

Формирование макрополициклического медно-калиевого комплекса с анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты

Н. В. Заузолкова, М. Е. Никифорова, А. А. Сидоров, Г. Г. Александров

Известно, что анионы дикарбоновых кислот (кроме тех, для которых в первую очередь типична хелатная координация) обычно формируют различные типы координационных полимеров координационных полимеров¹⁻³. Однако низкая растворимость подобных соединений не всегда позволяет однозначно трактовать строение. Так, например, согласно литературным данным в настоящее время выделено лишь четыре достоверно охарактеризованных комплекса с анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты и атомами переходных металлов, два из которых имеют островное строение^{4,5}, тогда как другие оказались полимерами⁶. Причем островное строение имеют тривиальные соединения, в которых координационные места у атомов металлов заблокированы хелатирующими лигандами.

Вместе с тем, геометрические особенности таких дианионов и их конформационная подвижность позволяют рассчитывать на использование подобных органических блоков в создании необычных архитектур с атомами переходных металлов, включая циклические системы, подобные известным «кольцам» с атомами хрома или железа, связанными анионами обычных монокарбоновых кислот^{7,8}. Конечно, при этом возможно усложнение общей архитектуры полициклического металлосодержащего остова, что позволяет рассчитывать на возможность использования таких систем в качестве своеобразных металлосодержащих «краунов», пригодных для экстрагирования новых ионов металла, например, щелочных металлов, из растворов.

Мы изучили возможности формирования полиядерных комплексов различной геометрии исходя из системы «нитрат меди(II) - калиевая соль 1,1-циклогександиуксусной кислоты (K₂CHDAA)».

Взаимодействие нитрата меди(II) и калиевой соли 1,1-циклогександиуксусной кислоты (K₂CHDAA) (соотношение реагентов 1 : 1) в этаноле (60°C) ведет к формированию полимерного комплекса $\{[(EtOH)_2Cu_2(CHDAA)_2] \cdot EtOH\}_n$ (**1**). В соединении **1** атомы Cu(II) в цепи расположены попарно, формируя ленту, причем формально повторяющимся членом полимера **1** является биядерный фрагмент $\{(EtOH)_2Cu_2(CHDAA)_2\}$ (рис. 1).

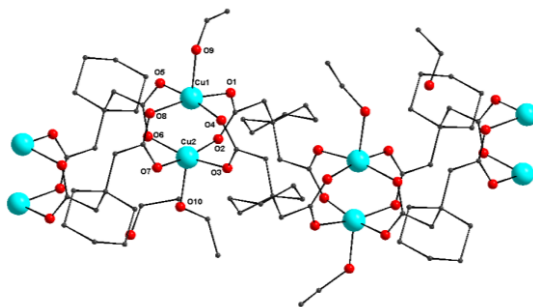


Рис. 1. Строение полимерной цепи в $\{[(EtOH)_2Cu_2(CHDAA)_2] \cdot EtOH\}_n$ (**1**) (атомы водорода не показаны).

Введение в реакцию смесь Cu(NO₃)₂·3H₂O-K₂CHDAA пиридина в среде EtOH-MeCN приводит к образованию необычного гетероядерного комплекса $[K_2(\eta^1-H_2O)_6(\eta^1-Py)_8Cu_{16}(\eta^1-OH)_2(\mu_4-CHDAA)_{16}] \cdot EtOH \cdot MeCN \cdot 3H_2O$ (**2**). Выход этого соединения при соотношении реагентов [Cu] : [K₂CHDAA] :

Ру 1 : 1 : 2 невелик, всего 5%. Однако, если соотношение между металлами в исходных реагентах изменить так, чтобы оно приближалось к составу в образующемся кластере **2** (Cu : K = 16 : 2), выход резко увеличивается до 48.5%. При этом недостающие анионы кислоты компенсируются дополнительным добавлением соли тетрабутиламмония.

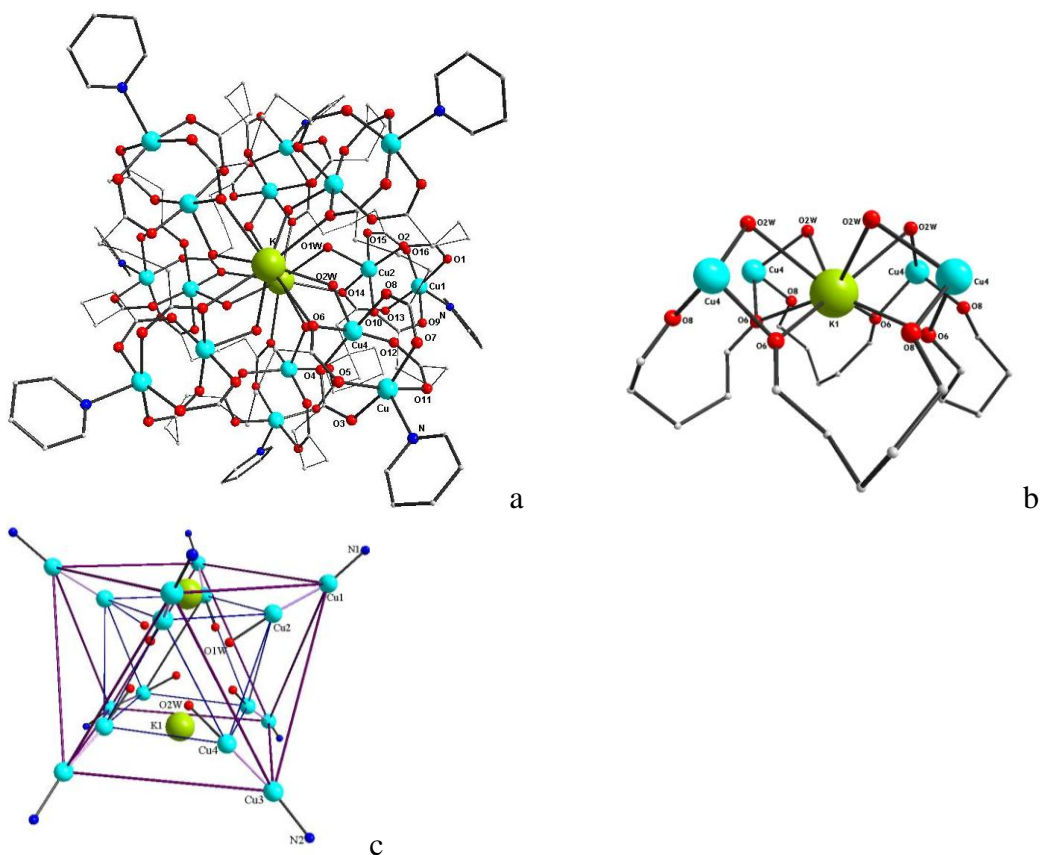


Рис. 2. Строение комплекса **2**: *a* – молекулярное строение комплекса **2** (атомы водорода и циклогексановый фрагмент дикарбоновой кислоты не показаны); *b* – координационное окружение атома калия в комплексе **2**; *c* – металлоостов комплекса **2**, показана система квадратных антипризм из атомов меди.

Медь-содержащий карбоксилатный фрагмент в соединении **2** образован восемью эквивалентными биядерными фрагментами, $\{\text{Cu}_2(\text{L})(\text{X})(\mu\text{-OOC-})_4\}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ или OH , $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 2.6044(10)–2.6055(9) Å), каждый из которых, также как и в случае полимера **1**, имеет структуру биядерного тетракарбоксилатного комплекса (рис. 2*a*) ($\text{Cu-O}(\text{CHDAA})$ 1.946(4)–1.997(4) Å, Cu-N 2.139(4)–2.173(5) Å, Cu-O 2.195(4)–2.199(5) Å). При этом каждый дианион CHDAA^{2-} биядерного фрагмента за счет второй карбоксильной группы связан с четырьмя аналогичными биядерными фрагментами $\{\text{Cu}_2\}$. Результатом такого связывания является макрополициклическая трехмерная система, топологически подобная каркасу квадратной антипризмы. Геометрическая задача формирования комплекса формулируется как необходимость выбора полиэдра с восемью вершинами (каждая вершина – биядерный фрагмент $\{\text{Cu}_2(\text{Py})(\text{X})(\mu\text{-OOC-})_4\}$ так, чтобы в каждой вершине сходились четыре ребра. Если пиридиновый аксиальный лиганд считать «хвостом», а молекулу воды или OH -группу «головой», то биядерные фрагменты ориентированы «головами» внутрь антипризмы (рис. 2*c*). Хотя структурно все аксиальные

лиганды X эквивалентны, формально шесть из них являются молекулами воды, а два – ОН-группами.

Соединение **2** имеет уникальное макрополициклическое строение, и нам не удалось найти в банке структурных данных не только карбоксилатных аналогов, но и соединений с подобным металлоостовом. По отношению к ионам калия шестнадцатиядерный дикатион выступает в роли сложного металлосодержащего бис-макроциклического лиганда. Атомы кислорода карбоксилатных групп, связанные с одним атомом калия входят в «краун»-подобный макроцикл, сформированный четырьмя восьмиатомными эквивалентными фрагментами, каждый из которых образован атомом меди, связанным с ним атомом кислорода (взаимодействующим с ионом калия) карбоксильной группы, атомом углерода этой же карбоксильной группы, тремя атомами углерода, связывающими карбоксильные группы одного циклогександиацетатного аниона, атомом углерода второй карбоксильной группы этого же дианиона и, наконец, связанным с ним атомом кислорода карбоксильной группы (несвязанного с ионом калия), то есть формально «32-краун-8» (если мы в названии игнорируем присутствие четырех атомов меди и четырех атомов кислороде, не связанных с ионом калия). Четыре аксиальных О-донорных лиганда, принадлежащих атомам меди такого макроцикла, в свою очередь также связаны с ионом калия, формируя архитектуру напоминающую комплексы с каликс-аренами.

При этом два иона калия в комплексе **2** (К...К 6.024 Å) входят в две полости, открытые со стороны квадратных граней антипризм. Координационное окружение атома К представляет собой квадратную антипризму, которая образована четырьмя атомами О четырех мостиковых карбоксильных групп (К–О 2.791(4)–2.812(4) Å) и четырьмя атомами О молекул воды и (или) ОН-групп (К–О 2.883(6)–2.887(6) Å) (рис. 2*b*). Молекула имеет кристаллографическую симметрию $P4/n$, ось четвертого порядка проходит через находящиеся в полости молекулы ионы К (рис. 2*a,b*).

Вероятно, в данном случае можно говорить о темплатной сборке макрополициклического дианиона на двух ионах калия.

Все эквивалентные атомы (медь и донорные атомы аксиальных лигандов в том числе) лежат в вершинах собственных антипризм. Атомы меди образуют две квадратные антипризмы – внешнюю (длина ребра Cu...Cu 8.223 и 8.257 Å) и внутреннюю (длина ребра Cu...Cu 5.209 и 5.230 Å). Геометрические размеры молекулы кластера, соответствуют размерам антипризмы, образованной атомами водорода пиридиновых лигандов, находящихся в *para*-положении относительно атомов азота (длина ребра Н...Н 13.601 и 13.282 Å).

Таким образом, было показано, что взаимодействие нитрата меди с калиевой солью 1,1-циклогександиуксусной кислоты приводит к образованию 1D полимера $\{[(EtOH)_2Cu_2(CHDAA)_2] \cdot EtOH\}_n$ (**1**). Введение в исходную реакционную смесь N-донорного лиганда, пиридина, ингибирует образование полимера, инициируя формирование гетерометаллической 18-ядерной архитектуры $[K_2(\eta^1-H_2O)_6(\eta^1-Py)_8Cu_{16}(\eta^1-OH)_2(\mu_4-CHDAA)_{16}] \cdot EtOH \cdot MeCN \cdot 3H_2O$ (**2**), в которой дианион $(\eta^1-H_2O)_6(\eta^1-Py)_8Cu_{16}(\eta^1-OH)_2(\mu_4-CHDAA)_{16}$ играет роль металлосодержащего макрополициклического лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00343, 09-03-12122, 09-03-12228, 09-03-90441, 09-03-90446), Президиума и Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук, Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа поддержки молодых ученых и ведущих

научных школ – гранты МК-444.2009.3, НШ-3672.2010.3) и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

1. A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria-Laidoudi, L. Toupet, *J. Chem. Cryst.*, 2006, **36**, 239.
2. M. Devereux, M. McCann, D. O'Shea, M. O'Connor, E. Kiely, V. McKee, D. Naughton, A. Fisher, A. Kellett, M. Walsh, D. Egan, C. Deegan, *Bioinorg.Chem.Appl.*, 2006, 80283.
3. T. Li, Feng Li, Y. Wang, W. Bi, X. Li, R. Cao, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 3771.
4. L. Shen, L.-C. Yan, Z.-M. Jin, Y.-J. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2005, 61, m1419.
5. M. Shao, M.-X. Li, H. Dai, W.-C. Lu, *J. Mol. Struct.*, 2008, **875**, 316.
6. J.-R. He, Y.-L. Wang, W.-H. Bi, R. Cao, *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, 2006, **22**, 1380.
7. A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2363-2364.
8. E. K. Brechin, O. Cador, A. Caneschi, C. Cadiou, S. G. Harris, S. Parsons, M. Vonci, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2002, 1860-1861.
9. M. Mikuriya, R. Nukada, H. Morishita, M. Handa, *Chem. Lett.*, 1995, 617.
10. И. Г. Фомина, Ж. В. Доброхотова, М. А. Кискин, Г. Г. Александров, О. Ю. Прошенкина, А. Л. Емелина, В. Н. Икорский, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2007, 1650.
11. Ю. В. Ракидин, Г. М. Ларин, В. В. Минин, *Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений*. М.: Наука, 1993, 399 с.
12. Ю. В. Яблоков, В. К. Воронкова, Л. В. Мосина, *Парамагнитный резонанс обменных кластеров*. Москва.: Наука, 1988, 181 с.
13. T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **13**, 173.
14. *SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0*, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.
15. G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Scanning and Correction of Area Detector Data*, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
16. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.
17. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht (Netherlands), 2005.

По материалам статьи:

Н.В. Заузолкова, М.Е. Никифорова, А.А.Сидоров, И.А. Аполонская, М.В. Федин, В.В. Минин, А.В. Ротов, Е.А. Уголкова, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Формирование полядерных архитектур с атомами меди и анионами 1,1-циклогександиуксусной кислоты // Изв. АН., Сер. хим. – 2010. - №6. – С. 1161-1166.