

УДК 544.022:547.53

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Zn(II) И Cd(II) С 1,2-БЕНЗОЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

© 2019 г. А. А. Витиу^{1,2}, Э. Б. Коропчану^{2,3}, П. Н. Боурош^{1,3}, *

¹Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

²Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

³Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

*e-mail: bourosh.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 20.02.2018 г.

После доработки 14.05.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

С целью синтеза координационных полимеров Zn(II) и Cd(II) использована 1,2-бензолдикарбоновая (фталевая) кислота (1,2-BdcH₂) и бипиридиновые лиганды. В результате проведена целенаправленная сборка четырех комплексов, структура которых исследована методом РСА. Три из полученных соединений – новые координационные полимеры [Zn₂(1,2-Bdc)₂(Bpe)₂]_n · 0.25n(Dmf) · 0.25nH₂O (I), [Zn₂(1,2-Bdc)₂(Vpp)₂]_n (II), [Cd(1,2-Bdc)(Vpp)(H₂O)]_n (III) (Bpe = бис(4-пиридил)этан, Vpp = 1,2-бис(4-пиридил)пропан, Dmf = диметилформамид) (CIF files CCDC № 1824264 (I), 1824265 (II), 1824266 (III)), четвертое – известное соединение Cd(II) – [Cd(1,2-Bdc)(H₂O)]_n. В результате исследования структуры I–III выявлена размерность полимеров: для Zn(II) – 3D, для Cd(II) – 2D. В I и II найдены различные формы координационных полиэдров Zn(II), а в I–III обнаружены разные способы координирования к металлам дважды депротонированного лиганда (1,2-Bdc)²⁻.

Ключевые слова: координационные полимеры, бензолдикарбоновая кислота, мостиковые бипиридиновые лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.1134/S0132344X19020105

В последние десятилетия проблема дизайна и рационального синтеза координационных полимеров на основе самосборки ионов металлов и смешанных органических лигандов – одна из самых востребованных, включая исследования материалов с нецентросимметричными структурами [1, 2]. При этом разумный выбор органических лигандов – одна из основ в стратегии построения координационных полимеров с интригующими топологиями и перспективными свойствами. Для изменения размерности координационных соединений широко используют комбинирование различных карбоновых кислот с ароматическими N-донорными лигандами бипиридинового типа, которые могут функционировать как мостиковые лиганды, способные образовывать высокоразмерную архитектуру [3–5]. Из лигандов типа бипиридина особый интерес представляют гибкие, такие как 1,2-бис(4-пиридил)этан (Bpe) и 1,2-бис(4-пиридил)пропан (Vpp). Они могут принимать различные конформации из-за относительных ориентаций метиленовых групп между двумя пиридиновыми кольцами [6]. Анализ Кембриджской базы структурных данных (КБСД) [7] показывает, что до настоящего време-

ни зарегистрировано 27 соединений переходных металлов с остатками 1,2-дикарбоновой кислотой (1,2-Bdc)²⁻ и лигандами типа бипиридина: (собственно бипиридин (Bipy), Bpe, Vpp и бис(4-пиридил)этан), 21 из которых – соединения с Vpp. При этом восемь комплексов Zn(II) [8–13] и два – соединения Cd(II) [14, 15], только пять не содержат Vpp [8–10]. Часть соединений этого класса кристаллизуются в нецентросимметричных пр. гр., что предполагает получение соединений с полезными физическими свойствами, такими как генерация второй гармоники (SHG), сегнетоэлектричество, пьезо- и пироэлектричество. В результате эти комплексы можно использовать для электронных и нелинейных оптических устройств (NLO), обработки сигналов и хранение информации [16, 17].

С целью рационального синтеза функциональных координационных полимеров нас заинтересовали соединения Zn(II) и Cd(II) с 1,2-бензолдикарбоновой кислотой содержащие Bpe и Vpp. В результате получены четыре соединения, три из которых – новые координационные полимеры: [Zn₂(1,2-Bdc)₂(Bpe)₂]_n · 0.25n(Dmf) · 0.25nH₂O (I), [Zn₂(1,2-Bdc)₂(Vpp)₂]_n (II), [Cd(1,2-Bdc)(Vpp)(H₂O)]_n

(III) (Dmf = диметилформамид), четвертое – известное соединение Cd(II) $[\text{Cd}(1,2\text{-Vdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [18]. При этом не удалось получить соединение Cd(II) с $(1,2\text{-Vdc})^{2-}$ и Вре, но удалось получить новое соединение Zn(II) с $(1,2\text{-Vdc})^{2-}$ и Врр, хотя в КБСД есть два соединения этого металла с этими же лигандами [8, 9]. Настоящая работа – продолжение исследований соединений переходных металлов с карбоновыми кислотами и лигандами класса бипиридина [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I–III проводили в гидротермальных условиях.

Синтез I. Смесь $1,2\text{-VdcH}_2$ (0.18 г, 1 ммоль), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.24 г, 1 ммоль), Вре (0.18 г, 1 ммоль), воды (3 мл), метанола (3 мл) и Dmf (5 капель) герметизировали в 8 мл реактора с футеровкой из тефлона и нагревали в автоклаве при 120°C в течение 48 ч. Затем автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отфильтровывали из раствора. Кристаллы растворимы в метаноле, этаноле, Dmf и нерастворимы в эфире. Выход 21%.

Найдено, %: C 84.17; H 6.00; N 8.81.
Для $\text{C}_{40.75}\text{H}_{34.25}\text{N}_{4.25}\text{O}_{8.50}\text{Zn}_2$
вычислено, %: C 83.57; H 5.94; N 8.40.

Синтез II. Смесь $1,2\text{-VdcH}_2$ (0.18 г, 1 ммоль), $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.24 г, 1 ммоль), Врр (0.15 г, 1 ммоль), воды (3 мл), метанола (3 мл) и Dmf (5 капель) герметизировали в 8 мл реактора с футеровкой из тефлона и нагревали в автоклаве при 120°C в течение 48 ч. Затем автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отфильтровывали из раствора. Кристаллы растворимы в метаноле, этаноле, Dmf и нерастворимы в эфире. Выход 25%.

Найдено, %: C 69.59; H 5.00; N 7.73.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{Zn}_2$
вычислено, %: C 68.73; H 4.94; N 6.40.

Синтез III. Смесь $1,2\text{-VdcH}_2$ (0.18 г, 1 ммоль), $\text{Cd}(\text{BF}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.24 г, 1 ммоль), Врр (0.15 г, 1 ммоль), воды (3 мл), метанола (3 мл) и Dmf (10 капель) герметизировали в 8 мл реактора с футеровкой из тефлона и нагревали в автоклаве при 120°C в течение 24 ч. Затем автоклав медленно охлаждали до комнатной температуры. Бесцветные кристаллы, пригодные для РСА, отфильтровывали из раствора. Кристаллы растворимы в ме-

таноле, этаноле, Dmf и нерастворимы в эфире. Выход 30%.

Найдено, %: C 66.12; H 5.09; N 7.16.
Для $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cd}$
вычислено, %: C 65.73; H 4.83; N 6.92.

Все химические вещества и растворители приобретали у Aldrich и использовали без дополнительной очистки.

РСА I–III. Рентгеновские дифракционные данные измерены на дифрактометре Xcalibur E (графитовый монохроматор, MoK_α излучение) при комнатной температуре. Определение параметров элементарной ячейки и обработка экспериментальных данных выполнены по программе CrystAlis Oxford Diffraction Ltd. [20]. Структура соединений I–III определена прямыми методами и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [21]. Для определения структуры II использованы экспериментальные данные, полученные с двойникового кристалла. В структуре соединения III для пропанового фрагмента лиганда Врр определено разупорядочение по двум позициям в соотношении 1 : 1. Позиции атомов водорода, связанные с атомами кислорода, получены из разностных синтезов Фурье, положения всех остальных атомов водорода рассчитаны геометрически. Характеристики эксперимента и уточнения структуры I–III приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы в координационных узлах – табл. 2, геометрические параметры водородных связей (ВС) – в табл. 3. Позиции и тепловые параметры атомов соединений депонированы в КБСД (CIF files CCDC № 1824264 (I), 1824265 (II), 1824266 (III); deposit@ccdc.ca.ac.uk или www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате РСА было определено, что взаимодействие солей Zn(II) и Cd(II) с участием анионов BF_4^- с $1,2\text{-VdcH}_2$ и Вре или Врр привело к образованию четырех координационных полимеров. Соединения I–III (схема) новые и содержат оба органических лиганда, тогда как в реакции между Cd(II), $1,2\text{-VdcH}_2$ и Вре получился известный координационный полимер [18]. Все полученные материалы – координационные полимеры, отличающиеся по составу, топологии и размерности.

Таблица 2. Межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах Zn(II) и Cd(II) в I–III*

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I					
Zn(1)–O(1)	1.969(5)	O(1)Zn(1)O(5)	97.8(2)	O(5)Zn(1)N(1B)	117.2(2)
Zn(1)–O(5)	1.932(6)	O(1)Zn(1)N(1A)	126.3(2)	N(1A)Zn(1)N(1B)	105.3(2)
Zn(1)–N(1A)	2.029(5)	O(1)Zn(1)N(1B)	106.4(2)		
Zn(1)–N(1B)	2.036(6)	O(5)Zn(1)N(1A)	104.7(2)		
Zn(2)–O(4) ^{#1}	1.945(4)	O(4) ^{#1} Zn(2)O(7) ^{#2}	98.4(2)	O(7) ^{#2} Zn(2)N(2A)	119.0(2)
Zn(2)–O(7) ^{#2}	1.953(4)	O(4) ^{#1} Zn(2)N(1C)	118.4(2)	N(1C)Zn(2)N(2A)	108.6(2)
Zn(2)–N(1C)	2.017(6)	O(4) ^{#1} Zn(2)N(2A)	105.8(2)		
Zn(2)–N(2A)	2.021(5)	O(7) ^{#2} Zn(2)N(1C)	107.0(2)		
II					
Zn(1)–O(1)	1.94(1)	O(1)Zn(1)O(5)	103.4(8)	O(5)Zn(1)N(2A) ^{#1}	97.6(7)
Zn(1)–O(5)	1.89(2)	O(1)Zn(1)N(1A)	108.4(5)	N(1A)Zn(1)N(2A) ^{#1}	104.4(4)
Zn(1)–N(1A)	2.07(1)	O(1)Zn(1)N(2A) ^{#1}	120.6(5)		
Zn(1)–N(2A) ^{#1}	2.03(1)	O(5)Zn(1)N(1A)	123.4(7)		
Zn(2)–O(3)	1.95(1)	O(3)Zn(2)O(7) ^{#3}	140(1)	N(1B)Zn(2)O(7) ^{#3}	103(1)
Zn(2)–O(7) ^{#3}	2.23(3)	O(3)Zn(2)O(8) ^{#3}	92.3(7)	N(2B) ^{#2} Zn(2)O(7) ^{#3}	95(3)
Zn(2)–O(8) ^{#3}	2.46(3)	O(3)Zn(2)N(1B)	99.6(5)	N(1B)Zn(2)O(8) ^{#3}	95.2(7)
Zn(2)–N(1B)	2.055(8)	O(3)Zn(2)N(2B) ^{#2}	114(3)	N(2B) ^{#2} Zn(2)O(8) ^{#3}	148(3)
Zn(2)–N(2B) ^{#2}	2.03(5)	O(7) ^{#3} Zn(2)O(8) ^{#3}	53.5(4)	N(2B) ^{#2} Zn(2)N(1B)	97(2)
III					
Cd(1)–O(1)	2.349(3)	O(1)Cd(1)O(2)	54.70(9)	O(3) ^{#1} Cd(1)O(4) ^{#1}	53.83(9)
Cd(1)–O(2)	2.430(3)	O(1)Cd(1)O(3) ^{#1}	85.97(9)	O(3) ^{#1} Cd(1)O(1w)	123.9(1)
Cd(1)–O(3) ^{#1}	2.355(3)	O(1)Cd(1)O(4) ^{#1}	139.34(9)	O(3) ^{#1} Cd(1)N(1)	101.1(1)
Cd(1)–O(4) ^{#1}	2.483(3)	O(1)Cd(1)O(1w)	150.1(1)	O(3) ^{#1} Cd(1)N(2) ^{#2}	92.3(1)
Cd(1)–O(1w)	2.463(3)	O(1)Cd(1)N(1)	94.8(1)	O(1w)Cd(1)O(4) ^{#1}	70.5(1)
Cd(1)–N(1)	2.349(3)	O(1)Cd(1)N(2) ^{#2}	98.5(1)	N(1)Cd(1)O(4) ^{#1}	88.1(1)
Cd(1)–N(2) ^{#2}	2.369(3)	O(2)Cd(1)O(3) ^{#1}	139.59(9)	N(2) ^{#2} Cd(1)O(4) ^{#1}	90.0(1)
		O(2)Cd(1)O(4) ^{#1}	165.90(9)	N(1)Cd(1)O(1w)	82.3(1)
		O(2)Cd(1)O(1w)	95.53(9)	N(2) ^{#2} Cd(1)O(1w)	80.0(1)
		O(2)Cd(1)N(1)	92.0(1)	N(1)Cd(1)N(2) ^{#2}	161.8(1)
		O(2)Cd(1)N(2) ^{#2}	85.6(1)		

* Коды симметрии: ^{#1} $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; ^{#2} $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ (I); ^{#1} $x - y, x, z + 1/6$; ^{#2} $x - 1, y - 1, z$; ^{#3} $x - 1, y, z$ (II); ^{#1} $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; ^{#2} $x - 1, y + 1, z$ (III).

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в I–III

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Симметрические преобразования для атомов A
	D–H	H...A	D...A		
I					
O(1w)–H(1)···O(2)	0.83	2.07	2.87(3)	162	x, y, z
O(1w)–H(2)···O(8)	0.85	2.15	3.00(3)	178	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(1)–H···O(8)	0.93	2.47	3.199(9)	136	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(4)–H···O(4)	0.93	2.61	3.523(8)	166	$x - 1, y, z$
C(9)–H···O(5)	0.93	2.59	3.493(8)	163	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(10)–H···O(3)	0.93	2.63	3.335(9)	134	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(11)–H···O(8)	0.93	2.30	3.091(8)	143	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(12)–H···O(3)	0.93	2.48	3.369(9)	161	$x - 1, y, z$
C(2A)–H···O(1D)	0.93	2.69	3.560(9)	156	$x + 1, y, z$
C(5A)–H···O(6)	0.93	2.35	3.181(10)	148	x, y, z
C(1B)–H···O(6)	0.93	2.41	3.32(1)	165	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(4B)–H···O(1D)	0.93	2.77	3.616(9)	152	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
II					
C(5A)–H···O(2)	0.93	2.47	3.28(2)	147	x, y, z
C(11A)–H···O(2)	0.93	2.21	2.99(2)	140	$y, -x + y, z - 1/6$
C(1B)–H···O(3)	0.93	2.52	3.10(2)	120	x, y, z
C(11B)–H···O(7)	0.93	2.59	3.18(2)	121	$x, y + 1, z$
III					
O(1w)–H(1)···O(4)	0.84	2.31	2.855(4)	123	$-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$
O(1w)–H(2)···O(2)	0.87	1.81	2.672(4)	173	$-x, -y + 2, -z$
C(10)–H···O(4)	0.93	2.55	3.461(5)	165	$x + 1/2, -y + 3/2, z - 1/2$
C(12)–H···O(1)	0.93	2.51	3.337(5)	149	$-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$
C(18)–H···O(3)	0.93	2.50	3.354(5)	152	$x + 1, y, z$
C(19)–H···O(1)	0.93	2.42	3.296(5)	157	$-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$

кислорода – двум различным (1,2-Bdc)²⁻ (рис. 1). В КП атомов Zn(1) и Zn(2) межатомные расстояния Zn–O 1.945(4)–1.969(5), Zn–N 2.017(6)–2.036(6) Å (табл. 2) соответствуют значениям, найденным в соединениях с тетраэдрическим окружением атомов цинка (КЧ 4) [8]. Анализ КБСД показывает, что КЧ атомов Zn(II) в соединениях этого класса, содержащих В₁ру, может принимать различные значения (и 5, и 6) [11, 12]. В координационном полимере I два независимых лиганда (1,2-Bdc)²⁻ координируются к металлу по бидентатно-мостиковому типу (рис. 1), хотя известно, что этот лиганд может координироваться разнообразно: монодентатно, бидентатно-хелатно и различными мостиковыми способами – μ_2 , μ_3 , μ_4 [22, 23]. В результате, в кристалле I образу-

ются спиральные цепочки, расположенные вдоль параметра *a* элементарной ячейки, а межатомные расстояния Zn(1)···Zn(2)* между атомами, связанными лигандами (1,2-Bdc)²⁻, равны 6.367 и 6.575 Å (рис. 2а). Лиганды В_{ре} в I координируются к атомам металла бидентатно-мостиковым способом через концевые атомы азота (рис. 2б), связывая между собой как атомы Zn(1) с Zn(2) (рис. 2б), так и Zn(1) с Zn(1)*, Zn(2) с Zn(2)*; межатомные расстояния Zn(1)···Zn(2), Zn(1)···Zn(1)* и Zn(2)···Zn(2)* равны, соответственно, 13.228, 13.279 и 13.383 Å. Лиганды В_{ре} в кристалле I хоть и различаются по симметрии, но практически подобны. В нецетросимметричном лиганде торсионный угол CCH₂CH₂C, содержащий этановый фрагмент, равен 176°, а двугранный угол между

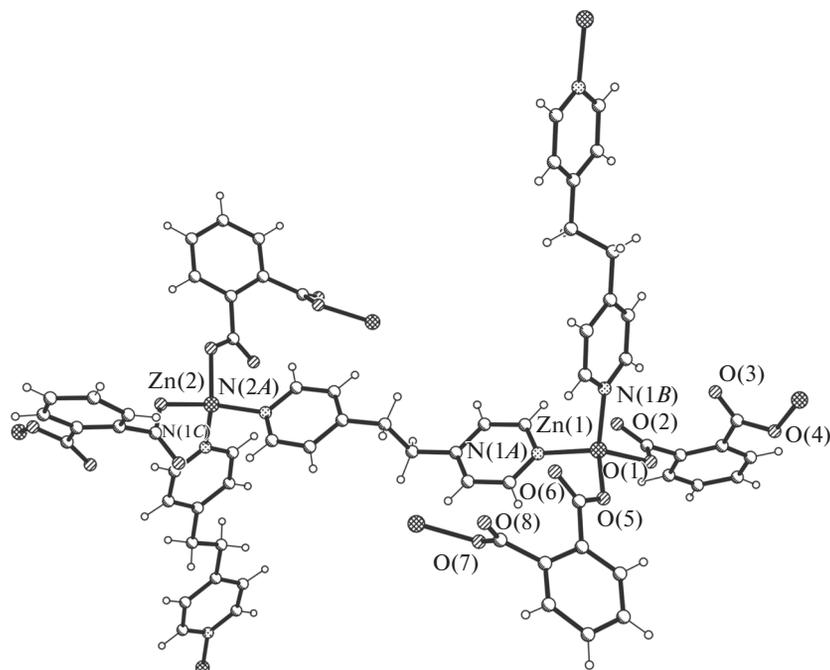


Рис. 1. Фрагмент координационного полимера в I с нумерацией функциональных атомов независимой части элементарной ячейки.

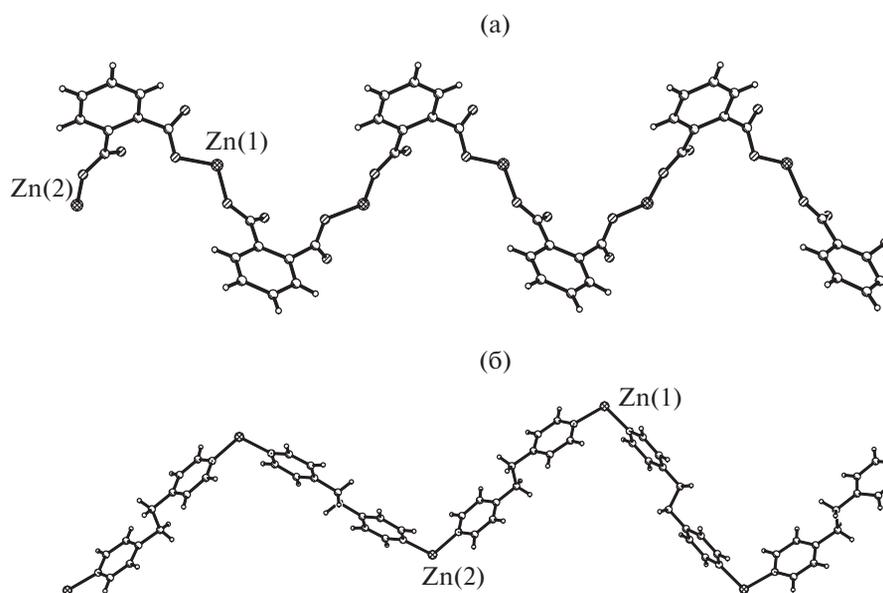


Рис. 2. Строение координационного 1D-полимера, образованного лигандами $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ в I (а); строение координационного 1D-полимера, образованного несимметричным лигандом Вре в I (б).

плоскостями ароматических колец — 2.8° ; эти данные не сильно отличаются от подобных в центросимметричных лигандах Вре. В кристалле I можно выделить двумерную сетку, в формировании которой участвуют оба лиганда $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ и

нецентросимметричный лиганд Вре (рис. 3а). Сетку достраивают до трехмерного каркаса центросимметричные лиганды Вре (рис. 3б). Такое же строение найдено в координационном 3D-полимере $[\text{Zn}_2(1,2\text{-Bdc})_2(\text{Bpp})_2]_n$ (IV) [8], в котором

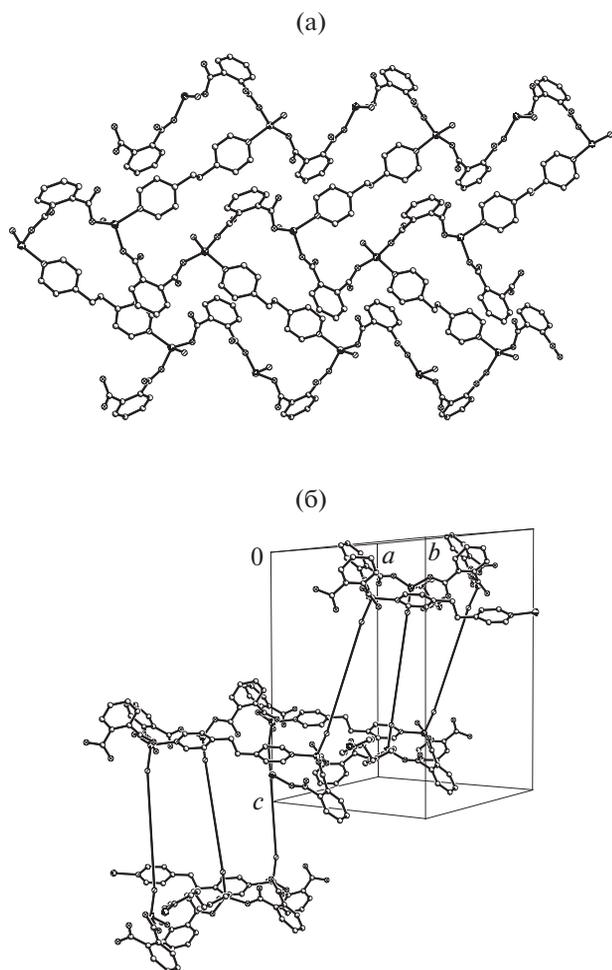


Рис. 3. Строение координационного 2D-полимера, образованного лигандами $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ в I (а); строение координационного 3D-полимера с вовлечением симметричных лигандов Vpp в виде линий в I (б).

оба лиганда $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ и Vpp вовлечены в координацию подобно I, образуя тетраэдрическое окружение двух кристаллографически независимых атомов металла. Однако эти результаты сильно отличаются от найденных в координационном 1D-полимере с теми же лигандами $[\text{Zn}_2(1,2\text{-Bdc})_2(\text{Vpp})]_n$ [9], в котором Vpp объединяют два иона Zn^{2+} в димеры, посредством дикарбоксилатных лигандов связанные в цепочки. При этом в 1D-полимере [9] не только тип КП атома металла отличается от обнаруженных в I и в IV, а также лиганды $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ координируются к атомам Zn(II) различным способом.

Координационный полимер в кристалле I стабилизирован слабыми водородными связями (ВС) типа $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$. При этом в свободных полостях координационного 3D-полимера включены остатки кристаллизационных молекул Dmf и H_2O , связанные ВС (табл. 3, рис. 4а). Объем сво-

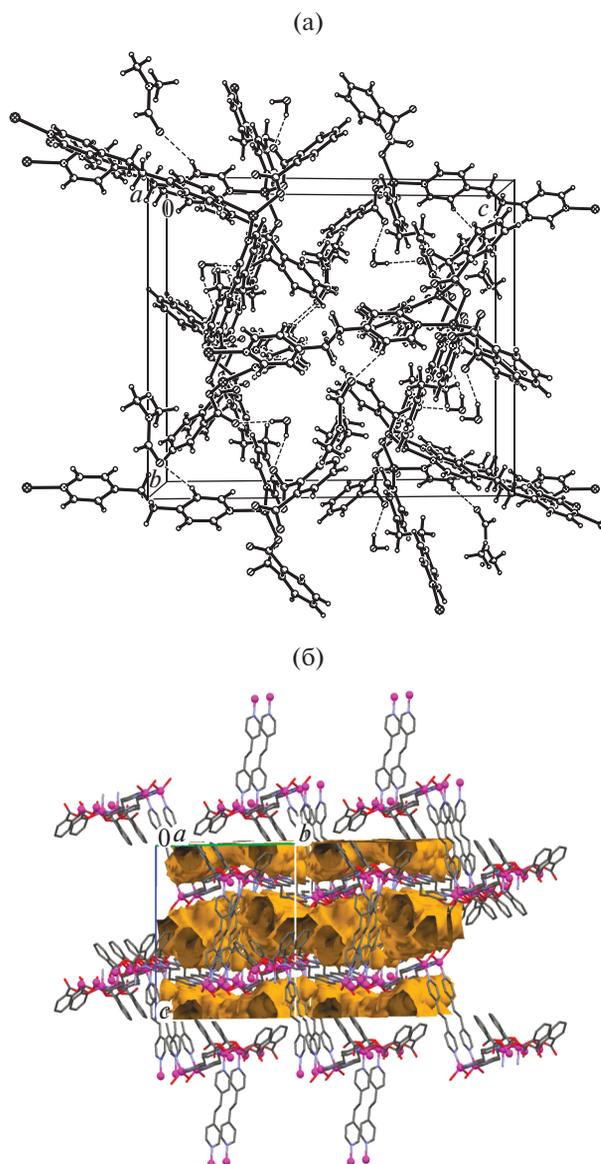


Рис. 4. Координационный 3D-полимер и связанные с ним кристаллизационные молекулы Dmf и H_2O в I (а); выделение свободных полостей в структуре I при удалении кристаллизационных молекул (б).

бодных полостей в I после удаления кристаллизационных молекул составляет 1265.1 \AA^3 (или 27.7% от объема элементарной ячейки) (рис. 4б).

Соединение II содержит в независимой части элементарной ячейки фрагмент координационного 3D-полимера $[\text{Zn}_2(1,2\text{-Bdc})_2(\text{Vpp})_2]_n$, включающий два кристаллографически независимых атома Zn(1) и Zn(2), два дважды депротонированных лигандов $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ и два нейтральных лиганда Vpp. Координационные полиэдры атомов металла Zn(1) и Zn(2) в II различаются; для Zn(1) – тетраэдр, образованный донорным набором атомов N_2O_2 (атомы азота двух кристаллографически

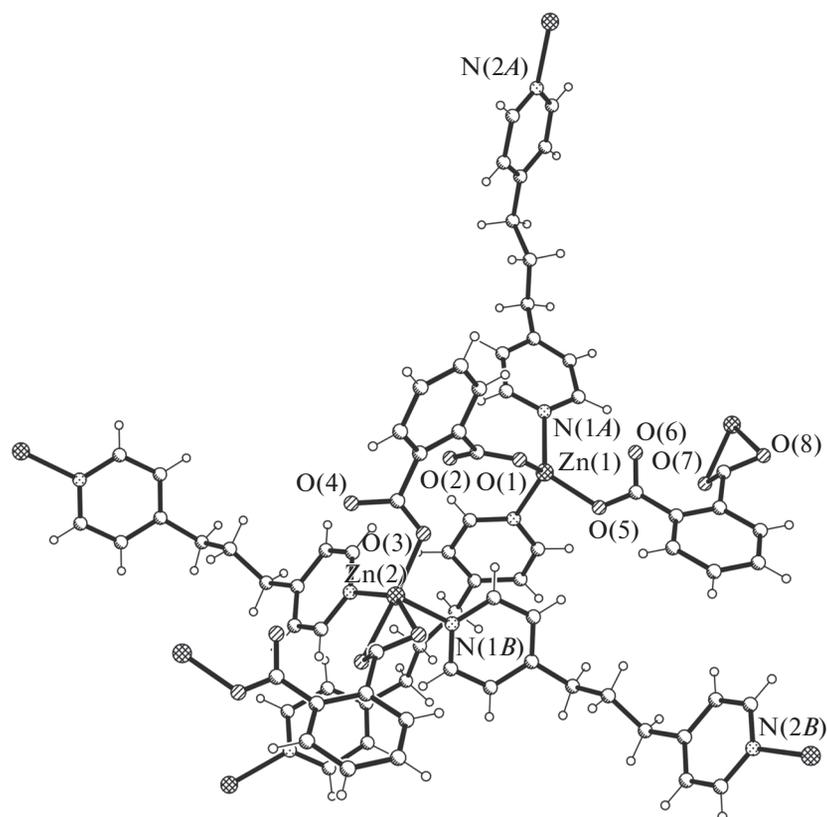


Рис. 5. Фрагмент координационного полимера в II с нумерацией функциональных атомов независимой части элементарной ячейки.

различных лигандов Врр, кислорода — двух различных $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$, для Zn(2) — сильно искаженная тетрагональная пирамида (ТП) с донорным набором атомов N_2O_3 , так как индекс τ полиэдра ТП, рассчитанный по формуле $\tau = \beta - \alpha/60$ [24, 25], равен 0.135, и его значение ближе к 0, чем к 1. В КП Zn(2) два атома азота принадлежат двум кристаллографически различным лигандам Врр, три атома кислорода — двум различным $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ (рис. 5). В КП атома Zn(1) межатомные расстояния Zn—O 1.94(1) и 1.89(2), Zn—N 2.07(1) и 2.03(1) Å, а для атомов Zn(2): Zn—O 1.95(1), 2.23(3) и 2.46(3), Zn—N 2.055(8) и 2.03(5) Å (табл. 2). Если тип КП атома Zn(1) подобен тетраэдрам в I и в IV, то обнаруженный для Zn(2) тип ТП подобен таковому для атома металла в комплексе Zn(II) с $(1,2\text{-BdcH})^-$ и Bpy [11].

В координационном полимере Zn(II) (II) два независимых лиганда $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ координируются к атомам металла различным способом. Один лиганд связывается с двумя атомами металла по бидентатно-мостиковому типу, привлекая два атома кислорода различных карбоксильных групп, а второй использует тридентатный хелатно-мостиковый способ и связывает атомы Zn(1) и Zn(2) через

один/два атома кислорода различных карбоксильных групп (рис. 6). В кристалле образуются цепочки вдоль параметра b элементарной ячейки, в которых чередуются атомы металла и кристаллографически независимые лиганды $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$. Межатомные расстояния Zn(1)⋯Zn(2) и Zn(1)⋯Zn(2)* 6.047 и 6.397 Å. Лиганды Врр в кристалле II координируются к атомам металла бидентатно-мостиковым способом (рис. 5), при этом один из них связывает два атома Zn(1), второй — два атома Zn(2). Межатомные расстояния Zn(1)⋯Zn(1)* и Zn(2)⋯Zn(2)* 13.287 и 12.199 Å. Оба лиганда Врр в кристалле находятся в общем положении; торсионные углы $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$, содержащие пропановый фрагмент, в одном лиганде равны 166° и 171°, в другом — 166° и 176°. При этом двугранные углы между плоскостями ароматических колец в этих лигандах равны 109.2° и 98.4°, что их отличает от подобных углов в I. В кристалле II цепочки, в формировании которых участвуют оба лиганда $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$, достраиваются лигандами Врр до координационного 3D-полимера и стабилизируются слабыми ВС $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ (табл. 3, рис. 7а). Объем свободных полостей в II (763.5 Å³) составляет 12.0% объема элементарной ячейки (рис. 7б).

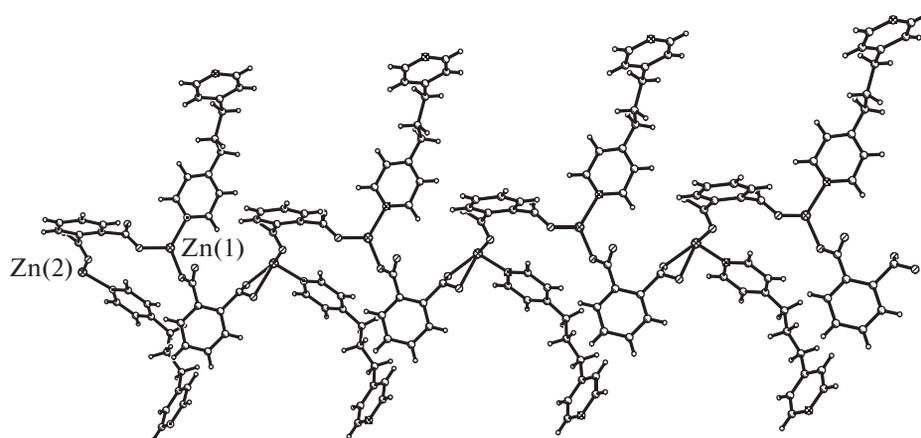


Рис. 6. Строение координационного 1D-полимера, образованного лигандами $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ в II с нанизанными лигандами Bpp.

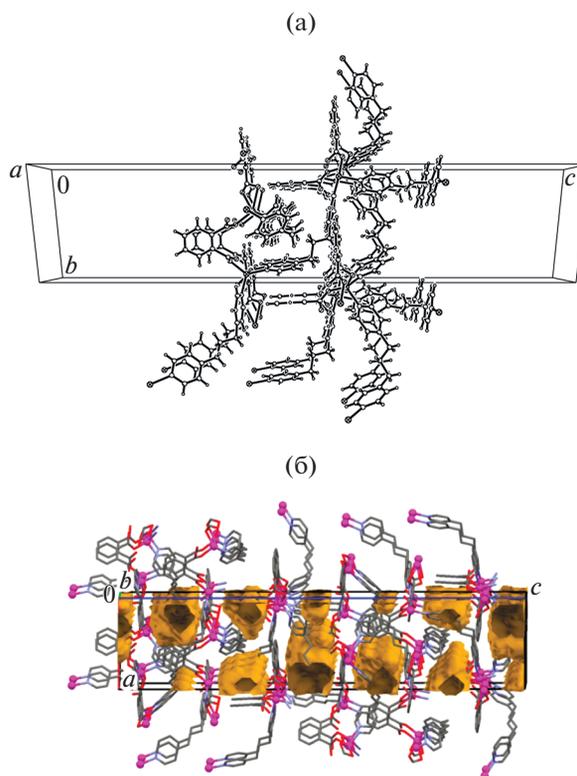


Рис. 7. Фрагмент координационного 3D-полимера в II (а); выделение свободных каналов в структуре II (б).

Соединение III содержит в независимой части элементарной ячейки фрагмент координационного 2D-полимера $[\text{Cd}(1,2\text{-Bdc})(\text{Bpp})]_n$, образованный одним кристаллографически независимым атомом Cd(1), дважды депротонированным лигандом $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ и нейтральным лигандом Bpp. Координационный полиэдр атома Cd(1) в

III – пентагональная бипирамида, образованная донорным набором атомов N_2O_5 . Атомы азота принадлежат двум лигандам Bpp, кислорода – двум лигандам $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ и координированной молекуле воды (рис. 8). Межатомные расстояния Cd–O(Bdc) 2.349(3)–2.483(3), Cd–N(Bpp) 2.349(3) и 2.369(3), Cd–O(w) 2.463(3) Å (табл. 2). Коорди-

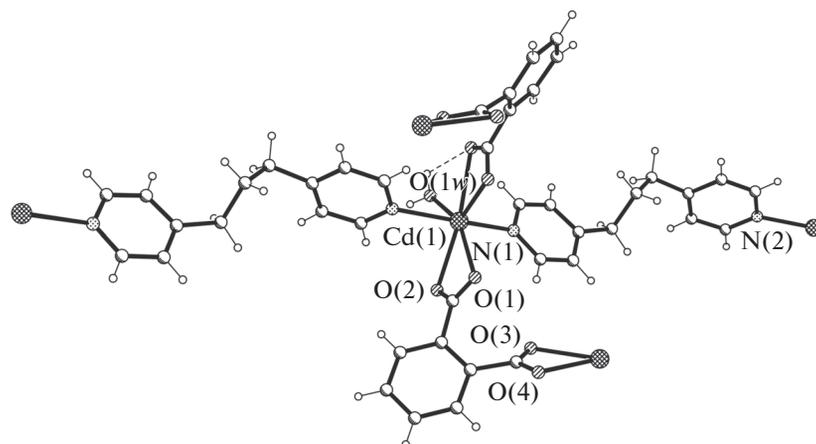


Рис. 8. Фрагмент координационного полимера в III с нумерацией функциональных атомов независимой части элементарной ячейки.

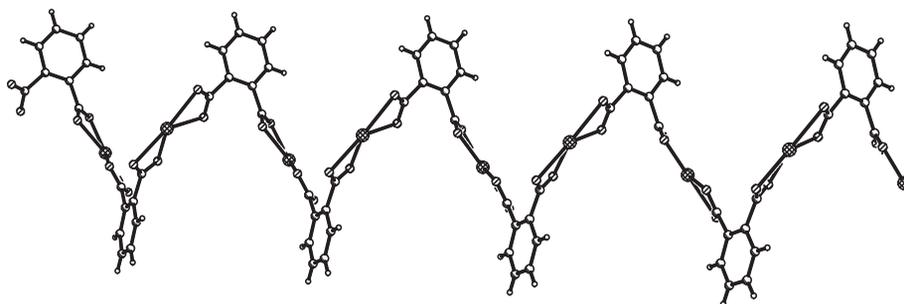


Рис. 9. Структура координационного 1D-полимера, образованного лигандами $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ в III.

национный полиэдр атома Cd(1) в III подобен найденному в комплексе Cd(II) без Врр [18], но отличается от найденных в комплексах этого металла, содержащих $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ или $(1,2\text{-HBdc})^-$ и Врр [14, 15].

В координационном 2D-полимере (III) лиганд $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ координируется к двум атомам металла по тетраэдратному хелатно-мостиковому типу, т.е. привлекая к связыванию оба атома кислорода карбоксильных групп (рис. 8, 9). В кристалле образуются цепочки вдоль параметра b элементарной ячейки, в которых атомы металла связаны лигандами $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$, а межатомное расстояние $\text{Cd}(1)\cdots\text{Cd}(1)^*$ равно 6.577 Å. Лиганды Врр в кристалле координируются к атомам металла так же, как в I и II. Расстояние $\text{Cd}(1)\cdots\text{Cd}(1)^*$ равно 14.627 Å (рис. 8), а двугранный угол между плоскостями ароматических колец в Врр (91.5°) немного отличается от подобного в II.

В кристалле III цепочки, в формировании которых вовлечены лиганды $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$, достраива-

ются лигандами Врр до координационного 2D-полимера, стабилизированного дополнительно слабыми ВС $\text{O}(w)\text{-H}\cdots\text{O}$ и $\text{C-H}\cdots\text{O}$, в которые в качестве доноров протонов вовлечены атомы ароматических фрагментов лигандов Врр, акцепторов — атомы кислорода карбоксильных групп лигандов $(1,2\text{-Bdc})^{2-}$ (табл. 3, рис. 10а). При этом 2D-слои, параллельные плоскости ab , связаны между собой как ВС $\text{O}(w)\text{-H}\cdots\text{O}$, так и слабыми ВС $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (табл. 3, рис. 10б). Элементарная ячейка III не содержит свободного объема.

В результате реакции солей Zn(II) и Cd(II) с 1,2-бензолдикарбоновой кислотой и лигандов типа бипиридина Вре и Врр получены четыре соединения, три из которых — новые координационные полимеры: $[\text{Zn}_2(1,2\text{-Bdc})_2(\text{Вре})_2]_n \cdot 0.25n(\text{Dmf}) \cdot 0.25n\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Zn}_2(1,2\text{-Ddc})_2(\text{Dpp})_2]_n$ (II), $[\text{Cd}(1,2\text{-Bdc})(\text{Врр})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (III) и одно известное соединение Cd(II), не содержащее оба органических лиганда [18]. Меняя условия реакции и растворители, удалось получить новое соединение Zn(II) с $(1,2\text{-$

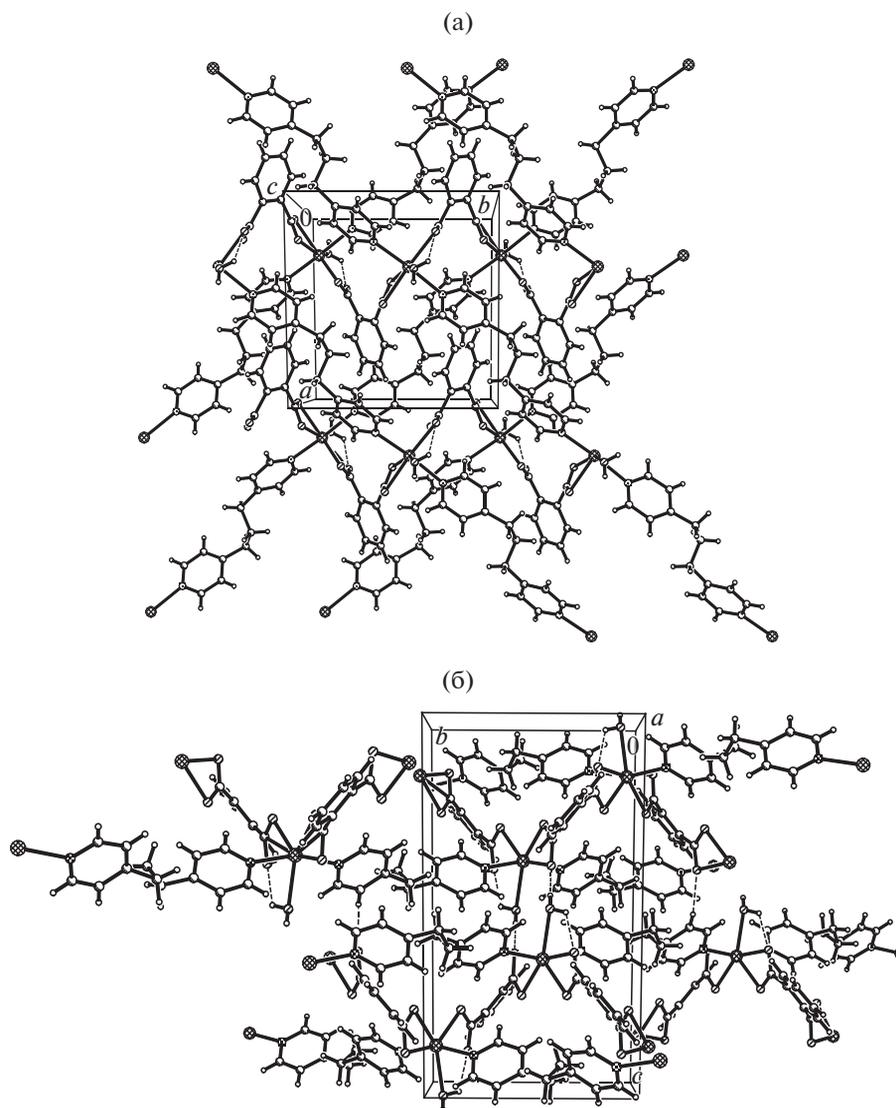


Рис. 10. Фрагмент координационного 2D-полимера, стабилизированного дополнительно слабыми водородными связями O—H...O и C—H...O (а); упаковка слоев в кристалле III (б).

Bdc)²⁻ и Vpp, хотя соединения этого металла с этими же лигандами известны [8, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu Z.-G., Zhou X.-H., Jin Y.-B. et al. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 5462.
2. Xie Y.-M., Liu J.-H., Wu X.-Y. et al. // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. P. 3914.
3. Biradha K., Sarkar M., Rajput L. // Chem. Commun. 2006. P. 4169.
4. Manna S.C., Konar S., Zangrando E. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 4646.
5. Li Z.-G., Wang G.-H., Jia H.-Q. et al. // CrystEngComm. 2008. V. 10. P. 983.
6. Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M., Rizzato S. // CrystEngComm. 2002. V. 4. P. 121.
7. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B. 2002. V. 58. № 3—1. P. 380.
8. Zheng Yu.-Q., Zhang J., Liu J.-Yo. // CrystEngComm. 2010. V. 12. P. 2740.
9. Chen Yu.-B., Zhang J., Cheng J.-K. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2004. V. 7. P. 1139.
10. Ou Y.-C., Liu W.-T., Li J.-Y. et al. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 9384.
11. Tang En, Dai Yu.-M., Lin Sh. // Acta Crystallogr. C. 2004. V. 60. P. m433.
12. Li X.-M., Wang Q.-W., Cui Y.-Ch. et al. // J. Huaxue (Chin.) (Chin. J. Struct. Chem.). 2006. V. 25. P. 621.
13. Wu Li-li, Rong He, Zhen W., Hui-hua S. // Chem. Res. Chin. Univ. 2011. V. 27. P. 724.
14. Wang X., Qin Ch., Wang E., Xu L. // J. Mol. Struct. 2005. V. 737. P. 49.

15. *Suresh E., Boopalan K., Jasra R.V., Bhadbhade M.M.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 4078.
16. *Tobin J.M., Mark A.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995. V. 341. P. 155.
17. *Paul A.M., Charlotte L.S., Kenneth R.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. P. 7742.
18. *Robl C.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988. V. 566. P. 144.
19. *Витиу А.А., Корочану Э.Б., Боурош П.Н.* // *Коорд. химия.* 2017. Т. 43. № 11. С. 676. (*Vitiu A.A., Coropceanu Ed.B., Bourosh P.N.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2017. V. 43. № 11. P. 745. doi 10.1134/S1070328417110100).
20. CrysAlis RED. O.D.L. Version 1.171.34.76. 2003.
21. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr. A.* 2008. V. 64. № 1. P. 112.
22. *Порай-Кошиц М.А.* // *Журн. структур. химии.* 1980. Т. 21. № 3. С. 146.
23. *Vaca S.G., Simonov Yu.A., Gerbeleu N.V. et al.* // *Polyhedron.* 2001. V. 20. P. 831.
24. *Reger D.L., Pascui A.E., Smith M.D. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 11820.
25. *Melnic E., Coropceanu E.B., Forni A. et al.* // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 6275.