

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737:546.47:54-386

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА С 2-ЦИКЛОПЕНТЕН-1-ОНОМ

И.С. Хан^{1,2}, Д.Г. Самсоненко^{1,2}, В.П. Федин^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 12 мая 2015 г.

Выдерживанием пористого гомохирального металл-органического полимера $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot DMF$ ($DMF = N,N$ -диметилформамид, $H_2bdc =$ терефталевая кислота, $H_2lac = S$ -молочная кислота) в жидком 2-циклопентен-1-оне получено соединение включения $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot C_5H_6O$ и определена его кристаллическая структура.

DOI: 10.15372/JSC20150526

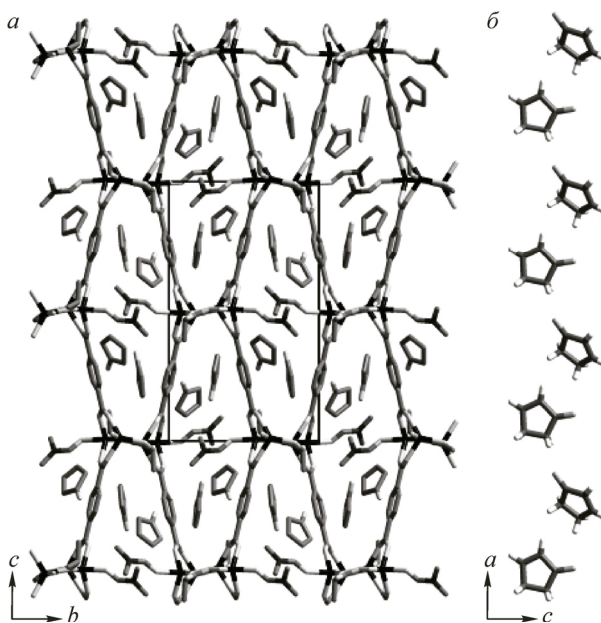
Ключевые слова: кристаллическая структура, пористые координационные полимеры, соединение включения, цинк.

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 для проведения в них химических реакций [10–12], например, реакции [2+2]-циклоприсоединения. В настоящей работе сообщается о получении и кристаллической структуре соединения включения на основе гомохирального пористого МОКП, полученного нами ранее [13], с 2-циклопентен-1-оном (C_5H_6O): $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot C_5H_6O$ (**1**) (DMF — N,N -диметилформамид, H_2bdc — терефталевая кислота, H_2lac — S -молочная кислота).

Экспериментальная часть. Исходные нитрат цинка, S -молочная кислота (H_2lac), терефталевая кислота (H_2bdc), 2-циклопентен-1-он и N,N -диметилформамид (DMF) были квалификации не ниже ХЧ и использовались в продажной форме без дополнительной очистки. Исходный $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot DMF$ получали по описанной методике [13]. Монокристаллы соединения включения $[Zn_2(dmf)(bdc)(lac)] \cdot C_5H_6O$ (**1**) получали выдерживанием кристаллов $[Zn_2(dmf) \times (bdc)(lac)] \cdot DMF$ в жидком 2-циклопентен-1-оне (C_5H_6O) в закрытом флаконе при комнатной температуре в течение недели.

РСА. Дифракционные данные для монокристалла соединения **1** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, φ - и ω -сканирование). Интегрирова-

Упаковка в кристалле соединения **1** (а) (проекция на плоскость *bc*, атомы водорода не показаны); взаимное расположение гостевых молекул 2-циклопентен-1-она в канале соединения **1** (б)



ние, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [14]. Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакета программ SHELX-2013 [15]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Детали PCA и основные кристаллоструктурные данные: $C_{19}H_{21}NO_9Zn_2$, $M = 538,11$, сингония ромбическая, пр. гр. $P2_12_12_1$, $a = 10,32871(18)$, $b = 11,7366(2)$, $c = 20,3354(3)$ Å, $V = 2465,15(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho(\text{выч.}) = 1,450$ г/см³, $\mu = 1,990$ мм⁻¹, $S = 1,116$, $R_1 = 0,0291$ для 5980 отражений с $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0,0933$ для всех 6389 независимых отражений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC-1063687; 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. Включение фотохимически активных молекул, содержащих кратные связи углерод—углерод, внутрь полостей МОКП с последующим облучением УФ светом открывает перспективы селективного протекания фотохимической реакции с образованием только одного из возможных продуктов, обусловленного предорганизацией и комплементарностью реагирующих молекул с размером и формой пор внутри МОКП. В связи с этим актуальной задачей является выбор подходящей матрицы-хозяина и получение соединений включения на ее основе с фотоактивными молекулами-гостями. Размер и форма полостей (каналов) МОКП должен соответствовать размеру и форме молекул-гостей, а симметрия каркаса не должна быть высокой, что позволит получить соединения включения с упорядоченным расположением гостевых молекул в полостях каркаса-хозяина. Большие размеры полостей и высокая симметрия каркаса часто приводит к сильному разупорядочению гостевых молекул. Подходящими кандидатами являются гомохиральные пористые МОКП, заведомо обладающие невысокой симметрией. В данной работе для получения соединения включения мы выбрали ранее описанный нами гомохиральный металл-органический каркас на основе цинка, терефталевой и *S*-молочной кислоты [13]. Данный каркас содержит изолированные каналы подходящего размера для включения молекул фотохимически активного 2-циклопентен-1-она.

Соединение включения $[Zn_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot C_5H_6O$ (**1**) получено в реакции обмена гостей при выдерживании кристаллов исходного $[Zn_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot \text{DMF}$ в жидком 2-циклопентен-1-оне (C_5H_6O). Кристаллическая структура соединения **1** представляет собой гомохиральный металл-органический каркас, в изолированных каналах которого располагаются гостевые молекулы 2-циклопентен-1-она (см. рисунок, а). Катионы цинка(II) располагаются в тригонально-бипирамидальном окружении из атомов кислорода. Расстояния Zn—O лежат в диапазоне 1,944(2)—2,141(2) Å (ср. 2,03(7) Å), что соответствует расстояниям, найденным в исходном $[Zn_2(\text{dmf})(\text{bdc})(\text{lac})] \cdot \text{DMF}$. В исходном МОКП присутствуют два типа молекул DMF: координированные к катионам цинка(II) и гостевые, располагающиеся в каналах металл-органического каркаса. В проведенной реакции обмена гостей происходит замещение только гостевых молекул DMF, в то время как координированные молекулы DMF сохраняются. Гостевые молекулы

2-циклопентен-1-она располагаются в канале таким образом, что СО-группа одной молекулы ориентирована в сторону СН₂-группы соседней (см. рисунок, б; расстояние С=О···Н—СН 2,69—2,71 Å). Заселенность позиции 2-циклопентен-1-она равна 1/2. Связывание молекул-гостей друг с другом и с каркасом хозяина происходит исключительно посредством ван-дер-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. – **10**. – P. 3297.
12. Ma L., Falkowski J.M., Abney C., Lin W. // *Nat. Chem.* – 2010. – **2**. – P. 838.
13. Dybtsev D.N., Nuzhdin A.L., Chun H. *et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – **45**. – P. 916.
14. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
15. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.35 (release 13-08-2014 CrysAlis171.NET).