

УДК 546.561:547-386:547.828.1:539.26

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В ДВУХЦЕПОЧЕЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ  
НА ОСНОВЕ КАТИОНОВ МЕДИ(II) С ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ****М.С. Завахина<sup>1,2</sup>, Д.Г. Самсоненко<sup>1,2</sup>, Д.Н. Дыбцев<sup>1,2</sup>, В.П. Федин<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Россия

Статья поступила 14 июля 2014 г.

Нагреванием раствора нитрата меди(II), 4,4'-бипиридила (bpy), *S*-3-фенилмолочной (Phlac) или *R*-3-хлорминдальной (Clman) кислоты в ДМФА/Н<sub>2</sub>О были получены и структурно охарактеризованы два бицепочечных хиральных координационных полимера [Cu<sub>2</sub><sup>I</sup>(bpy)<sub>2</sub>(phlac)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O (1) и [Cu<sub>2</sub><sup>I</sup>(bpy)<sub>2</sub>(clman)](NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O (2).

**Ключевые слова:** медь, кристаллическая структура, цепочечные структуры, хиральные комплексы, супрамолекулярные взаимодействия.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы область координационных полимеров развивается особенно интенсивно, при этом наибольший интерес исследователей концентрируется вокруг каркасных пористых структур [1–4]. В таких соединениях формирование кристаллической структуры преимущественно определяется строительными блоками (мотивами), строение которых предопределяется координационной химией соответствующих катионов металлов или металлокластеров [5], где определяющее значение имеет геометрия прочных координационных связей. При переходе от каркасных к более низкоразмерным структурам — слоистым, цепочечным, молекулярным — супрамолекулярные взаимодействия выходят на первый план и начинают играть важную роль в организации кристаллической упаковки [6–10]. Получение новых низкоразмерных координационных полимеров и изучение межмолекулярных взаимодействий представляет таким образом фундаментальный научный интерес. С другой стороны, асимметричные хиральные кристаллические структуры перспективны для создания материалов с нелинейными оптическими свойствами [11, 12], ферроэлектриков [13] и других интересных приложений. В настоящей работе сообщается о синтезе и изучении кристаллического строения двух новых близких по строению бицепочечных (лестничных) координационных полимеров на основе катионов Cu(I) с 4,4'-бипиридилными мостиками и хиральными карбоксилатными лигандами. Соседние цепочечные мотивы взаимодействуют посредством π–π-стекинг-контактов и коротких водородных связей с участием анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и сольватных молекул H<sub>2</sub>O.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Исходные реагенты Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, *S*-3-фенилмолочная кислота, *R*-3-хлорминдальная кислота, 4,4'-бипиридил и *N,N'*-диметилформамид были квалификации не ниже ХЧ и использовались без дополнительной очистки. ИК спектры записывались на приборе Scimitar FTS 2000 в таблетках с KBr.

**Синтез  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{bpy})_2(\text{phlac})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1).** Навески  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 0,06 г), *S*-3-фенилмолочной кислоты (0,125 ммоль, 0,021 г) и 4,4'-бипиридила (0,25 ммоль, 0,039 г) смешали в растворе DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1), запаяли в стеклянной ампуле и нагревали при 100 °С в течение 48 ч. В результате образуются крупные оранжевые кристаллы, которые были промыты метанолом и высушены на воздухе. Выход 0,022 г (26 %). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 497 (ср), 571 (сл), 636 (сл), 730 (сл), 813 (с), 850 (сл), 876 (сл), 1009 (сл), 1067 (ср), 1218 (ср), 1337 (с), 1348 (с), 1417 (с), 1489 (ср), 1532 (ср), 1606 (с), 3043 (сл), 3061(сл), 3470 (ср).

**Синтез  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{bpy})_2(\text{chman})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).** Синтез 2 проводился в условиях, аналогичных 1, но с использованием *R*-3-хлорминдальной кислоты (0,125 ммоль, 0,023 г) вместо фенилмолочной. Выход 0,020 г (23 %). ИК спектр (KBr),  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 472 (ср), 540 (сл), 644 (сл), 722 (сл), 785(ср), 811 (с), 872 (сл), 933 (сл), 1066 (ср), 1097 (ср), 1218 (ср), 1327 (с), 1356 (с), 1416 (с), 1484 (ср), 1531 (ср), 1602 (с), 3049 (сл), 3095(сл), 3395 (ср).

**Рентгеноструктурное исследование.** Дифракционные данные получены при 150 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker Apex Duo, оснащенным двухкоординатным детектором ( $\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор, сканирование по  $\varphi$  и  $\omega$ ). 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 (для 1) и SHELX-2013 (для 2) [15]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Позиции атомов водорода части молекул воды локализованы не были. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Величины основных межатомных расстояний и ва-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические характеристики и параметры дифракционных экспериментов

	1	2
Соединение		
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_7$	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{ClCu}_2\text{N}_5\text{O}_7$
<i>M</i> , г/моль	684,64	705,05
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1$	$P1$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	7,6375(3), 19,9201(12), 18,0464(10)	12,4942(5), 14,4173(6), 15,7017(6)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	94,459(2)	84,8005(12), 73,4442(12), 89,1281(12)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2737,3(2)	2699,81(19)
<i>Z</i>	4	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,661	1,735
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1,613	1,734
<i>F</i> (000)	1400	1432
Размер кристалла, мм	0,20×0,08×0,07	0,34×0,06×0,04
Область сканирования по $\theta$ , град.	1,53—27,57	1,42—28,50
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-10 < h < 6$ , $-26 < k < 26$ , $-24 < l < 21$	$-17 < h < 17$ , $-20 < k < 20$ , $-21 < l < 20$
$N_{hkl}$ измер. / независ.	18119 / 12150	29037 / 22119
$R_{\text{int}}$	0,0178	0,0247
$N_{hkl}$ с $I > 2\sigma(I)$	9820	18591
Добротность по $F^2$	0,990	1,004
<i>R</i> -фактор [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0337$ , $wR_2 = 0,0664$	$R_1 = 0,0397$ , $wR_2 = 0,0903$
<i>R</i> -фактор (по всем отражениям)	$R_1 = 0,0493$ , $wR_2 = 0,0698$	$R_1 = 0,0545$ , $wR_2 = 0,0955$
Параметр абс. структуры	0,016(10)	0,008(8)
Остаточная эл. плотность (max / min), е/Å <sup>3</sup>	0,353 / -0,421	0,542 / -0,461

Значения основных длин связей и валентных углов в **1**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu(1)—N(11)	1.937(3)	Cu(2)—N(41)	1.923(3)	Cu(3)—O(21)	2.110(3)
Cu(1)—N(21)	1.927(3)	Cu(2)—O(12)	2.096(2)	Cu(4)—N(32)	1.928(3)
Cu(1)—O(11)	2.118(2)	Cu(3)—N(12)	1.930(3)	Cu(4)—N(42) <sup>i</sup>	1.914(3)
Cu(2)—N(31)	1.907(3)	Cu(3)—N(22) <sup>i</sup>	1.931(3)	Cu(4)—O(22)	2.102(2)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
N(11)—Cu(1)—O(11)	99.27(12)	N(31)—Cu(2)—O(12)	104.78(12)	N(22) <sup>i</sup> —Cu(3)—O(21)	105.58(12)
N(21)—Cu(1)—N(11)	151.51(13)	N(41)—Cu(2)—O(12)	102.21(12)	N(32)—Cu(4)—O(22)	98.88(13)
N(21)—Cu(1)—O(11)	109.01(12)	N(12)—Cu(3)—N(22) <sup>i</sup>	149.14(13)	N(42) <sup>i</sup> —Cu(4)—N(32)	152.37(13)
N(31)—Cu(2)—N(41)	152.75(13)	N(12)—Cu(3)—O(21)	104.82(12)	N(42) <sup>i</sup> —Cu(4)—O(22)	108.20(12)

Координаты зависимых атомов получены при действии следующего оператора симметрии: <sup>i</sup> *x*+1, *y*+1, *z*.

Т а б л и ц а 3

Значения основных длин связей и валентных углов в **2**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu(11)—O(111)	2.192(4)	Cu(21)—O(211)	2.129(4)
Cu(11)—N(11)	1.927(5)	Cu(21)—N(51)	1.934(5)
Cu(11)—N(32) <sup>i</sup>	1.925(5)	Cu(21)—N(72) <sup>ii</sup>	1.938(4)
Cu(12)—O(112)	2.168(4)	Cu(22)—O(212)	2.131(4)
Cu(12)—N(21)	1.922(5)	Cu(22)—N(61)	1.923(5)
Cu(12)—N(42) <sup>i</sup>	1.927(5)	Cu(22)—N(82) <sup>ii</sup>	1.906(5)
Cu(13)—O(121)	2.130(4)	Cu(23)—O(221)	2.157(4)
Cu(13)—N(12)	1.925(5)	Cu(23)—N(52)	1.929(5)
Cu(13)—N(31)	1.932(4)	Cu(23)—N(71)	1.915(4)
Cu(14)—O(122)	2.151(4)	Cu(24)—O(222)	2.142(4)
Cu(14)—N(22)	1.935(5)	Cu(24)—N(62)	1.906(5)
Cu(14)—N(41)	1.926(5)	Cu(24)—N(81)	1.916(5)
Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
N(11)—Cu(11)—O(111)	102.53(18)	N(51)—Cu(21)—O(211)	104.64(18)
N(32) <sup>i</sup> —Cu(11)—O(111)	101.52(18)	N(51)—Cu(21)—N(72) <sup>ii</sup>	153.8(2)
N(32) <sup>i</sup> —Cu(11)—N(11)	155.3(2)	N(72) <sup>ii</sup> —Cu(21)—O(211)	100.25(17)
N(21)—Cu(12)—O(112)	107.34(18)	N(61)—Cu(22)—O(212)	102.24(19)
N(21)—Cu(12)—N(42) <sup>i</sup>	154.9(2)	N(82) <sup>ii</sup> —Cu(22)—O(212)	104.10(18)
N(42) <sup>i</sup> —Cu(12)—O(112)	97.02(17)	N(82) <sup>ii</sup> —Cu(22)—N(61)	153.6(2)
N(12)—Cu(13)—O(121)	103.49(17)	N(52)—Cu(23)—O(221)	102.46(18)
N(12)—Cu(13)—N(31)	156.0(2)	N(71)—Cu(23)—O(221)	101.82(18)
N(31)—Cu(13)—O(121)	99.22(17)	N(71)—Cu(23)—N(52)	155.6(2)
N(22)—Cu(14)—O(122)	99.69(18)	N(62)—Cu(24)—O(222)	103.98(18)
N(41)—Cu(14)—O(122)	106.15(18)	N(62)—Cu(24)—N(81)	157.6(2)
N(41)—Cu(14)—N(22)	153.8(2)	N(81)—Cu(24)—O(222)	98.05(18)

Координаты зависимых атомов получены при действии следующих операторов симметрии: <sup>i</sup> *x*-1, *y*-1, *z*+1; <sup>ii</sup> *x*+1, *y*+1, *z*-1.

лентных 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 996568 и 996569), а также могут быть получены у авторов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нагревание нитрата меди(II), 4,4'-бипиридила (bpy), *S*-3-фенилмолочной (Hphlac) или *R*-3-хлорминдальной (Hclman) кислоты (рис. 1) в *N,N'*-диметилформамиде приводит к кристаллизации продуктов реакции **1** и **2** соответственно, в структуре которых содержатся только катионы меди(I). В обоих соединениях заряд катионов меди был однозначно установлен исходя из цвета кристаллов, характерной координационной геометрии ионов металла и межатомных расстояний, а также из принципа электронейтральности. Одноэлектронное восстановление меди, по-видимому, происходит за счет окисления спиртовых групп оксокарбоновых кислот в условиях сольвотермального синтеза и объясняет невысокий выход продуктов. Кристаллы **1** и **2** устойчивы на воздухе, однако при выдерживании кристаллов в маточном растворе в течение длительного времени происходит окисление катионов металла, о чем можно судить по изменению цвета, и разрушение кристаллов. По данным PCA, в структурах соединений **1** и **2** присутствуют двойные полимерные цепи со схожей структурой. Однако из-за разного способа относительно расположения цепей в кристалле соединения кристаллизуются в разных пространственных группах.

Асимметрическая часть соединения **1** содержит 4 катиона меди(I), 4 молекулы bpy, 2 аниона phlac<sup>-</sup>, 2 нитрат-аниона и молекулу кристаллизационной воды. Катионы меди(I) находятся в тригональном координационном окружении. Два координационных места заняты атомами N молекул bpy, а оставшееся место — карбоксилатным атомом O аниона phlac<sup>-</sup> (рис. 2). Катионы меди(I) связываются бипиридилными линкерами в две волнообразные цепи, соединяющиеся попарно анионами фенилмолочной кислоты так, что образуется двойная цепь лестничного типа. Катионы Cu(1) и Cu(2) соединяются через мостиковую карбоксилатную группу одного из

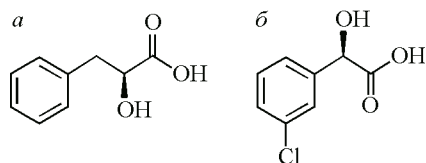


Рис. 1. Структурные формулы *S*-3-фенилмолочной (а) и *R*-3-хлорминдальной (б) кислот

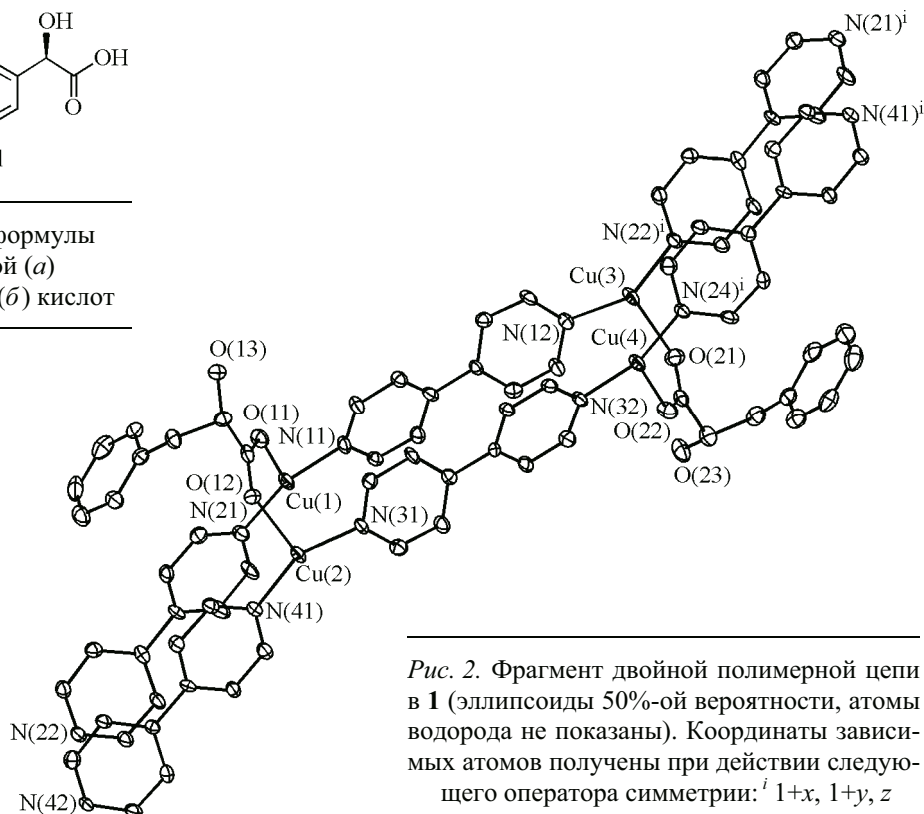


Рис. 2. Фрагмент двойной полимерной цепи в **1** (эллипсоиды 50%-ой вероятности, атомы водорода не показаны). Координаты зависимых атомов получены при действии следующего оператора симметрии:  $^i 1+x, 1+y, z$

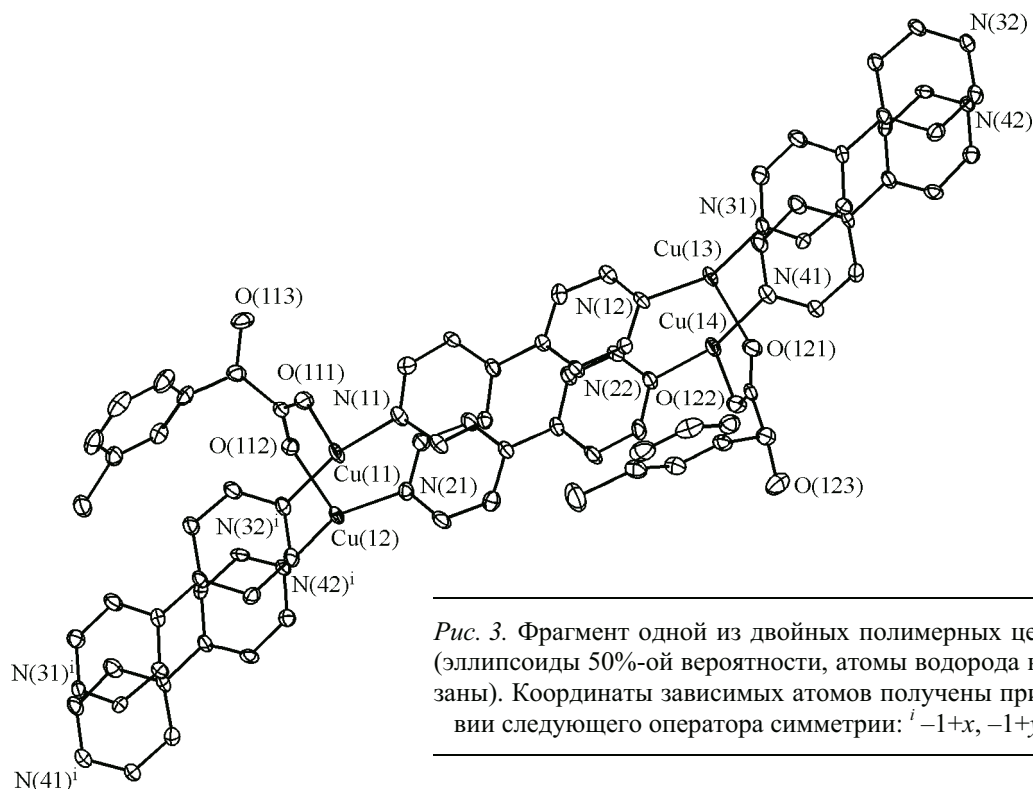


Рис. 3. Фрагмент одной из двойных полимерных цепей в **2** (эллипсоиды 50%-ой вероятности, атомы водорода не показаны). Координаты зависимых атомов получены при действии следующего оператора симметрии:  $i -1+x, -1+y, 1+z$

анионов  $\text{phlac}^-$ , Cu(3) и Cu(4) соединяются аналогичным образом через мостиковую карбоксилатную группу второго аниона  $\text{phlac}^-$ . Упаковываясь, двойные цепи образуют слои, чередующиеся по типу ...*ABAB*... вдоль кристаллографической оси *c* (рис. 4, *a*). В первом слое цепи располагаются в направлении (1 1 0), во втором слое — в направлении (−1 1 0). Двойные цепи дополнительно стабилизируются π—π-взаимодействиями между параллельно расположенными мостиковыми лигандами *bpy*. Такие же супрамолекулярные контакты имеют место между соседними двойными цепями. Помимо этого, двойные полимерные цепи объединяются в слое посредством системы водородных связей, между расположенными в межслоевом пространстве молекулами кристаллизационной воды и нитрат-анионами, с одной стороны, и спиртовыми и карбоксилатными группами анионов  $\text{phlac}^-$  — с другой стороны. Можно выделить следующие контакты:  $\text{HOH}\cdots\text{ONO}_2^-$  (O...O 2,916 Å),  $\text{HOH}\cdots\text{OCO}$  (O...O 3,026 Å) и  $\text{OH}\cdots\text{ONO}_2^-$  (O...O 2,813 Å). Между слоями нет специфических взаимодействий кроме ван-дер-ваальсовых.

В структуре **2** асимметрическая часть в 2 раза больше и состоит из восьми катионов меди, восьми бипиридилных линкеров, четырех анионов  $\text{clman}^-$ , четырех нитрат-анионов и четырех молекул кристаллизационной воды. Строение двойных цепей в **2** аналогично таковому в **1** (рис. 3), однако способ их относительной укладки отличается. Все цепи параллельны и направлены вдоль главной диагонали элементарной ячейки (см. рис. 4, *b*). Причем цепи, образованные Cu(11)—Cu(14), чередуются в шахматном порядке с цепями, образованными Cu(21)—Cu(24). Как и в предыдущем случае, двойные цепи упаковываются в слои, стабилизирующиеся π—π-взаимодействиями между параллельно ориентированными мостиками *bpy*. Слои чередуются вдоль направления (1 0 −1). В отличие от структуры **1**, в структуре **2** двойные цепи соседних слоев направлены одинаково. В межслоевом пространстве располагаются молекулы кристаллизационной воды и нитрат-анионы, участвующие в образовании системы водородных связей, вовлекающей спиртовые и карбоксилатные группы анионных лигандов  $\text{clman}^-$ . Можно выделить следующие контакты:  $\text{HOH}\cdots\text{ONO}_2^-$  (O...O 2,752—2,949 Å),  $\text{HOH}\cdots\text{OCO}$  (O...O 2,844 Å),  $\text{HOH}\cdots\text{OH}_2$  (O...O 2,820—2,941 Å) и  $\text{OH}\cdots\text{ONO}_2^-$  (O...O 2,814—2,849 Å). Интересно, что помимо системы водородных связей в структуре присутствуют невалентные взаимодействия между

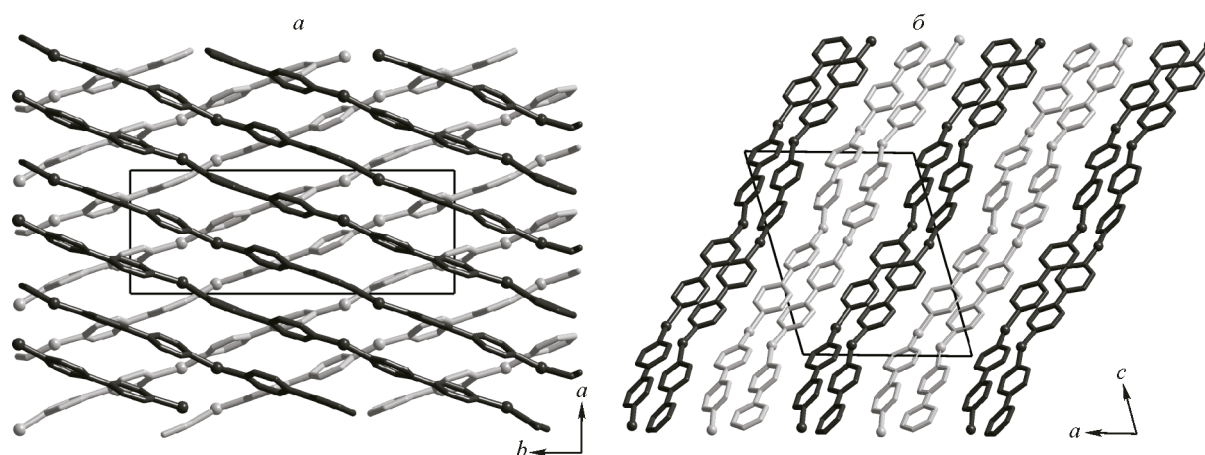


Рис. 4. Сравнение упаковки полимерных цепей в **1** (а) и **2** (б).

Для упрощения показаны только катионы меди, связанные бипиридилными линкерами. Различным оттенком серого цвета показаны цепи соседних слоев

атомом хлора анионного лиганда  $\text{clman}^-$  и атомами кислорода нитрат-анионов ( $\text{Cl}\cdots\text{ONO}_2^-$  2,905 Å), молекул кристаллизационной воды ( $\text{Cl}\cdots\text{OH}_2$  3,088 Å) и карбоксилатных групп хирального лиганда из соседней цепи ( $\text{Cl}\cdots\text{OCO}$  3,043 Å). Таким образом, атом хлора на фенильном кольце хирального лиганда активно участвует в образовании кристаллической структуры и обеспечивает другой тип упаковки полимерных цепей.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе синтезированы и структурно охарактеризованы два новых координационных полимера  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{bpy})_2(\text{phlac})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**1**) и  $[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\text{bpy})_2(\text{clman})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**), полученных из нитрата меди(II), хирального лиганда и 4,4'-бипиридила. Координационные полимеры имеют схожее бицепочечное (лестничное) строение. В кристаллической упаковке имеются супрамолекулярные  $\pi$ — $\pi$ -контакты между цепочками и водородные связи с участием  $\text{NO}_3^-$ -анионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (14.23.00013).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Micropor. Mesopor. Mater. – 2012. – **157**. – P. 1 – 146.
2. J. Mater. Chem. – 2012. – **22**. – P. 10093 – 10358.
3. Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 673 – 1268.
4. Inorganica Chim. Acta. – 2012. – **157**. – P. 1 – 145.
5. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – **38**. – P. 1257 – 1283.
6. Holman K.T., Pivovar A.M., Swift J.A., Ward M.D. // Acc. Chem. Res. – 2001. – **34**. – P. 107 – 118.
7. Moulton B., Zaworotko M.J. // Chem. Rev. – 2001. – **101**. – P. 1629 – 1658.
8. Zaworotko M.J. // Chem. Commun. – 2001. – P. 1 – 9.
9. Gleiter R., Werz D.B., Rausch B.J. // Chem. Eur. J. – 2003. – **9**. – P. 2676 – 2683.
10. Khlobystov A.N., Blake A.J., Champness N.R., Lemenovskii D.A., Majouga A.G., Zyk N.V., Schröder M. // Coord. Chem. Rev. – 2001. – **222**. – P. 155 – 192.
11. Wang C., Zhang T., Lin W. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 1084 – 1104.
12. Radhakrishnan T.P. // Acc. Chem. Res. – 2008. – **41**. – P. 367 – 376.
13. Zhang W., Xiong R.-G. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 1163 – 1195.
14. Bruker. Advanced X-ray Solutions. Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2004.
15. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.