

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.828.1:547.472:546.47:546.732:539.26

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДВУХ ГОМОХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *S*-3,3-ДИМЕТИЛМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

М.С. Завахина, Д.Г. Самсоненко, В.П. Федин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

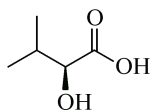
Статья поступила 12 января 2016 г.

Нагреванием водного раствора ацетатов цинка(II) или кобальта(II), 4,4'-бипиридила (bpy) и *S*-3,3-диметилмолочной кислоты (H_2dml) получены два гомохиральных координационных полимера $[Zn(H_2O)(bpy)(Hdml)](CH_3COO) \cdot 2H_2O$ (**1**) и $[Co(H_2O)(bpy)(Hdml)_2]$ (**2**). Кристаллическая структура установлена методом РСА. Соединение **1** имеет слоистую структуру, соединение **2** — цепочечную.

DOI: 10.15372/JSC20160432

Ключевые слова: кристаллическая структура, координационные полимеры, хиральные комплексы, супрамолекулярные взаимодействия.

Металл-органические координационные полимеры — широкий класс соединений, которые образуются посредством связывания катионов металла органическими мостиковыми лигандами [1—3]. При этом возможно использование нескольких органических линкеров, что позволяет получать разнолигандные соединения, в которых органические молекулы проявляют различную структурную и функциональную роль. С использованием такого двухлигандного подхода нами и другими исследовательскими группами были синтезированы несколько различных семейств координационных полимеров, содержащих в своей структуре хиральные центры [4—7]. Подобные соединения представляют интерес с точки зрения их применения в стереоселективном разделении и катализе [8—10]. На образование и структурные особенности гомохиральных координационных полимеров в ходе синтеза влияет множество факторов, таких как растворитель, время нагрева, используемые соли металлов [11—13]. Изучение данных факторов является важной, но до конца не решенной задачей в этой области современной химии. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и структурной характеристике двух новых соединений, имеющих различное строение, но образующихся в аналогичных условиях при реакции ацетатов цинка или кобальта с *S*-3,3-диметилмолочной кислотой (H_2dml) и 4,4'-бипирилом: $[Zn(H_2O)(bpy)(Hdml)](CH_3COO) \cdot 2H_2O$ (**1**) и $[Co(H_2O)(bpy)(Hdml)_2]$ (**2**).

*S*-3,3-диметилмолочная кислота (H_2dml)

Экспериментальная часть. Исходные реагенты $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, *S*-3,3-диметилмолочная кислота, 4,4'-бипиридил были квалификации не ниже ХЧ и использовались без дополнительной очистки.

Синтез $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{Hdml})](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1). Навески двуводного ацетата цинка (0,10 ммоль, 0,022 г), диметилмолочной кислоты (0,10 ммоль, 0,024 г) и 4,4'-бипиридила (0,10 ммоль, 0,016 г) нагревали при 100 °С в воде (2 мл) в течение 4 суток. Соединение **1** образуется в виде мелких бесцветных кристаллов. Состав и строение **1** установлено методом РСА монокристалла.

Синтез $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{Hdml})_2]$ (2). Соединение **2** в виде розовых кристаллов получено в условиях, аналогичных предыдущему синтезу, но с использованием четырехводного ацетата кобальта (0,10 ммоль, 0,025 г) вместо соли цинка. Состав и строение **2** установлено методом РСА монокристалла.

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные получены при 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker Apex Duo, оснащенный двухкоординатным детектором (MoK_α , графитовый монохроматор, сканирование по φ и ω). Учет поглощения проводили по расходимости эквивалентных отражений с использованием программы SADABS [14]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием пакетов программ SHELX-97 [15]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Величины основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2 и 3. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для **1** и **2**

Параметр	1	2
Брутто-формула	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{Zn}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{O}_7$
M , г/моль	451,77	467,37
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1$	$P2_1$
a, b, c , Å	11,4091(3), 8,4090(2), 11,4728(3)	5,7435(2), 16,9346(6), 11,4598(4)
β , град.	110,934(1)	97,752(2)
V , Å ³	1028,04(5)	1104,44(7)
Z	2	2
D (выч.), г/см ³	1,459	1,405
μ , мм ⁻¹	1,239	6,463
$F(000)$	472	490
Размер кристалла, мм	0,38×0,25×0,04	0,11×0,10×0,09
Область сканирования по θ , град.	1,90—28,46	4,69—69,90
Диапазон индексов hkl	$-15 < h < 16$, $-12 < k < 6$, $-16 < l < 16$	$-7 < h < 7$, $-21 < k < 21$, $-14 < l < 14$
N_{hkl} измер. / независ.	8825 / 3734	6997 / 3102
R_{int}	0,0182	0,0289
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	3603	2859
$T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$	0,9521 / 0,6502	0,5939 / 0,5366
Добротность по F^2	1,068	0,975
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0222$, $wR_2 = 0,0581$	$R_1 = 0,0267$, $wR_2 = 0,0551$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0,0235$, $wR_2 = 0,0587$	$R_1 = 0,0297$, $wR_2 = 0,0556$
Остаточная электронная плотность (max / min), е/Å ³	0,518 / -0,260	0,174 / -0,201

Т а б л и ц а 2

Значения основных длин связей (Å) и величины валентных углов (град.) в **1**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Zn(1)—O(1M)	2,0860(15)	O(1M)—Zn(1)—N(11)	87,47(7)	O(11)—Zn(1)—N(11)	91,87(8)
Zn(1)—N(11)	2,1780(14)	O(1M)—Zn(1)—N(12) ⁱ	92,48(7)	O(11)—Zn(1)—N(12) ⁱ	89,21(8)
Zn(1)—N(12) ⁱ	2,1849(14)	O(1M)—Zn(1)—O(12) ⁱⁱ	120,85(6)	O(11)—Zn(1)—O(12) ⁱⁱ	79,63(6)
Zn(1)—O(11)	2,0624(14)	O(1M)—Zn(1)—O(13)	84,35(6)	O(11)—Zn(1)—O(13)	75,10(5)
Zn(1)—O(12) ⁱⁱ	2,1505(12)	N(11)—Zn(1)—N(12) ⁱ	177,06(8)	O(12) ⁱⁱ —Zn(1)—N(11)	87,64(5)
Zn(1)—O(13)	2,1936(15)	N(11)—Zn(1)—O(13)	90,75(6)	O(12) ⁱⁱ —Zn(1)—N(12) ⁱ	89,86(5)
		N(12) ⁱ —Zn(1)—O(13)	92,17(6)	O(12) ⁱⁱ —Zn(1)—O(13)	154,61(6)
		O(11)—Zn(1)—O(1M)	159,43(6)		

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ *x*, *y*, *z*−1;
ⁱⁱ −*x*+2, *y*−1/2, −*z*.

Т а б л и ц а 3

Значения основных длин связей (Å) и величины валентных углов (град.) в **2**

Связь	<i>d</i>	Угол	ω	Угол	ω
Co(1)—O(1M)	2,0726(17)	O(1M)—Co(1)—N(11)	87,21(6)	O(11)—Co(1)—O(21)	92,59(6)
Co(1)—N(11)	2,1887(17)	O(1M)—Co(1)—N(12) ⁱ	91,34(7)	O(11)—Co(1)—O(23)	169,24(6)
Co(1)—N(12) ⁱ	2,1513(17)	O(1M)—Co(1)—O(21)	171,23(7)	O(21)—Co(1)—N(11)	87,93(6)
Co(1)—O(11)	2,0360(16)	O(1M)—Co(1)—O(23)	96,13(7)	O(21)—Co(1)—N(12) ⁱ	93,57(6)
Co(1)—O(21)	2,0752(16)	N(12) ⁱ —Co(1)—N(11)	178,47(8)	O(21)—Co(1)—O(23)	76,68(6)
Co(1)—O(23)	2,0958(16)	O(11)—Co(1)—O(1M)	94,62(7)	O(23)—Co(1)—N(11)	91,34(8)
		O(11)—Co(1)—N(11)	88,97(7)	O(23)—Co(1)—N(12) ⁱ	89,30(8)
		O(11)—Co(1)—N(12) ⁱ	90,66(7)		

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ *x*, *y*, *z*+1.

атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 1427928 и 1427929), а также могут быть получены у авторов.

Обсуждение результатов. Соединения **1** и **2** получены в аналогичных условиях нагреванием водных растворов ацетатов металлов и смеси органических лигандов, однако соотношение металл/диметиллактат-анион в итоговой структуре различно. Первое представляет собой слоистый координационный полимер, второе — цепочечный. Оба кристаллизуются в хиральной пространственной группе *P*2₁.

Независимая часть структуры **1** содержит один катион Zn(II), один анион Hdml[−], один анион CH₃НCOO[−], одну молекулу бру и три молекулы воды. Катион Zn(II) находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении (рис. 1). Атомы азота двух молекул бру занимают аксиальные позиции. Экваториальные позиции занимают два аниона Hdml[−] и одна молекула воды. Один из анионов Hdml[−] координируется посредством гидроксильной и карбоксильной группы, второй — только через карбоксильный атом кислорода. Расстояния Zn—N составляют 2,1780(14)—2,1849(14) Å, расстояния Zn—O составляют 2,0624(14)—2,1936(15) Å. Катионы Zn(II) связываются друг с другом через мостиковые лиганды бру с образованием цепей, параллельных оси *c*. Цепи объединяются друг с другом посредством мостиковых лигандов Hdml[−], образуя положительно заряженные гофрированные слои, располагающиеся параллельно плоскости *bc* (рис. 2). В пространстве между слоями располагаются молекулы кристаллизации-

Рис. 1. Координационное окружение атома цинка в **1** (эллипсоиды 50%-ой вероятности).

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: ⁱ $x, y, -1+z$; ⁱⁱ $2-x, -1/2+y, -z$

онной воды и ацетат-анионы, связывающие соседние слои за счет образования системы водородных связей: $\text{CO}_{\text{Ac}} \dots \text{HO}_{\text{dml}}$ 2,611 Å; $\text{CO}_{\text{Ac}} \dots \text{HOH}$ 2,628—2,794 Å; $\text{CO}_{\text{dml}} \dots \text{HOH}$ 2,830 Å; $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HOH}$ 2,840—2,888 Å.

В структуре **2** содержится один кристаллографически независимый катион Co(II) , два аниона Hdml^- и одна молекула bpy . Катионы кобальта находятся в октаэдрическом координационном окружении, аналогичном таковому в **1** (рис. 3). Расстояния Co—N составляют 2,1513(17)—2,1887(17) Å, расстояния Co—O составляют 2,0360(16)—2,0958(16) Å. Аквалиганд образует внутримолекулярную водородную связь с монодентатно координированной карбоксилатной группой лиганда Hdml^- ($\text{CO} \dots \text{HOH}$ 2,672 Å). Мостиковые лиганды bpy в *транс*-положении связывают катионы металла с образованием полимерных цепей, параллельных оси *c* (рис. 4). Полимерные цепи соединяются друг с другом в слои, параллельные плоскости *ac*, посредством образования водородных связей между карбоксильной группой, принадлежащей одной цепи, с гидроксильной группой ($\text{CO} \dots \text{HO}$ 2,575 Å) и координированной молекулой воды ($\text{CO} \dots \text{HOH}$ 2,706 Å), принадлежащими соседней цепи. Слои упаковываются перпендикулярно оси *b*. Соседние слои сдвинуты относительно друг друга на половину трансляции вдоль оси *c*. Стоит отметить, что образование изоструктурного соединения **2** на основе цинка и *S*-3,3-диметилмолочной кислоты возможно, если при синтезе использовать не водный, а водно-метанольный раствор [16].

Таким образом, в настоящей работе получены два новых гомохиральных координационных полимера различной размерности $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{Hdml})](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{Hdml})_2]$ и установлено их строение методом РСА.

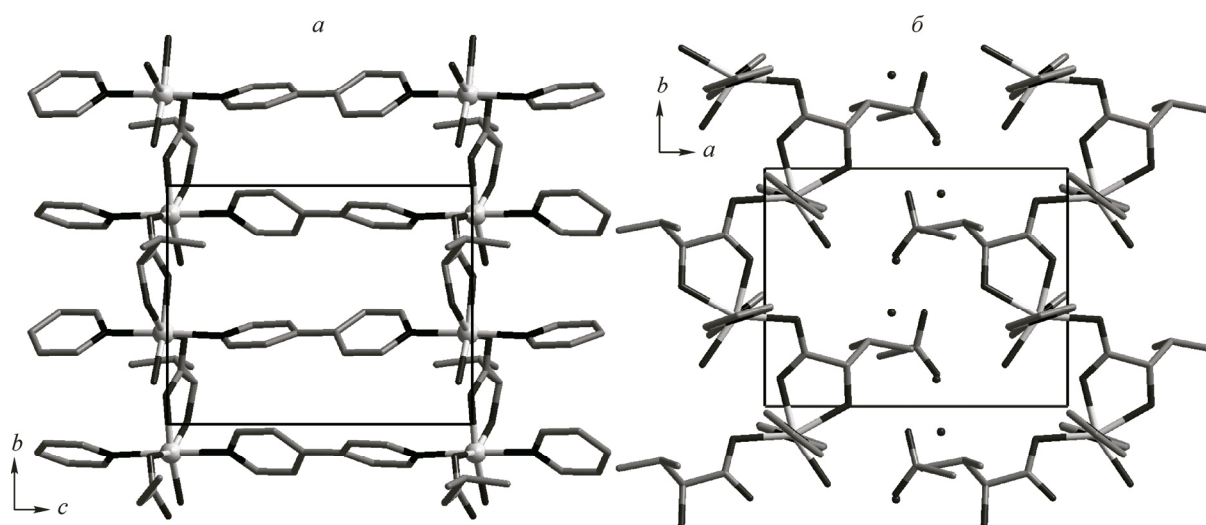


Рис. 2. Строение полимерного слоя (а) и упаковка полимерных слоев (б) в соединении **1**. Атомы водорода не показаны

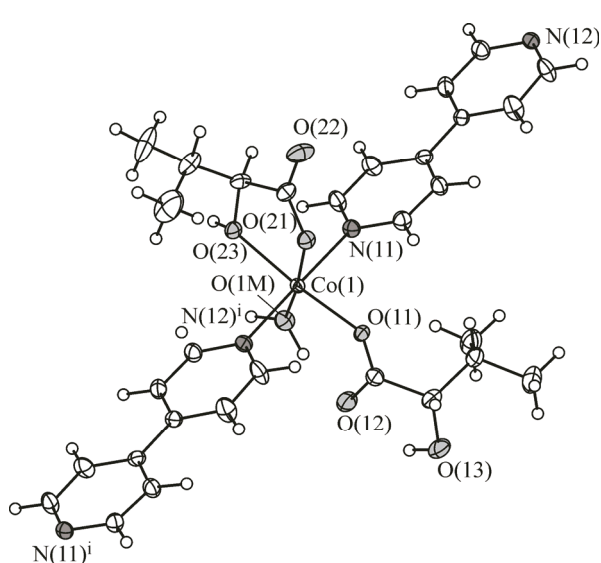


Рис. 3. Координационное окружение атома кобальта в **2** (эллипсоиды 50%-ой вероятности). Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операций симметрии: $^i x, y, 1+z$

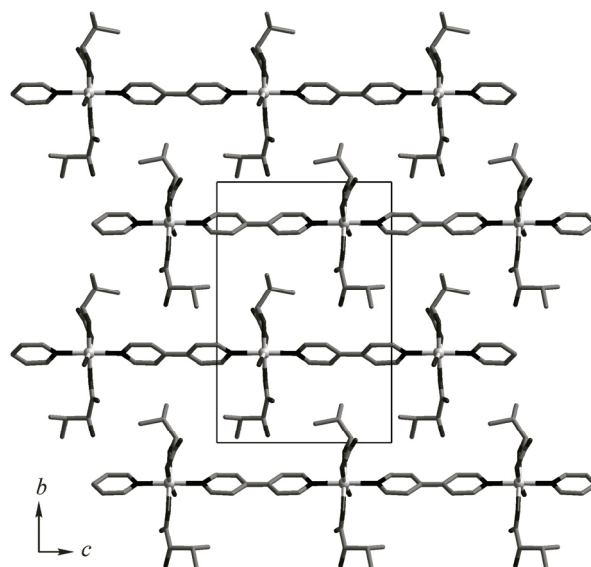


Рис. 4. Упаковка полимерных цепей в **2**. Атомы водорода не показаны

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perry IV J.J., Perman J.A., Zaworotko M.J. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1400.
2. Férey G. // Dalton Trans. – 2009. – P. 4400.
3. Janiak C., Vieth J.K. // New J. Chem. – 2010. – **34**. – P. 2366.
4. Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Virovets A.V., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // J. Solid State Chem. – 2014. – **210**. – P. 125.
5. Юткин М.П., Завахина М.С., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Изв. АН. Сер. Хим. – 2010. – **4**. – С. 719.
6. Perez B.J., Rebilly J.-N., Carter B., Bradshaw D., Bacsá J., Ganin A.Y., Park H., Trewin A., Vaidhyanathan R., Cooper A.I., Warren J.E., Rosseinsky M.J. // Chem. Eur. J. – 2008. – **14**. – P. 4521.
7. Rood J.A., Noll B.C., Henderson K.W. // J. Solid State Chem. – 2010. – **183**. – P. 270.
8. Liu Y., Xuan W., Cui Y. // Adv. Mater. – 2010. – **22**. – P. 4112.
9. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 1196.
10. Юткин М.П., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Успехи химии. – 2011. – **80**. – С. 1061.
11. Song F., Wang C., Falkowski J.M., Ma L., Lin W. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 15390.
12. Stock N., Biswas Sh. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 933.
13. Завахина М.С., Юткин М.П., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Координац. химия. – 2013. – **39**. – С. 211.
14. Bruker Advanced X-ray Solutions. – Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc, 2004.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
16. Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2015. – **641**. – P. 590.