

УДК 546.46, 546.41

СЛОИСТЫЕ *транс*-1,4-ЦИКЛОГЕКСАНДИКАРБОКСИЛАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. П. А. Демаков¹, В. П. Федин¹, *

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: cluster@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

Реакцией нитрата магния с *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислотой (H₂Chdc) в растворителях N,N-диметилформамиде (DMF) и N-метилпирролидоне (NMP) получены новые координационные полимеры [Mg₃(DMF)₄(Chdc)₃] (I), [Mg₃(DMF)₂(NMP)₂(Chdc)₃] (II) и [Mg₃(NMP)₄(Chdc)₃] (III). Из ацетата кальция и H₂Chdc в NMP получен координационный полимер [Ca₃(NMP)₄(Chdc)₃] (IV). Реакцией нитрата кадмия с H₂Chdc и уротропином (Ur) в DMF получен координационный полимер [Cd(Ur)(DMF)(Chdc)] (V). Строение полученных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов (CIF files CCDC № 2120662 (I), 2120666 (II), 2120664 (III), 2120663 (IV), 2120665 (V)). Координационные полимеры щелочноземельных металлов I–IV построены на основе трехъядерных карбоксилатных блоков {M₃(OOC)₆}, связанных мостиковыми дикарбоксилатными линкерами в слои тригональной геометрии. Соединение кадмия V построено на основе одноядерных фрагментов {Cd(N_{Ur})₂(DMF)(OOC)₂}, связанных мостиковыми *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами и молекулами уротропина также в полимерные слои. Соединения I–III охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализов.

Ключевые слова: щелочноземельные металлы, кадмий, координационные полимеры, металл-органические каркасы, синтез, алифатические лиганды, слоистые соединения, рентгеноструктурный анализ, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132344X22050048

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) активно исследуются в последние два десятилетия как перспективные сорбенты, катализаторы, люминофоры, сенсоры. Значительная часть МОКП построена на основе полиядерных фрагментов или кластеров, использование которых позволяет задавать топологию, связность и необходимые физико-химические свойства координационной решетки [1–7], в то время как варьирование длины и природы мостикового лиганда открывает возможность управления пористостью и сорбционными свойствами полимера [8–13].

Синтез и исследование низкоразмерных координационных полимеров представляют большой интерес для получения функциональных пленок, мембран и каталитически активных материалов [14–18]. Использование топологически “плоских” металлоцентров, в том числе и полиядерных, является методом направленной генерации двумерных структур.

Большой интерес для синтеза МОКП представляют катионы легких металлов (Li⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Sc³⁺). Низкая атомная масса металлоцентра позволяет максимизировать удельные физико-химические характеристики [19–26]. Соли легких щелочноземельных металлов легкодоступны и дешевы, а МОКП на их основе получено сравнительно немного. С другой стороны, Cd²⁺, несмотря на свою высокую токсичность, широко используется в химии МОКП благодаря интересным оптическим и люминесцентным свойствам его координационных соединений [27–32].

В настоящей работе проведены синтез, установление кристаллической структуры и физико-химическая характеристика пяти новых слоистых *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов двухвалентных щелочноземельных металлов и кадмия — [Mg₃(DMF)₄(Chdc)₃] (I), [Mg₃(DMF)₂(NMP)₂(Chdc)₃] (II), [Mg₃(NMP)₄(Chdc)₃] (III), [Ca₃(NMP)₄(Chdc)₃] (IV) и [Cd(Ur)(DMF)(Chdc)] (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные вещества использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали N,N-диметилформамид (DMF) квалификации “х. ч.”, N-метилпирролидон (NMP) квалификации “ч. д. а.” и смесь DMF с NMP соответственно.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см⁻¹ регистрировали в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов в атмосфере He со скоростью 10 град мин⁻¹. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе varioMICROcube.

Синтез [Mg₃(DMF)₄(Chdc)₃] (I). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 375 мг (1.45 ммоль) гексагидрата нитрата магния, 250 мг (1.45 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 12.5 мл N,N-диметилформамида. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 5 мин и нагревали при 120°C в течение 24 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали DMF (2 × 10 мл), затем ацетоном (5 мл) и сушили на воздухе. Строение продукта установлено методом РСА. Выход 147 мг (35%). ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3440 ш.сл ν(O–H), 2916 ср ν(Csp³–H), 2854 ср ν(Csp³–H), 1660 с ν(C=O), 1616 с ν(C=O), 1570 ср ν_{as}(COO), 1417 с ν_s(COO). ТГА: потеря массы в интервале ~240–280°C Δm = 33% (расчет на 4DMF).

Найдено, %: C 49.4; H 6.7; N 6.4.
Для C₃₆H₅₄O₁₆Mg₃
вычислено, %: C 49.4; H 6.7; N 6.4.

Синтез [Mg₃(DMF)₂(NMP)₂(Chdc)₃] (II). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 375 мг (1.45 ммоль) гексагидрата нитрата магния, 250 мг (1.45 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 6.25 мл N-метилпирролидона (NMP) и 6.25 мл N,N-диметилформамида. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 5 мин и нагревали при 120°C в течение 24 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали DMF (2 × 10 мл), затем ацетоном (5 мл) и сушили на воздухе. Строение продукта установлено методом РСА. Выход 148 мг (33%).

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3430 ш.о.сл ν(O–H), 2940, 2913 ср ν(Csp³–H), 2853 ср ν(Csp³–H), 1661 с ν(C=O), 1614 с ν(C=O), 1563 ср ν_{as}(COO), 1416 с ν_s(COO). ТГА: потеря массы при ~220°C Δm = 16%

(расчет на 2DMF); в интервале 280–380°C Δm = 21% (расчет на 2NMP).

Найдено, %: C 51.3; H 6.2; N 6.1.
Для C₄₀H₅₈O₁₆Mg₃
вычислено, %: C 51.8; H 6.7; N 6.0.

Синтез [Mg₃(NMP)₄(Chdc)₃] (III). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 100 мг (0.39 ммоль) гексагидрата нитрата магния, 67 мг (0.39 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 5.00 мл NMP. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин и нагревали при 120°C в течение 48 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали NMP (2 × 10 мл), затем ацетоном (5 мл) и сушили на воздухе. Строение продукта установлено методом РСА. Выход 102 мг (27%). ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3420 ш.сл ν(O–H), 2941, 2910 с ν(Csp³–H), 2853 ср ν(Csp³–H), 1665 ср ν(C=O), 1562 ср ν_{as}(COO), 1412 с ν_s(COO). ТГА: потеря массы при ~190°C Δm = 21% (расчет на 2NMP); в интервале 200–350°C Δm = 20% (расчет на 2NMP).

Найдено, %: C 54.8; H 6.9; N 5.9.
Для C₄₄H₆₂O₁₆Mg₃
вычислено, %: C 53.9; H 6.8; N 5.7.

Синтез [Ca₃(NMP)₄(Chdc)₃] (IV). В стеклянной ампуле смешивали 16.0 мг (0.101 ммоль) ацетата кальция, 17.0 мг (0.099 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и 1.00 мл N-метилпирролидона. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 10 мин, ампулу запаивали и нагревали при 130°C в течение 24 ч. Полученные крупные кристаллы отбирали для РСА. Строение и состав продукта установили методом РСА.

Синтез [Cd(Ur)(DMF)(Chdc)] (V). В стеклянной банке с завинчивающейся крышкой смешивали 30.0 мг (0.097 ммоль) тетрагидрата нитрата кадмия, 17.0 мг (0.099 ммоль) *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты, 30.0 мг (0.214 ммоль) уротропина, 1.00 мл N,N-диметилформамида и 20.0 мкл (0.216 ммоль) 65%-ного водного раствора HClO₄. Смесь обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 5 мин и нагревали при 90°C в течение 48 ч. Полученный бесцветный крупнокристаллический осадок отфильтровывали на бумажном пористом фильтре, промывали DMF (3 × 2 мл) и сушили на воздухе. Строение и состава продукта установили методом РСА. Выход 6.7 мг (14%).

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3394 ш.с ν(O–H), 2990 сл ν(Csp²–H), 2934, 2917 с ν(Csp³–H), 2853 ср

$\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$, 1650 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 1556 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1412 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов соединений I–IV получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [33]. Дифракционные данные для монокристаллов соединения V накоплены на станции “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения (детектор Rayonix SX165; $\lambda = 0.79272 \text{ \AA}$). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием программного пакета XDS [34]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [35] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [36]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CIF files CCDC № 2120662 (I), 2120666 (II), 2120664 (III), 2120663 (IV), 2120665 (V); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>), а также могут быть получены у авторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения магния I–III получены в сходных сольвоотермальных условиях реакцией между гексагидратом нитрата магния и *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислотой (H_2Chdc) при 120°C. Соединения I и II изоструктурны друг другу и кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ и $Z = 2$. Неожиданно полученное в NMP соединение III не является изоструктурным его аналогом I и II, полученным в присутствии DMF, и кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой $Pbca$ и $Z = 4$.

Независимая часть структур I–III включает по два атома магния. Ион $\text{Mg}(1)$ занимает частное положение и находится в близком к правильному октаэдрическому окружении, состоящем из двух атомов O координированных молекул амидных растворителей, двух атомов O от двух мостиковых карбоксильных групп и двух атомов O хелатирующей карбоксильной группы. Длины связей $\text{Mg}(1)\text{-O}_{\text{амид}}$

лежат в интервале 2.0344(12)...2.1332(11) \AA . Длины связей $\text{Mg}(1)\text{-O}_{\text{COO}}$ составляют от 2.0141(11) до 2.182(3) \AA . Ион $\text{Mg}(2)$ находится в общем положении и принимает правильное октаэдрическое окружение шестью атомами O от шести карбоксильных групп с длинами связей $\text{Mg}(2)\text{-O}_{\text{COO}}$, лежащими в интервале 2.0256(19)–2.1272(10) \AA . Два иона $\text{Mg}(1)$ и один ион $\text{Mg}(2)$ объединены в трехъядерные карбоксилатные блоки $\{\text{Mg}_3(\text{O})_4(\kappa^1, \kappa^1\text{-OOCR})_4(\kappa^1, \kappa^2\text{-OOCR})_2\}$ (рис. 1а–1в), весьма распространенные для Mg^{2+} и ряда двухвалентных катионов переходных металлов, таких как Zn^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} [37–42]. Блоки соединены мостиковыми *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами в тригональные слои (рис. 2а, 2б) с однослойной (AA) упаковкой в случаях I, II и двухслойной (ABAB) упаковкой в случае III. Кристаллическая структура соединений I–III является плотноупакованной и не содержит пустот.

Соединение IV получено реакцией между ацетатом кальция и H_2Chdc в NMP при 130°C. Оно не изоструктурно магниевым I–III и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$ и $Z = 4$. Независимая часть включает три атома кальция. Координационная геометрия $\text{Ca}(1)$ и $\text{Ca}(3)$ принимает вид одношапочного октаэдра с КЧ 7 за счет смены типа координации еще одной карбоксильной группы с κ^1, κ^1 на κ^1, κ^2 . Длины связей $\text{Ca}(1/3)\text{-O}_{\text{амид}}$ лежат в интервале 2.287(2)–2.363(3) \AA . Длины связей $\text{Ca}(1/3)\text{-O}_{\text{COO}}$ составляют от 2.308(2) до 2.509(2) \AA . Ион $\text{Ca}(2)$ принимает октаэдрическое окружение с длинами связей $\text{Ca}(2)\text{-O}_{\text{COO}}$, лежащими в интервале 2.284(2)–2.348(2) \AA . Увеличение КЧ терминальных Ca^{2+} с 6 до 7 приводит, таким образом, к трехъядерным блокам $\{\text{Ca}_3(\text{O})_4(\kappa^1, \kappa^1\text{-OOCR})_2(\kappa^1, \kappa^2\text{-OOCR})_4\}$ (рис. 1г). Несмотря на различие в типе координации, блоки сохраняют связность 6 и формируют аналогичные тригональные слои, включающие мостиковые *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами (рис. 2в). Слои имеют упаковку ABAB. Кристаллическая структура IV также является плотной и не содержит пустот.

Соединения I–III являются первыми известными примерами *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов магния. В литературе ранее был описан один *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Chdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [43], имеющий трехмерную структуру, построенную на основе полимерных металл-карбоксилатных цепочек, и полученный в водной среде. По всей видимости, химическая природа амидного растворителя (DMF или NMP) является определяющим фактором в образовании новых координационных полимеров щелочноземельных металлов I–IV.

Соединение V получено реакцией между тетрагидратом нитрата кадмия, H_2Chdc и уротропи-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали рентгеноструктурного эксперимента структур I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Брутто-формула	$C_{36}H_{58}N_4O_{16}Mg_3$	$C_{40}H_{62}N_4O_{16}Mg_3$	$C_{44}H_{66}N_4O_{16}Mg_3$	$C_{44}H_{66}N_4O_{16}Ca_3$	$C_{17}H_{29}N_5O_5Cd$
<i>M</i>	875.79	927.86	979.93	1027.24	495.85
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pbca$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	14.1965(12)	14.3851(12)	9.7689(4)	27.4596(10)	11.464(2)
<i>b</i> , Å	9.8578(8)	9.7670(6)	17.7212(7)	10.4047(3)	9.728(2)
<i>c</i> , Å	16.8763(14)	17.1475(13)	27.0559(13)	17.7601(6)	17.056(3)
α , град	90	90	90	90	90
β , град	111.143(10)	112.257(9)	90	104.697(4)	92.82(3)
γ , град	90	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2202.8(3)	2229.7(3)	4683.8(3)	4908.2(3)	1899.8 (6)
<i>Z</i>	2	2	4	4	4
ρ (выч.), гсм ⁻³	1.320	1.382	1.390	1.390	1.734
μ , мм ⁻¹	0.14	0.14	0.14	0.41	1.57
<i>F</i> (000)	932	988	2088	2184	1016
Размер кристалла, мм	0.30 × 0.07 × 0.07	0.30 × 0.13 × 0.04	0.52 × 0.49 × 0.05	0.26 × 0.25 × 0.08	0.24 × 0.24 × 0.04
Область сканирования по θ , град	3.31–25.35	3.31–25.35	3.45–29.46	3.45–25.35	2.3–28.5
Диапазон индексов <i>hkl</i>	$-17 \leq h \leq 17$, $-8 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 16$	$-14 \leq h \leq 17$, $-11 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 8$, $-24 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 33$	$-32 \leq h \leq 33$, $-10 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 3$, $-11 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений/независимых (<i>R</i> _{int})	10 118/4000 (0.0366)	10238/4058 (0.0291)	16 873/5627 (0.0230)	24 119/8956 (0.0327)	12 057/3459 (0.0621)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3177	3283	4618	7932	3023
GOOF	1.122	1.019	1.031	1.230	1.038
<i>R</i> -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0700$, $wR_1 = 0.154$	$R_1 = 0.0595$, $wR_1 = 0.1428$	$R_1 = 0.0414$, $wR_1 = 0.0934$	$R_1 = 0.0600$, $wR_1 = 0.1195$	$R_1 = 0.0321$, $wR_1 = 0.0725$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_2 = 0.0883$, $wR_2 = 0.1610$	$R_2 = 0.0786$, $wR_2 = 0.1560$	$R_2 = 0.0556$, $wR_2 = 0.0986$	$R_2 = 0.0694$, $wR_2 = 0.1223$	$R_2 = 0.0382$, $wR_2 = 0.0750$
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, e Å ⁻³	0.69/–0.52	0.86/–0.88	0.43/–0.39	0.61/–0.56	0.57/–0.68

ном Uг в среде DMF при 90°C. Для полного растворения реагентов производили добавление сильной хлорной кислоты HClO₄ в эквимольном отношении к основанию Uг. Соединение V кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ и $Z = 4$. Независимая часть включает один атом кадмия. Его координационное окружение состоит из двух атомов азота от двух бидентатно-мостиковых молекул уротропина, одного атома кислорода координированного растворителя DMF и четырех атомов O от двух бидентатно-хелатирующих карбоксильных групп. Длины связей Cd–N составляют 2.342(2) и 2.487(2) Å. Длина связи Cd–O_{DMF} равна

2.406(2) Å. Длины связей Cd–O_{COO} лежат в интервале 2.3190(18)–2.4857(19) Å. Координационное число Cd(II), таким образом, равно 7. Металлоцентры (узлы), показанные на рис. 3а, являются четырехсвязными и соединены *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатами вдоль кристаллографической оси *c* в зигзагообразные цепочки. Цепочки соединены мостиковыми лигандами Uг вдоль оси *b* с образованием двумерных координационных слоев (рис. 3б). Двуслойная (АВАВ) упаковка слоев в трехмерной кристаллической структуре V также является плотной и не содержит пустот.

Три *транс*-1,4-циклогександикарбоксилата кадмия, полученные без использования дополнитель-

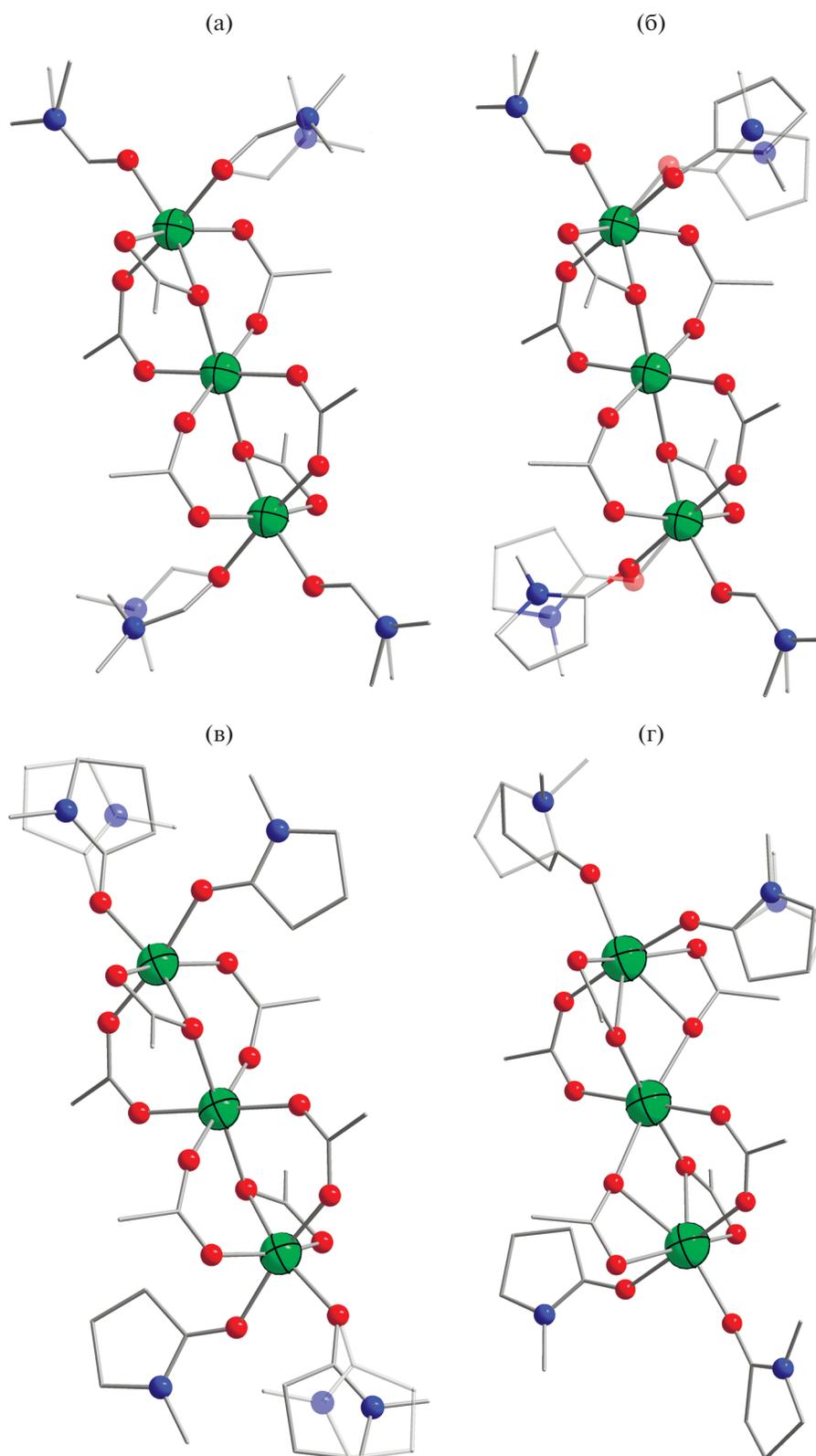


Рис. 1. Трехъядерные карбоксилатные блоки $\{M_3(\text{амид})_4(\text{OOCR})_6\}$ в структурах I (а), II (б), III (в) и IV (г). Вторые позиции разупорядоченных молекул DMF и NMP изображены полупрозрачными. (На рис. 1–3 атомы М – зеленый, N – синий, O – красный; атомы водорода не показаны.)

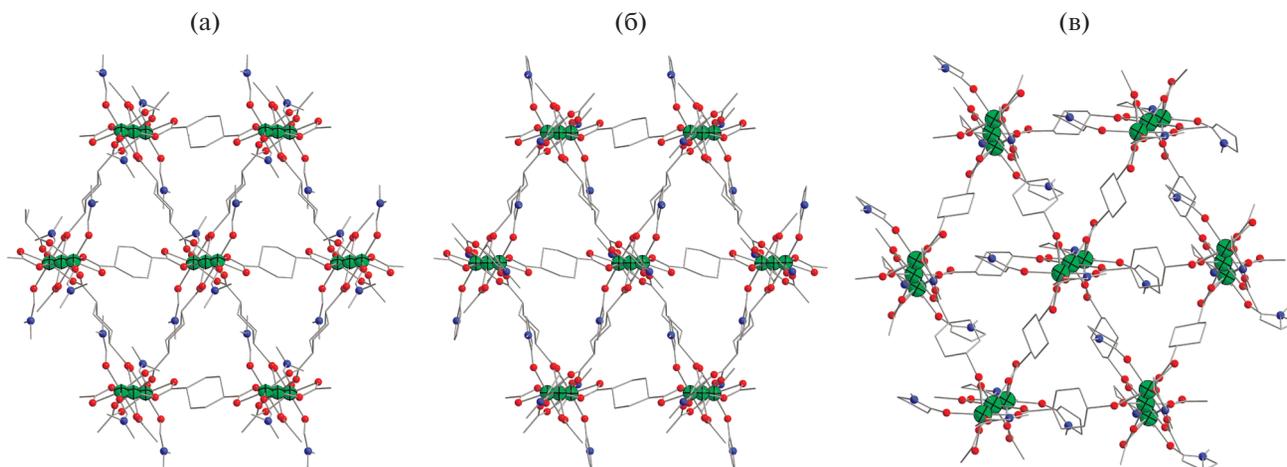


Рис. 2. Координационные слои $\{M_3(\text{амид})_4(\text{Chdc})_3\}$ в структурах I (а), III (б) и IV (в). Показана только одна из возможных позиций DMF и NMP.

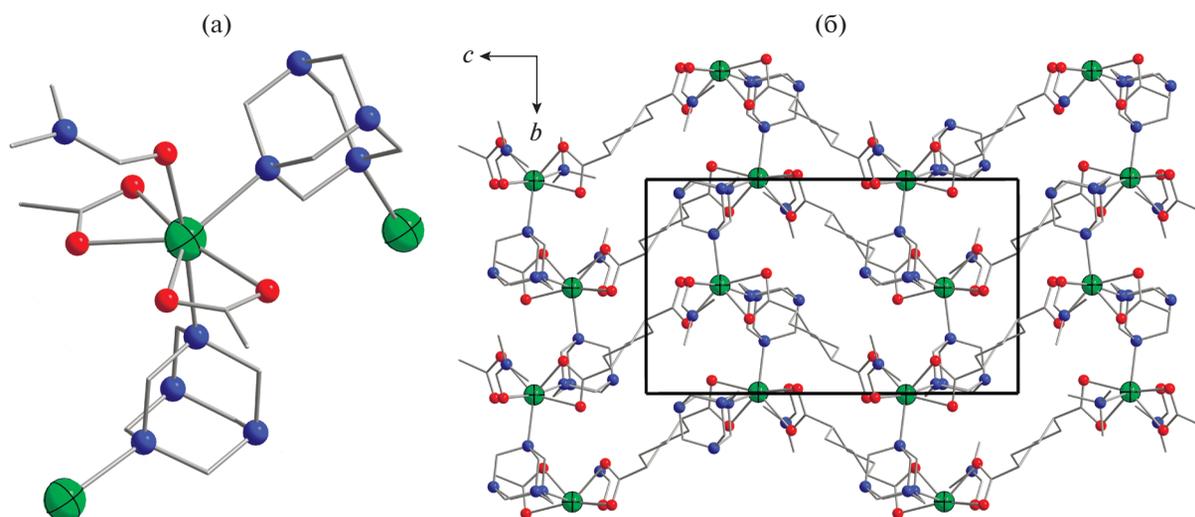


Рис. 3. Фрагмент $\{Cd(\text{DMF})(\text{Ur})_2(\text{OOCR})_2\}$ в V и его связывание с соседними атомами Cd(II) (а). Координационный слой в V, вид вдоль оси *a* (б).

ных N-донорных лигандов, были известны ранее. Цепочечное соединение $[Cd(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4)]$, построенное на основе одноядерных фрагментов, было получено в водной среде [38] с использованием пиперидина как модулятора основности среды. Трехмерный МОКП $[Cd(\text{H}_2\text{O})(\text{Chdc})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$, построенный на основе полимерных металл-карбоксилатных цепочек, был получен нами ранее в смеси воды и ацетонитрила с использованием 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (Dabco) как модулятора основности [44]. В DMF без использования модуляторов был получен трехмерный каркас $[Cd_2(\text{DMF})(\text{Chdc})_2]$, также построенный на основе полимерных карбоксилатных цепочек [45]. По всей видимости, уротропин в среде DMF является достаточно сильным лигандом для образова-

ния координационных решеток с его участием, в отличие от рассмотренных выше случаев пиперидина в воде и Dabco в водно-ацетонитрильных смесях. Подобные примеры проявления двойственной природы уротропина (основание–лиганд) в синтезе МОКП были опубликованы ранее [40, 44, 46–48].

Термическая стабильность соединений магния I–III охарактеризована методом ТГА (рис. 4). Соединение $[Mg_3(\text{DMF})_4(\text{Chdc})_3]$ (I) теряет координированный растворитель при 240–280°C. Масса твердого остатка при 600°C составляет 21% и соответствует оксиду магния (теор. 17%) с примесью углерода, возникающей, по всей видимости, из-за неполного улетучивания органических линкеров. Соединение $[Mg_3(\text{DMF})_2(\text{NMP})_2(\text{Chdc})_3]$ (II) сту-

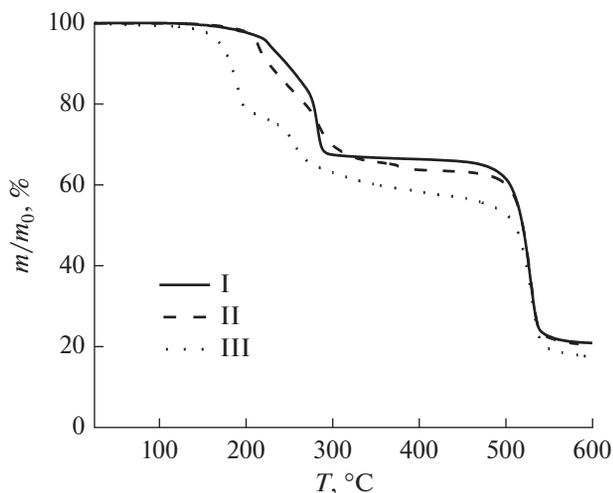


Рис. 4. Графики ТГА для соединений I–III.

пенчато теряет координированный растворитель при 220°C (DMF) и в интервале 280–380°C (NMP). Масса твердого остатка при 600°C составляет 20% и соответствует оксиду магния (теор. 13%) с продуктами термического разложения органических лигандов. Соединение $[\text{Mg}_3(\text{NMP})_4(\text{Chdc})_3]$ (III) ступенчато теряет координированный растворитель при 190°C (2NMP) и в интервале 200–350°C (2NMP). Масса твердого остатка при 600°C составляет 17% и также соответствует оксиду магния (теор. 12%) с продуктами термического разложения органических лигандов. Снижение термической стабильности в ряду I > II > III, находящейся в необычной обратной зависимости от температуры кипения растворителя ($T_{\text{кип}}(\text{DMF}) = 153^\circ\text{C} < T_{\text{кип}}(\text{NMP}) = 202^\circ\text{C}$), вероятно, связано с увеличением молекулярного размера растворителя, приводящим к “разрыхлению” кристаллической структуры координационных полимеров, выражаемому рядом V/Z : 1101.4 \AA^3 (I) < 1114.9 \AA^3 (II) < 1171.0 \AA^3 (III).

Таким образом, в работе получены и структурно охарактеризованы пять новых слоистых металл-органических координационных полимеров – *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов двухвалентных металлов. Соединения магния I–III и кальция IV построены на основе трехъядерных карбоксилатных блоков $\{\text{M}_3(\text{OOCR})_6\}$, которые формируют шестисвязанные координационные слои тригональной геометрии. Соединение кадмия V построено на основе одноядерных фрагментов $\{\text{Cd}(\text{N}_{\text{Ur}})_2(\text{DMF})(\text{OOCR})_2\}$, однако также является слоистым за счет мостиковой координации дитопных уротропина и Chdc^{2-} . Соединения I–III охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического

анализов. По данным ТГА получен необычный ряд термической стабильности структурно близких МОКП магния $[\text{Mg}_3(\text{DMF})_4(\text{Chdc})_3] > [\text{Mg}_3-(\text{DMF})_2(\text{NMP})_2(\text{Chdc})_3] > [\text{Mg}_3(\text{NMP})_4(\text{Chdc})_3]$, находящейся в обратной зависимости от температуры кипения координированного растворителя. Подобный эффект отнесен к увеличению молекулярного размера растворителя, приводящему к “разрыхлению” упаковки координационных решеток в кристалле.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ha J., Lee J.H., Moon H.R. // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 12.
2. Sapianik A.A., Fedin V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 443. <https://doi.org/10.1134/S1070328420060093>
3. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1264.
4. Ji Q.-S., Wen W.-F., Liu S.Z. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 519. P. 120278.
5. Łyszczek R., Rusinek I., Ostasz A. et al. // Materials. 2021. V. 14. 4871.
6. Grebenyuk D., Zobel M., Polentarutti M. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8049.
7. Kalmutzki M.J., Hanikel N., Yaghi O.M. // Sci. Adv. 2018. V. 4. 9180.
8. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5074.
9. Demakov P.A., Volynkin S.S., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. 2020. V. 25. 4396.
10. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561.
11. Yuan R., Chen H., Zhu Q.-Q. et al. // J. Solid. State Chem. 2021. V. 297. 122036.
12. Jiang H., Alezi D., Eddaoudi M. // Nat. Rev. Mater. 2021. V. 6. P. 466.
13. He T., Kong X.-J., Li J.-R. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. P. 3083.
14. Tan Y.C., Zeng H.C. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 3138.
15. Koshevoi E.I., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 431.
16. Warfsmann J., Tokay B., Champness N.R. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 1009.
17. Demakov P.A., Yudina Y.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 403.
18. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Matyukhina A.K. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1209.

19. Marakulin A.V., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 360.
20. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 6295.
21. Xian S., Lin Y., Wang H. et al. // Small. 2021. V. 17. P. 2005165.
22. Rambabu D., Lakraychi A.E., Wang J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 11641.
23. Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 409. <https://doi.org/10.1134/S1070328421060099>
24. Steinke F., Javed A., Wöhlbrandt S. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13572.
25. Barsukova M.O., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2996.
26. Wang T., Chang M., Yan T. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. P. 5976.
27. Guo X.-Z., Chen S.-S., Li W.-D. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 11540.
28. Marchenko R.D., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Polyhedron. 2020. V. 177. 114330.
29. Zhang L.-Y., Lu L.-P., Zhu M.-L. // J. Chem. Cryst. 2020. V. 50. P. 122.
30. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 857.
31. Zhang Y.-N., Chen J.-L., Su C.-Y. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 302. P. 122407.
32. Smirnova K.S., Sukhikh T.S., Adonin S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 718.
33. CrysAlisPro Software system. Version 1.171.40.84a. 2020.
34. Kabsch W. // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
37. Williams C.A., Blake A.J., Hubberstey P. et al. // Chem. Commun. 2005. V. 43. P. 5435.
38. Thirumurugan A., Avinash M.B., Rao C.N.R. // Dalton Trans. 2006. V. 1. P. 221.
39. Wang L., Wang L., Song T. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 190. P. 208.
40. Demakov P.A., Sapchenko S.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. P. 490. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2098-3>
41. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 793.
42. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // Molecules. 2021. V. 26. 1269.
43. Wang X., San L.K., Nguyen H. et al. // J. Coord. Chem. 2013. V. 66. P. 826.
44. Demakov P.A., Bogomyakov A.S., Urlukov A.S. et al. // Materials. 2020. V. 13. 486.
45. Yoon M., Sun H.J., Lee D.H. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. P. 3111.
46. Sapchenko S.A., Saparbaev E.S., Samsonenko D.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. P. 549. <https://doi.org/10.1134/S1070328413080071>
47. Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P. // Polyhedron. 2013. V. 55. P. 179.
48. Sapchenko S.A., Barsukova M.O., Nokhrina T.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 461.