

УДК 544.02;546.05;548.3;54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛЕ БИОСОВМЕСТИМОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА

© 2022 г. А. А. Ищенко^{1, 2}, А. М. Пак¹, Ю. В. Нелюбина^{1, 2, *}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

В гидротермальных условиях синтезирован ранее описанный металл-органический координационный полимер $[Zn_3(HCit)_2(H_2O)_2]_n$ (HCit = лимонная кислота) (I), целиком образованный биосовместимыми компонентами. Подбором условий гидротермального синтеза его удалось получить в виде монокристаллов хорошего качества, которое позволило провести для него детальный анализ функции распределения электронной плотности, восстановленной по данным прецизионного рентгенодифракционного эксперимента, что является вторым примером такого исследования для биосовместимого металл-органического координационного полимера.

Ключевые слова: металл-органический координационный полимер, распределение электронной плотности, рентгеноструктурный анализ, сольвотермальный синтез, топологический анализ, функциональная упаковка

DOI: 10.31857/S0132344X22010029

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) [1] – уникальный класс кристаллических материалов, периодическая структура которых образована ионами металлов или их кластерами, выполняющими роль металлосодержащих узлов, и координированными к ним лигандами, выполняющими роль органических линкеров. Подобное сочетание органической и неорганической составляющих, которые можно выбирать в достаточно широких пределах, позволяет получать такие материалы с заданными физико-химическими свойствами (например, пористостью [2]), что лежит в основе их применения в хранении [3] и разделении [4] газов, в качестве протон-проводящих мембран [5], катализаторов или их “контейнеров” в различных химических процессах [6] и даже в структурной биологии [7]. Кроме того, МОКП, образованные биосовместимыми компонентами, активно используются в медицине [8], в первую очередь, для контролируемого высвобождения терапевтических агентов, в том числе входящих в их состав в качестве органических линкеров [9], а также для создания оптических сенсоров и контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [10]. Недавно также была показана возможность использования кристаллических

материалов данного типа для создания на их основе функциональной пищевой упаковки [11, 12].

Одним из популярных способов синтеза МОКП [13] является сольвотермальный метод, который позволяет получать монокристаллы хорошего качества, подходящие для установления их кристаллической структуры [14] (и даже распределения в них электронной плотности [15–18]) при помощи РСА. В настоящей работе таким образом нами синтезирован ранее описанный [19–22] МОКП $[Zn_3(HCit)_2(H_2O)_2]_n$ (HCit = лимонная кислота) (I) (схема 1), в состав которого входят только биосовместимые компоненты – координированные молекулы воды и продукты реакции ацетата цинка, играющего ключевую роль во многих физиологических процессах [23, 24], и лимонной кислоты, широко используемой в пищевой промышленности [25]. Полученный кристаллический продукт нами выделен в индивидуальном виде и охарактеризован при помощи элементного анализа и рентгеновской дифракции. Кроме того, для образовавшихся в подобранных гидротермальных условиях высококачественных монокристаллов I мы также провели прецизи-

онный рентгенодифракционный эксперимент, данные которого позволили проанализировать экспериментальное распределение электрон-

ной плотности в кристалле полученного металл-органического координационного полимера.

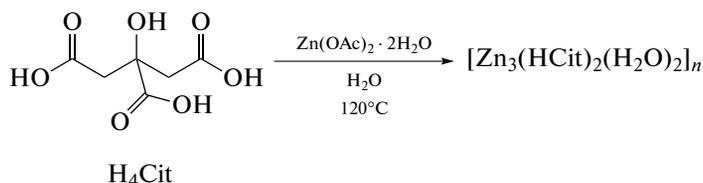


Схема 1.

Подобные исследования для данного класса кристаллических материалов встречаются достаточно редко [26–28], в первую очередь, из-за жестких требований, предъявляемых к качеству изучаемого образца. Среди них – монокристалл большого размера, редко достижимого даже для простых органических соединений, и отсутствие в нем неупорядоченных фрагментов, что особенно проблемно для пористых МОКП, которые в порах содержат (часто разупорядоченные) молекулы растворителей или других веществ-гостей [15, 17, 29]. Как результат, примеров исследования распределения электронной плотности, восстановленной по данным прецизионных рентгенодифракционных экспериментов, в кристаллах металл-органических координационных полимеров достаточно мало и почти [17, 30–32] все они использовали более интенсивное синхротронное излучение [15, 16, 18, 33–35]. Из них $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [30] – единственный МОКП, образованный биосовместимыми компонентами, которые кроме иона цинка(II) включают молекулы воды и анионы муравьиной кислоты, применяемой в качестве консервирующего агента в пищевой промышленности и биологически активной добавки [36, 37].

В настоящей работе анализ экспериментального распределения электронной плотности проведен для полученного в гидротермальных условиях монокристалла $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I), что является вторым примером такого исследования для биосовместимого металл-органического координационного полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. Анализ на содержание углерода и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Синтез I проводили по модифицированной методике [19] в гидротермальных условиях (схема 1).

Синтез $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I). Смесь лимонной кислоты (0.1921 г, 1 ммоль) и $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2195 г, 1 ммоль) растворяли в дистиллированной воде (1 мл), нагревали в запаянной стеклянной ампуле до 120°C со скоростью 200°C/ч и выдерживали при указанной температуре в течение 24 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в течение 5 ч. Полученные бесцветные призматические кристаллы, один из которых отбирали для проведения рентгенодифракционного исследования и возвращали после его окончания, отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и этанолом, а затем высушивали на воздухе. Выход I 0.153 г (75%).

Найдено, %:	C 23.58;	H 2.19.
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{Zn}_3$		
вычислено, %:	C 23.61;	H 2.31.

РСА. Рентгенодифракционное исследование монокристалла I, извлеченного из запаянной стеклянной ампулы сразу же после ее охлаждения до комнатной температуры, проводили при 120 K на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [15] и уточнена в полноматричном МНК по F_{hkl}^2 с помощью программы Olex2 [16] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров для I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2082522; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Мультипольное уточнение I проводили в рамках формализма Хансена–Коппенса [38] с использованием пакета программ XD [39] с основной и валентной электронной плотностью, полученной из волновых функций, основанных на

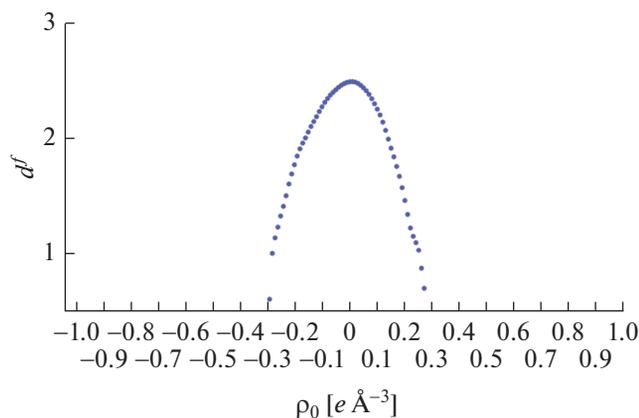


Рис. 1. Зависимость фрактальной размерности d^f от остаточной электронной плотности ρ_0 для распределения электронной плотности в I, полученного в результате мультипольного уточнения по прецизионным рентгенодифракционным данным.

релятивистском решении уравнения Дирака–Фока. Перед уточнением длины связей C–H нормировали на стандартные нейтронографические значения [40] в 1.091 Å, гидроксильной группы O–H – на 0.970 Å [40], O–H – на величину 0.972 Å, полученную из нейтронографических данных для аналогичных структур [41]. Анизотропные тепловые параметры атомов водорода оценивали с помощью программы Shade3 Server [42]. Мультипольное разложение для атомов цинка, углерода и кислорода ограничивали гексадекапольным уровнем, а для атомов водорода – дипольным. Уточнение проводили по F_{hkl} . Все ковалентно-связанные пары атомов удовлетворяли критерию Хиршфельда [43] на жесткость связи. Соответствующие значения не превышали $9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$. Результаты мультипольного уточнения: $R = 0.0172$, $R_w = 0.0140$, $\text{GOOF} = 1.0048$ по 11 633 отражениям с $I > 3\sigma(I)$. Значения остаточной электронной плотности не превышали $0.29 e \text{ \AA}^{-3}$. Полученный по результатам анализа остаточной плотности [44] характер зависимости фрактальной размерности d^f от ρ_0 (рис. 1) демонстрирует небольшие отклонения от гауссова распределения остаточной электронной плотности, что свидетельствует об “адекватности” полученных в ходе уточнения параметров мультипольной модели Хансена–Коппенса [45].

Для расчета $v(\mathbf{r})$ из рентгенодифракционных данных использовано приближение в рамках теории Томаса–Ферми [46]. Согласно данному подходу плотность кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ можно получить, исходя из выражения $g(\mathbf{r}) = 3/10(3\pi^2)^{2/3}[\rho(\mathbf{r})]^{5/3} + (1/72)|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2/\rho(\mathbf{r}) + 1/6\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, которое в сочетании с локальной теоремой вириала [47] $2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = 1/4\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ позволяет рассчитывать как плотность потенциальной энергии $v(\mathbf{r})$, так и локальную плотность энергии $h_e(\mathbf{r})$.

Поиск КТ (3, –1) и расчет в них топологических характеристик $\rho(\mathbf{r})$, включая $h_e(\mathbf{r})$, $g(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$, проводили с использованием программы WinXPRO [48].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее металл-органический координационный полимер $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (I) получали в сольвотермальных условиях при выдерживании соли цинка с лимонной кислотой в водной среде или в различных смесях этанол–вода при температуре в интервале от 140 до 200°C. Время синтеза варьировали от 16 до 72 ч, а соотношение соли цинка, в качестве которой использовали ацетат, нитрат или сульфат цинка(II), к лимонной кислоте выбирали в пределах от 1 : 1 до 1 : 1.5 [19–22]. Хотя выбор растворителя и соотношения исходных реагентов не влиял на образование I, при использовании ацетата цинка(II) отсутствовала необходимость регулирования pH раствора добавлением основания, например щелочи или аммиака. По этой причине I в настоящей работе получали из ацетата цинка(II) и лимонной кислоты в гидротермальных условиях (схема 1) по модифицированной методике [19]. Использование более низкой температуры (120 вместо 200°C [19]) и времени синтеза (24 вместо 72 ч [19]) позволило нам не только синтезировать целевой продукт с более высоким выходом (75 вместо 63% [19]), но и получить для данного металл-органического координационного полимера монокристаллы подходящего качества для проведения прецизионного рентгенодифракционного исследования.

Как отмечалось ранее [19–22], I представляет собой 2D-координационный полимер (рис. 2), в котором роль металлосодержащих узлов играют два симметрически-независимых иона цинка(II), находящихся в различном окружении анионов лимонной кислоты, депротонированных по трем карбоксильным группам и выполняющих функцию органических линкеров, и молекул воды. Координационный полиэдр иона $\text{Zn}(1)$ имеет форму, близкую к искаженной тригональной бипирамиде (табл. 2), в которой экваториальные позиции занимают атомы кислорода двух карбоксильных групп O(4) и O(6) ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.0170(4) и 2.0623(4) Å) и одной молекулы воды ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.0342(4) Å), а аксиальные – атомы кислорода карбоксильных групп O(1) и O(5) ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.9749(4) и 2.3197(4) Å) аниона лимонной кислоты. Напротив, для иона цинка $\text{Zn}(2)$, занимающего в кристалле частное положение (центр инверсии), наблюдается (псевдо)октаэдрическое окружение, образованное атомами кислорода четырех карбоксильных ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.0422(4) и 2.0829(3) Å) и двух гидроксильных ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.1207(3) Å) групп аниона. Для количественного описания формы соответствующих полиэдров мы также использовали “меры сим-

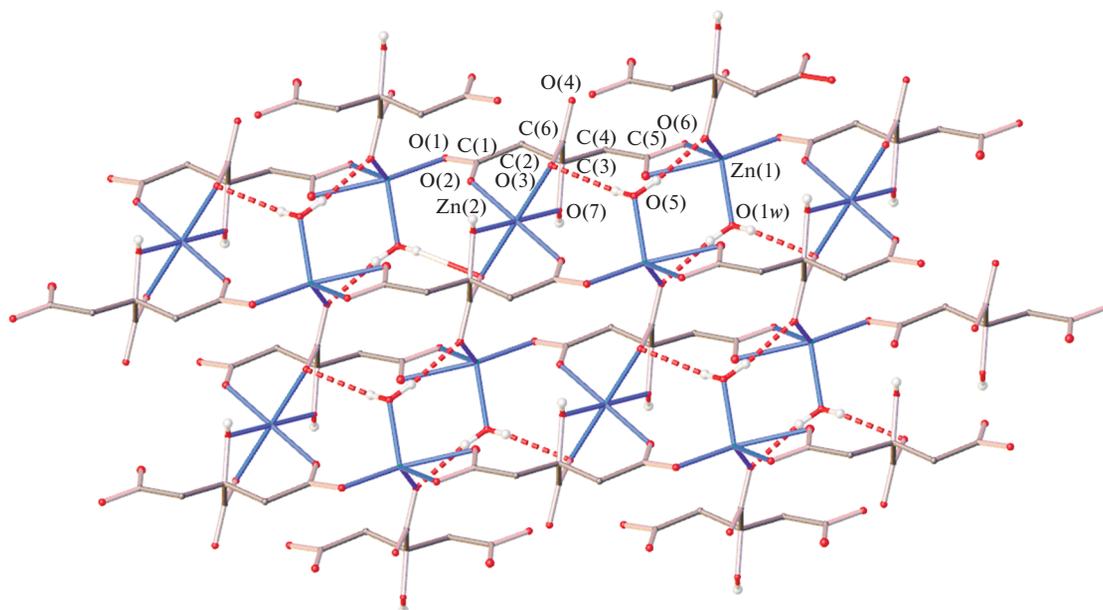


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I, иллюстрирующий образование двумерного координационного слоя. Атомы водорода CH_2 -групп не показаны для ясности, а нумерация приведена только для симметрически-независимых атомов.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{Zn}_3$
M	610.34
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
Z	2
a , Å	6.11710(10)
b , Å	14.5347(3)
c , Å	9.5647(2)
β , град	102.4480(10)
V , Å ³	830.41(3)
ρ (выч.), г см ⁻³	2.441
μ , см ⁻¹	43.95
$F(000)$	608
$2\theta_{\text{max}}$, град	120
Число измеренных отражений	262359
Число независимых отражений	12523
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	11184
Количество уточняемых параметров	170
R_1 (для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0.0214
wR_2 (для всех отражений)	0.0501
GOOF	1.073
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$), $e \text{ \AA}^{-3}$	-0.759/1.392

Таблица 2. Основные геометрические параметры I

Параметр*	Zn(1)	Zn(2)
M–O _{COO} , Å	1.9749(4)–2.3197(4)	2.0422(4), 2.0829(3)
M–O _{OH} , Å		2.1207(3)
M–O _{H₂O} , Å	2.0342(4)	
S(TBPY-5)	3.893	
S(SPY-5)	5.026	
S(OC-6)		0.966
S(TP-6)		15.602

* O_{COO}, O_{OH}, O_{H₂O} – атомы кислорода карбоксильной и гидроксильной группы цитрат-аниона и молекул воды, а S(TBPY-5), S(SPY-5), S(OC-6) и S(TP-6) – отклонения формы полиэдра иона металла от тригональной бипирамиды (TBPY-5), квадратной пирамиды (SPY-5), октаэдра (OC-6) и тригональной призмы (TP-6).

метрии” [49], характеризующие ее отклонение от идеальной тригональной бипирамиды **S(TBPY-5)** и идеального октаэдра **S(OC-6)** (табл. 2). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается выбранным многогранником. В полученном нами металл-органическом координационном полимере I величины S(TBPY-5) и S(OC-6), оцененные на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [49], для ионов Zn(1) и Zn(2) составляют 3.893 и 0.966 соответственно. Для сравнения отклонение формы их координационных полиэдров от альтернативных многогранников с пятью и шестью вершинами – квадратной пирамиды (**SPY-5**) и тригональной призмы (**TP-6**) – заметно выше (5.026 и 15.602), что указывает на корректность их описания искаженной тригональной бипирамидой и практически идеальным октаэдром.

Перечисленные выше координационные связи с анионом лимонной кислоты, выполняющим роль органического линкера, приводят к образованию двумерного координационного слоя вдоль кристаллографической плоскости *ac* (рис. 2), дополнительно стабилизированного водородными связями между координированной к иону Zn(1) молекулой воды и карбоксильными группами данного аниона (O...O 2.8450(5) и 3.0317(5) Å, ОНО 173.6(18)° и 157.0(17)°). Прочная водородная связь между его гидроксильной и одной из карбоксильных групп (O...O 2.6454(4) Å, ОНО 170.0(16)°) объединяет двумерные координационные слои между собой в плотный трехмерный каркас (рис. 3) с максимальным объемом пор менее 2.15 Å³, как следует из оценки рентгенодифракционных данных в программе OLEX2 [50].

Высокое разрешение указанных (прецизионных) данных, которого мы достигли для образованного в выбранных условиях гидротермального синтеза монокристалла I, позволило нам извлечь из них не только координаты атомов и связанные с ними структурные параметры, которые обсуждались ранее [19–22], но и полное рас-

пределение электронной плотности (**ЭП**), определяющее все свойства кристаллических материалов [45], например магнитные, которые часто являются объектом подобных исследований для металл-органических координационных полимеров [15, 30, 31, 33]. Несмотря на возникающие при этом проблемы [15, 17, 29], существенно ограничивающие число таких работ, полученное в результате мультипольного уточнения рентгенодифракционных данных (см. Экспериментальную часть) экспериментальное распределение ЭП для I характеризуется всеми ожидаемыми признаками. В частности, максимумы деформационной ЭП (**ДЭП**) наблюдаются на серединах ковалентных связей в анионе лимонной кислоты и у атомов кислорода его гидроксильной и карбоксильных групп, а также молекулы воды в положениях, соответствующих двум неподделенным электронным парам (рис. 4). Последние (за исключением принадлежащих атомам O(2) и O(3) [51]) направлены к областям накопления ДЭП у ионов цинка, что ранее наблюдалось для второго биосовместимого металл-органического координационного полимера [Zn(HCOO)₂(H₂O)₂] [30], для которого такое исследование было проведено. Однако в нашем случае распределение ДЭП вокруг двух симметрически-независимых ионов цинка, находящихся в тригонально-бипирамидальном и (псевдо)октаэдрическом (как в [Zn(HCOO)₂(H₂O)₂] [30]) окружении, отличается более выраженной асимметрией (рис. 5), напоминающей *3d*-орбитали переходных металлов, как в некоторых других комплексах цинка(II) [51–53]. Заселенность соответствующих орбиталей (табл. 3) двух ионов цинка в I, оцененная по результатам мультипольного уточнения прецизионных рентгенодифракционных данных, согласуется с их полностью заполненной *3d*-оболочкой (9.99(2) и 9.98(2) e), что свидетельствует о важной роли *4s*-электронов в связывании металл–лиганд. На это опосредованно указывают и их заряды (+0.87 и +0.94 e), полученные при анализе распределения ЭП в рамках теории “Ато-

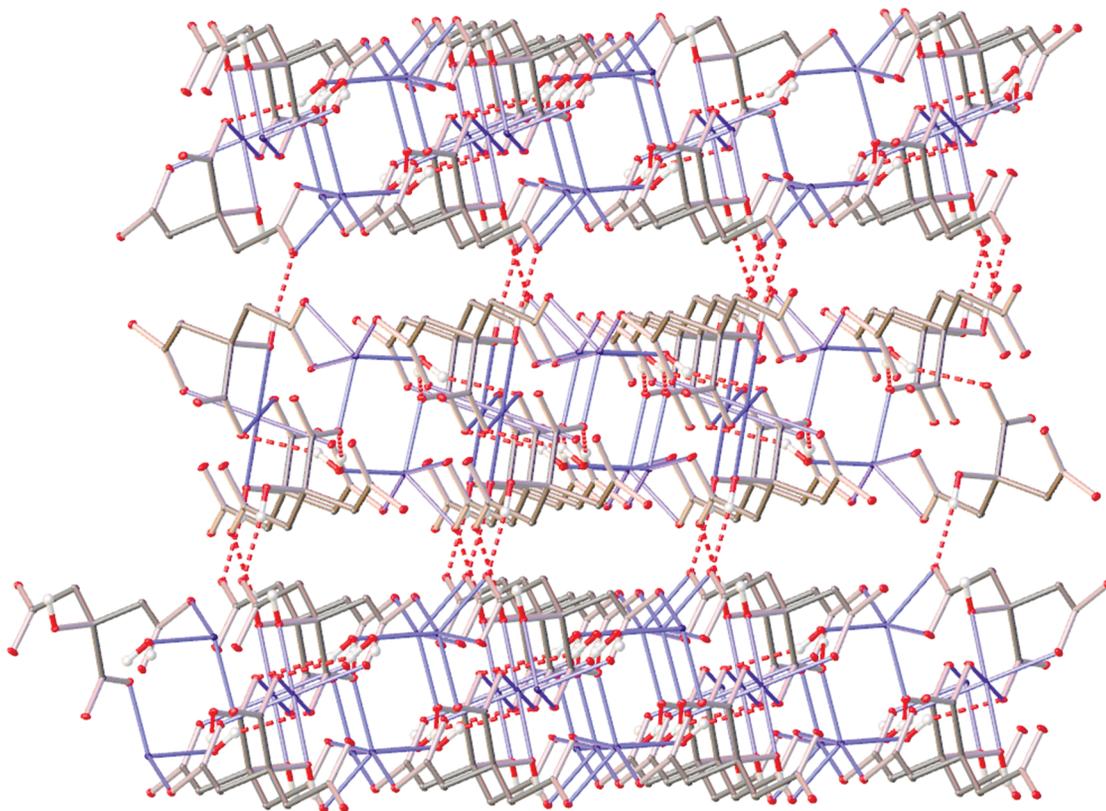


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки I, иллюстрирующий упаковку двумерных координационных слоев в кристалле. Атомы водорода CH_2 -групп не показаны для ясности.

мы в Молекуле” [47] (табл. 4), которые близки к таковым в металл-органическом координационном полимере $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (+0.90 и +0.94 e [30]). Координированная молекула воды также [30] практически нейтральная, тогда как заряд аниона лимонной кислоты с тремя депротонированными карбоксильными группами составляет -1.30 e.

Еще одна особенность I, встречающаяся ранее для металл-органических координационных полимеров [30] и комплексов цинка(II) [51], заключается в неравных заселенностях пяти формально заполненных $3d$ -орбиталей у обоих симметрически-независимых ионов цинка (табл. 3). Так, для иона $\text{Zn}(1)$ в искаженном тригонально-бипирами-

дальном окружении наблюдается предпочтительное заселение орбиталей $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} и d_{z^2} , ориентированных к лигандам, что согласуется с направлением неподеленных электронных пар последних к накоплениям ЭП у иона металла (рис. 4). Напротив, у иона $\text{Zn}(2)$ орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} оказываются наименее и наиболее заселенными, что согласуется с соответствующими накоплениями ЭП, ориентированными к неподеленным электронным парам аксиальных атомов кислорода O(7), но не к аналогичным парам экваториальных атомов кислорода O(2) и O(3) (рис. 4). Таким образом, в кристалле металл-органического координационного полимера I реализуется смешанный сценарий распределения ЭП в области координационных связей, одновре-

Таблица 3. Заселенности $3d$ -орбиталей ионов цинка(II) в кристалле I*

Катион	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	Σ
Катион Zn(1)	2.04(1)	2.07(1)	1.81(1)	2.17(1)	1.90(1)	9.99(2)
Катион Zn(2)	2.14(1)	2.02(1)	1.97(1)	1.73(1)	2.12(1)	9.98(2)

* Заселенности $3d$ -орбиталей рассчитаны в соответствии со стандартным подходом [54] в программе XD2016 [39] при выборе локальных осей z и y для ионов $\text{Zn}(1)$ и $\text{Zn}(2)$ в тригонально-бипирамидальном и октаэдрическом окружении вдоль связей $\text{Zn}(1)\text{--O}(1)$, $\text{Zn}(1)\text{--O}(1w)$, $\text{Zn}(2)\text{--O}(7)$ и $\text{Zn}(2)\text{--O}(2)$ с атомами кислорода, занимающими аксиальное и экваториальное положение в тригональной бипирамиде и октаэдре соответственно, и оси x перпендикулярно указанным направлениям.

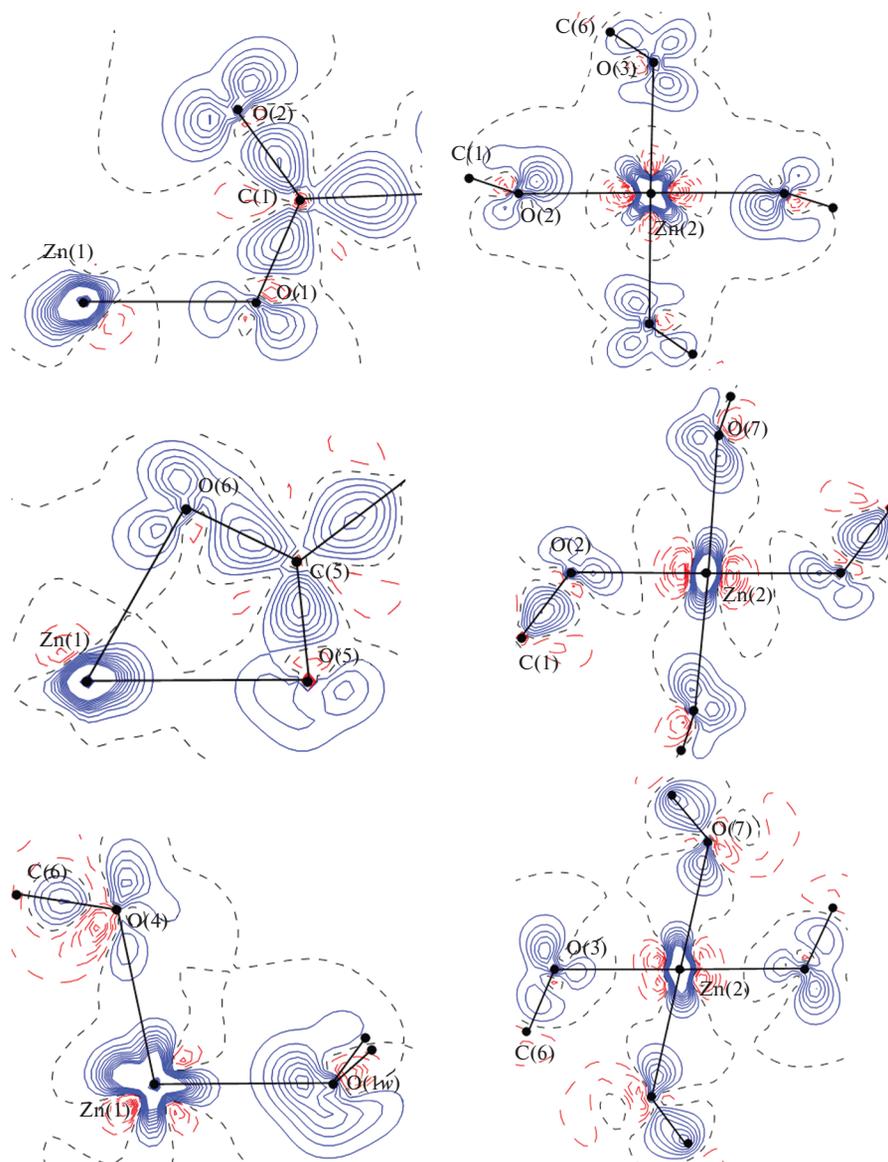


Рис. 4. Двумерные распределения ДЭП в области координационных связей, образованных ионами цинка Zn(1) (слева) и Zn(2) (справа) в кристалле I. Контуры проведены с шагом $0.1 e \text{ \AA}^3$, а соответствующие положительные и отрицательные значения показаны синим и красным цветом соответственно.

менно сочетающий два ранее обнаруженных для (псевдо)октаэдрических комплексов цинка(II) противоположных варианта [51–53].

Наблюдаемая разница в заселенностях $3d$ -орбиталей, зарядах, а также объемах (12.2 и 10.7 \AA^3) двух симметрически-независимых ионов цинка (табл. 3, 4) отражает различное координационное окружение этих двух ионов, один из которых, Zn(1), образует самую короткую и самую длинную координационные связи.

Топологический анализ распределения ЭП в кристалле I в рамках теории “Атомы в Молекуле” [47] выявил критические точки КТ (3, -1), при-

писываемые связывающим взаимодействиям [55, 56] для описанных выше координационных и водородных связей внутри двумерных координационных слоев и между ними, а также для ряда более слабых контактов (табл. 5). Во всех случаях координационные связи Zn–O относятся к взаимодействиям, занимающим промежуточное положение между обобществленными взаимодействиями, характерными для ковалентных связей (например, в анионе лимонной кислоты), и взаимодействиями закрытых оболочек, типичным примером которых являются слабые ван-дер-ваальсовы контакты. Об этом свидетельствуют положительные значения лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (3.63–

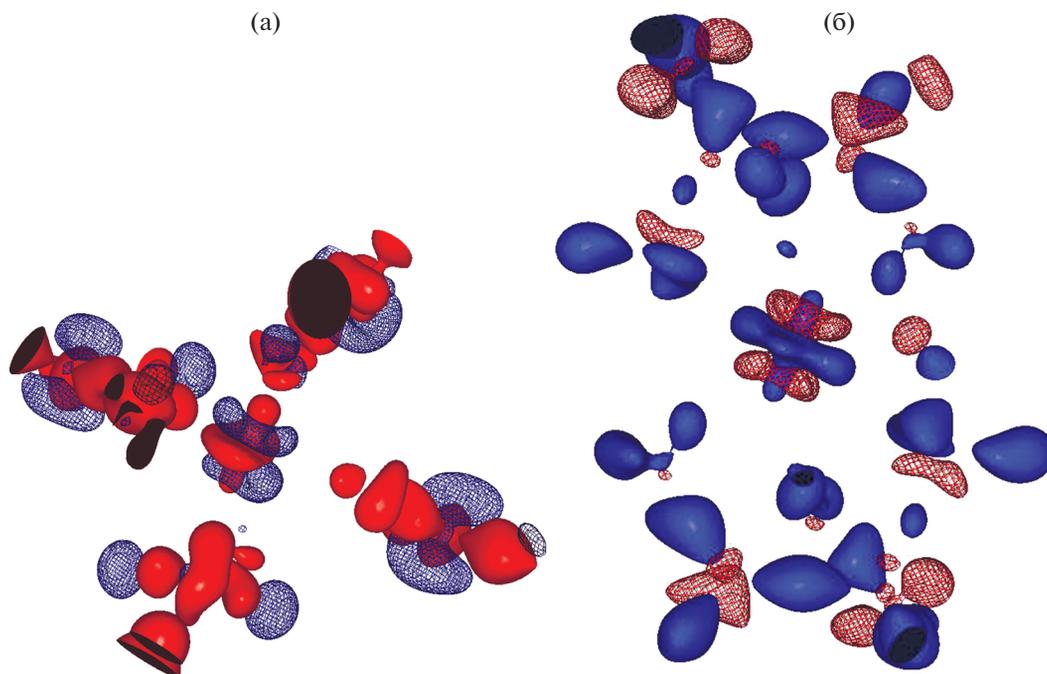


Рис. 5. Изоповерхность трехмерного распределения ДЭП (значения 0.3 и $-0.3 e \text{ \AA}^{-3}$ показаны синим и красным цветом соответственно) вокруг ионов цинка Zn(1) (а) и Zn(2) (б) в кристалле I.

$9.52 e \text{ \AA}^{-5}$) и отрицательные – плотности электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$ (от -0.0112 до -0.0012 а. е.) в КТ (3, -1) координационных связей, аналогичные таковым в металл-органическом координационном полимере $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [30]. Наиболее прочной из них ожидаемо является самая короткая связь Zn(1)–O(1) ($\rho(\mathbf{r}) = 0.55 e \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 9.52 e \text{ \AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0112$ а. е.), энергия которой, оцененная на основе успешно применяемой для этой цели [57] корреляции с плотностью потенциальной энергии в КТ (3, -1) [58, 59], достигает 38.0 ккал/моль. Для сравнения энергия самой слабой координационной связи ($\rho(\mathbf{r}) = 0.27 e \text{ \AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 3.63 e \text{ \AA}^{-5}$, $h_e(\mathbf{r}) = -0.0012$ а. е.) с атомом кислорода O(5), занимающим максимально уда-

ленное от иона Zn(1) аксиальное положение в его тригонально-бипирамидальном окружении, составляет 12.6 ккал/моль. Наблюдаемая линейная зависимость (с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0.90$) между энергией и расстоянием металл–лиганд в сочетании с небольшими отрицательными значениями $h_e(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1) указывает на преимущественно ионную природу данных взаимодействий, но с некоторым вкладом ковалентной составляющей, как и в МОКП $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [30]. Интересно, что энергия всех координационных связей, образуемых двумя симметрически-независимыми ионами цинка в различном координационном окружении, принимает достаточно близкие значения в 147.3 и 152.5 ккал/моль.

Таблица 4. Суммарные заряды и объемы ионов и молекул воды в кристалле I*

Ион/молекула	Заряд, e	Объем, \AA^3
Катион Zn(1)	+0.87	12.2
Катион Zn(2)	+0.94	10.7
Анион	-1.30	168.4
Вода	-0.02	21.0

* “Потеря заряда” в результате численного интегрирования функции $\rho(\mathbf{r})$ по атомным бассейнам не превышала 0.02 e, а объем формульной единицы воспроизводил объем независимой части элементарной ячейки; соответствующее различие не превышало 0.4%.

Остальные взаимодействия, которые отвечают за формирование двумерных координационных слоев в дополнение к ковалентным и координационным связям и за их связывание друг с другом в кристалле I, относятся к взаимодействиям закрытых оболочек, характеризующимся положительными значениями лапласиана $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и плотности электронной энергии $h_e(\mathbf{r})$ в соответствующих КТ (3, -1). При этом наиболее сильным взаимодействием (с энергией 13.9 ккал/моль), превосходящим по прочности описанную выше длинную координационную связь Zn(1)–O(5), является водородная связь между гидроксильной и карбоксильной группами ($\rho(\mathbf{r}) = 0.26 e \text{ \AA}^{-3}$,

Таблица 5. Топологические параметры функции $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3, -1), соответствующих различным типам межатомных взаимодействий в кристалле I

Взаимодействие	$d, \text{Å}^*$	$\rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}), e \text{Å}^{-5}$	$h_c(\mathbf{r}), \text{а. е.}$	$-v(\mathbf{r}), \text{а. е.}$	$E_{\text{int}}, \text{ккал/моль}$
Координационные связи						
Zn(1)–O(1)	1.974	0.55	9.52	–0.0112	0.1211	38.0
Zn(1)–O(1w)	2.036	0.52	8.67	–0.0100	0.1100	34.5
Zn(1)–O(4)	2.017	0.52	8.75	–0.0093	0.1100	34.3
Zn(1)–O(5)	2.321	0.27	3.63	–0.0012	0.0400	12.6
Zn(1)–O(6)	2.062	0.45	7.45	–0.0057	0.0888	27.9
Zn(2)–O(2)	2.084	0.41	6.54	–0.0046	0.0771	24.2
Zn(2)–O(3)	2.042	0.44	7.79	–0.0038	0.0884	27.8
Zn(2)–O(7)	2.121	0.41	6.54	–0.0048	0.0774	24.3
Водородные связи внутри слоя						
O(3)...H(1wA)	2.120	0.04	1.29	0.0039	0.0056	1.8
O(4)...H(1wB)	1.877	0.06	3.37	0.0107	0.0137	4.3
Водородные связи между слоями						
O(6)...H(7)	1.687	0.26	5.53	0.0065	0.0445	13.9
Слабые взаимодействия внутри слоя						
O(1w)...H(2B)	2.308	0.04	1.20	0.0035	0.0054	1.7
O(1w)...C(5)	3.505	0.03	0.34	0.0008	0.0019	0.6
O(2)...O(2)	3.354	0.03	0.40	0.0011	0.0020	0.6
O(7)...H(2A)	2.834	0.03	0.42	0.0012	0.0020	0.6
Слабые взаимодействия между слоями						
O(1)...H(4A)	2.578	0.03	0.70	0.0020	0.0033	1.0
O(1)...C(5)	3.461	0.02	0.32	0.0009	0.0016	0.5
O(6)...H(2A)	2.900	0.03	0.41	0.0011	0.0021	0.6

* Во всех случаях указано расстояние между непосредственно связанными атомами.

$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 5.53 e \text{Å}^{-5}$, $h_c(\mathbf{r}) = 0.0065 \text{ а. е.}$) анионов лимонной кислоты из соседних координационных слоев. Заметно меньших значений энергии в 4.3 и 1.8 ккал/моль достигают образуемые молекулой воды водородные связи внутри слоя ($\rho(\mathbf{r}) = 0.06$ и $0.04 e \text{Å}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 3.37$ и $1.29 e \text{Å}^{-5}$, $h_c(\mathbf{r}) = 0.0107$ и 0.0039 а. е.). Подобные различия хорошо описываются экспоненциальной зависимостью энергии от расстояния между атомом водорода и его акцептором (с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0.98$), аналогичной наблюдавшейся ранее для водородных связей [60]. Одна из двух водородных связей в двумерном координационном слое при этом оказывается сравнимой по энергии с дополнительными слабыми контактами с участием атомов кислорода, например, С–Н...О (табл. 5), энергия которых лежит в интервале 0.5–1.7 ккал/моль. Суммарная энергия взаимодействий, объединяющих двумерные координационные слои друг с другом, на одну формульную единицу $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ принимает достаточно заметное значение в ~ 32 ккал/моль. Соответственно, они могут вносить важный вклад в высо-

кую термическую стабильность данного МОКП [22], сохраняющего свою целостность при нагревании вплоть до 283°C в отличие от его 1D- и 2D-аналогов с другими металлами, содержащих в своем составе цитрат-анионы и координированные молекулы воды, но при этом имеющих другое кристаллическое строение.

Таким образом, подбором условий гидротермального синтеза нам удалось получить МОКП $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ не только с более высоким выходом, но и в виде монокристаллов, подходящих как для стандартного РСА (что является известным преимуществом сольвотермального метода [14]), так и для прецизионного исследования экспериментального распределения электронной плотности [15–18]. Проведенное исследование, которое, например, выявило смешанный [51–53] тип распределения ЭП в области координационных связей Zn–O (рис. 4), является вторым таким примером в случае металл-органического координационного полимера, полностью образованного биосовместимыми компонентами (в дополнение к $[\text{Zn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [30]). Имеются проблемы, су-

щественно ограничивающие число подобных работ для данного уникального [1] класса кристаллических материалов (в первую очередь, вызванные разупорядоченными молекулами растворителя в порах [15, 17, 29]), помимо подбора условий синтеза и активации [17], в том числе при помощи подходов с высокой пропускной способностью [61]. Решением проблемы может быть поиск альтернативных вариантов “реконструирования” распределения ЭП, связанных с использованием модели переносимого атома или ее аналогов [17, 62]. Это позволит достичь более глубокого понимания различных практически-важных свойств (например, магнитных [15, 30, 31, 33]) металл-органических координационных полимеров и способов их управления методами “инженерии кристаллов” [63, 64].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ полученного продукта проводили с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10200).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaghi O., Li H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 41. P. 10401.
2. *Yaghi O.M., O'Keefe M., Ockwig N.W. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. № 6941. P. 705.
3. *Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y. et al.* // *Nature Chem.* 2012. V. 4. № 2. P. 83.
4. *Herm Z.R., Wiers B.M., Mason J.A. et al.* // *Science.* 2013. V. 340. № 6135. P. 960.
5. *Yoon M., Suh K., Natarajan S., Kim K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 10. P. 2688.
6. *Lee J., Farha O.K., Roberts J. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. № 5. P. 1450.
7. *Inokuma Y., Yoshioka S., Ariyoshi J. et al.* // *Nature.* 2013. V. 495. № 7442. P. 461.
8. *Giménez-Marqués M., Hidalgo T., Serre C., Horcajada P.* // *Coord. Chem. Rev.* 2016. V. 307. P. 342.
9. *Miller S.R., Heurtaux D., Baati T. et al.* // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 25. P. 4526.
10. *Imaz I., Rubio-Martínez M., An J. et al.* // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 26. P. 7287.
11. *Zhao J., Wei F., Xu W., Han X.* // *Appl. Surface Sci.* 2020. V. 510. P. 145418.
12. *Chopra S., Dhumal S., Abeli P. et al.* // *Postharv. Biol. Technol.* 2017. V. 130. P. 48.
13. *Stock N., Biswas S.* // *Chem. Rev.* 2011. V. 112. № 2. P. 933.
14. *Zhao Y., Li K., Li J.* // *Z. Natur. B.* 2010. V. 65. № 8. P. 976.
15. *Clausen H.F., Overgaard J., Chen Y.S., Iversen B.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 25. P. 7988.
16. *Poulsen R.D., Jørgensen M.R.V., Overgaard J. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. № 35. P. 9775.
17. *Novaković S.B., Bogdanović G.A., Heering C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 6. P. 2660.
18. *Poulsen R.D., Bentien A., Graber T., Iversen B.B.* // *Acta Cryst. A.* 2004. V. 60. № 5. P. 382.
19. *Li X.H., Chen W.L., Wang E.B.* // *Acta Crystallogr. E.* 2009. V. 65. P. m183.
20. *Che P., Fang D., Zhang D. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2005. V. 58. № 17. P. 1581.
21. *Wu J.* // *Acta Crystallogr. E.* 2008. V. 64. P. m583.
22. *Zhang G., Yang G., Ma J.S.* // *Cryst. Growth & Des.* 2006. V. 6. № 2. P. 375.
23. *Kloubert V., Rink L.* // *Food Funct.* 2015. V. 6. № 10. P. 3195.
24. *Kimura T., Kambe T.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2016. V. 17. № 3. P. 336.
25. *Gurtler J.B., Mai T.L.* *Encyclopedia of Food Microbiology* / Eds. Batt C.A., Tortorello M.L. Oxford: Academic Press, 2014. P. 119.
26. *Tolborg K., Iversen B.B.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 66. P. 15010.
27. *Krawczuk A., Macchi P.* // *Chem. Centr. J.* 2014. V. 8. № 1. P. 68.
28. *Macchi P.* // *CHIMIA Int. J. Chem.* 2009. V. 63. № 1–2. P. 29.
29. *Jørgensen M.R.V., Clausen H.F., Christensen M. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 4. P. 549.
30. *Jørgensen M.R.V., Cenedese S., Clausen H.F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 1. P. 297.
31. *Dos Santos L.H.R., Lanza A., Barton A.M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 7. P. 2280.
32. *Kubus M., Lanza A., Scatena R. et al.* // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 9. P. 4934.
33. *Poulsen R.D., Bentien A., Chevalier M., Iversen B.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 25. P. 9156.
34. *Jørgensen M.R., Hathwar V.R., Bindzus N. et al.* // *IUCrJ.* 2014. V. 1. P. 267.
35. *Garino C., Borfecchia E., Gobetto R. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 277–278. P. 130.
36. *Pietzke M., Meiser J., Vazquez A.* // *Mol. Metabol.* 2020. V. 33. P. 23.
37. *Momb J., Lewandowski J.P., Bryant J.D. et al.* // *PNAS.* 2012. P. 201211199.
38. *Hansen N.K., Coppens P.* // *Acta Crystallogr. A.* 1978. V. 34. P. 909.
39. *Volkov A., Macchi P., Farrugia L.J. et al.* XD2016 – A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors. 2016.
40. *Allen F.H., Bruno I.J.* // *Acta Cryst. B.* 2010. V. 66. P. 380.

41. *Chandler G.S., Wajrak M., Khan R.N.* // Acta Cryst. B. 2015. V. 71. P. 275.
42. *Madsen A.* // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 757.
43. *Hirshfeld F.L.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 1. P. 239.
44. *Meindl K., Henn J.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 404.
45. *Корлюков А.А., Нелюбина Ю.В.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 677.
46. *Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 711. С. 3.
47. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory / Ed. Bader R.F.W. Oxford: Clarendon Press, 1990.
48. *Stash A., Tsirelson V.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 371.
49. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
50. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
51. *Lee C.-R., Wang C.-C., Chen K.-C. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 1. P. 156.
52. *Wang R., Lehmann C.W., Englert U.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. № 5. P. 600.
53. *Kotova O., Lyssenko K., Rogachev A. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 218. № 1. P. 117.
54. *Holladay A., Leung P., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. № 3. P. 377.
55. *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 7314.
56. *Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. P. 2896.
57. *Lyssenko K.A.* // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 1. P. 1.
58. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Letts. 1998. V. 285. № 3–4. P. 170.
59. *Espinosa E., Alkorta I., Rozas I. et al.* // Chem. Phys. Letts. 2001. V. 336. P. 457.
60. *Лысенко К.А., Барзилович П.Ю., Нелюбина Ю.В. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 1. С. 31.
61. *Stock N., Bein T.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. № 6. P. 749.
62. *Chimpri A.S., Macchi P.* // Phys. Scrip. 2013. V. 87. № 4. P. 048105.
63. *Allendorf M.D., Stavila V.* // CrystEngComm. 2015. V. 17. № 2. P. 229.
64. *Moulton B., Zaworotko M.J.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 6. P. 1629.