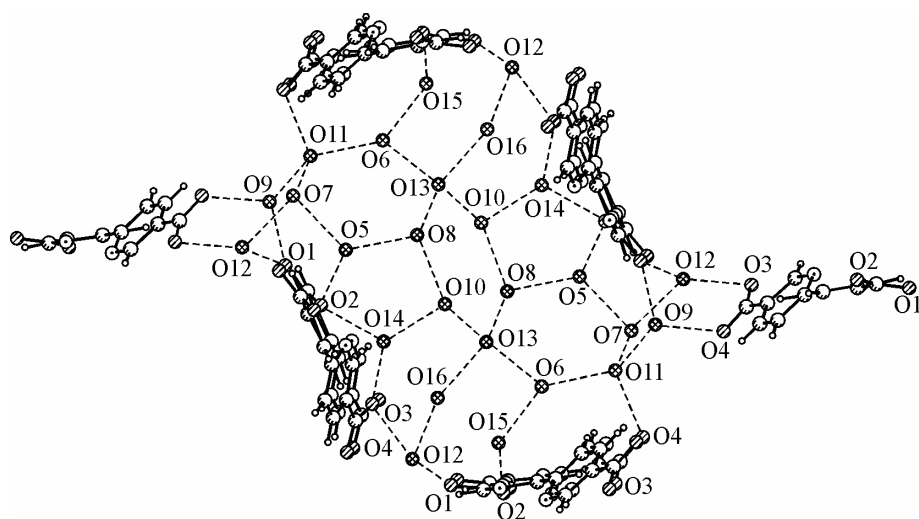


Рис. 3. Строение объединенных посредством водородных связей водного кластера и анионов 2,2'-бипиридил-5,5'-дикарбоновой кислоты

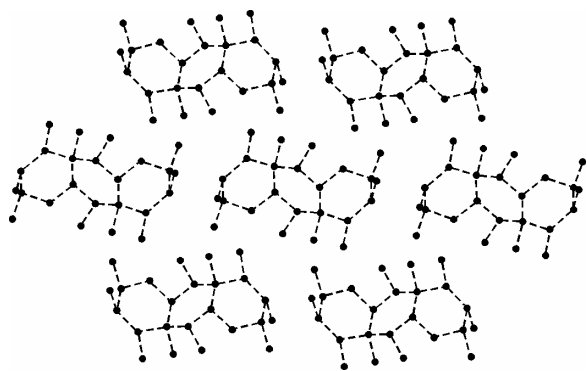


Рис. 4. Пространственное расположение водных кластеров, состоящих из 24 молекул воды

701,31°, что не соответствует сумме внутренних углов правильного гексагонального кольца (720°). Поэтому 6 атомов О каждого из колец не лежат в одной плоскости. В целом 3 водных кольца образуют форму кресла [12]. Атомы кислорода в анионе 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты и молекул воды образуют водородные связи, длины которых попадают в диапазон 2,421—3,028 Å [11].

Концевые атомы кислорода водного кластера O15, O14, O9, O12 связаны с атомами кислорода аниона 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты водородными связями, а атом O16 в образовании водородных связей не участвует (рис. 3). Структура пространственного расположения кластеризованной воды приведена на рис. 4. В целом, водородные связи между водными кластерами и анионами 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты образуют трехмерную клеточную структуру, общий вид которой показан на рис. 5.

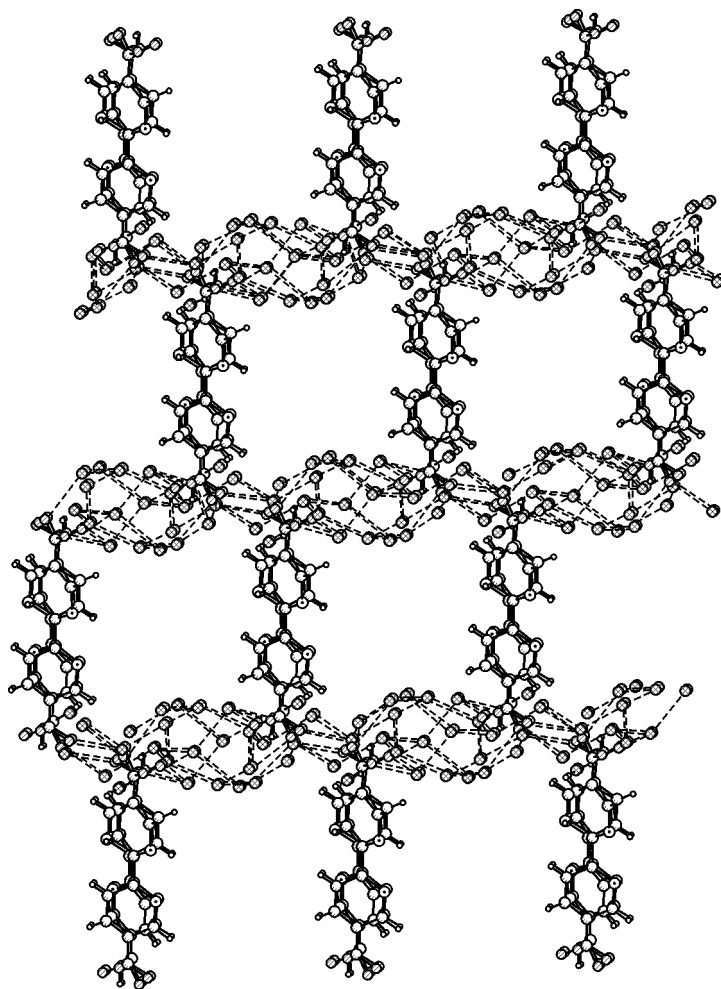


Рис. 5. Трехмерное представление взаимодействия между кластерами воды и анионами 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang K. *Bioinorganic Chemistry*, Tsinghua University Press, Beijing, 1988.
2. Blondin G., Girerd J.J. // *Chem. Rev.* – 1990. – **90**. – P. 1359.
3. Tahir M.M., Karlim K.D. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – **114**. – P. 7659.
4. Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Леонова Т.Г., Ларионов С.В. // *Журн. структур. химии.* – 2000. – **41**, № 1. – С. 196 – 201.
5. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Леонова Т.Г., Ларионов С.В. // *Журн. структур. химии.* – 2002. – **43**, № 1. – С. 132 – 140.
6. Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Леонова Т.Г., Ларионов С.В. // *Журн. структур. химии.* – 2001. – **42**, № 1. – С. 293 – 301.
7. Ludwig R. // *Chem. Phys. Chem.* – 2002. – **1**. – P. 53.
8. Henry M. // *Chem. Phys. Chem.* – 2002. – **3**. – P. 607.
9. Baca S.G., Simonov Y.A., Gdaniec M. *et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – **6**. – P. 685.
10. Janiak C.J. // *Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. – P. 3885.
11. Sun Ya-G., Wei D.Z., Gao E.Ju., Ding F. // *Acta Chim. Sinica.* – 2004. – P. 62.
12. Liu K., Gregory J.K., Brown M.G. *et al.* // *Nature.* – 1996. – **81**. – P. 501 – 503.