

# КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Ag, Zn, Co, Ni С ДИТОПНЫМИ N-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

В.В. Ковалев, Ю.Е. Горбунова, Ю.В. Кокунов

*Лаб. химии фторидов, лаб. кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа*

Повышенный интерес к синтезу и строению координационных полимеров вызван не только их неожиданными структурными композициями, но и потенциально полезными свойствами, что важно для получения новых материалов на их основе.

В течение ряда лет нами проводятся исследования по синтезу и изучению структуры координационных полимеров и супрамолекулярных комплексов Ag(I), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II).

В настоящей работе представлены результаты синтеза и изучения кристаллической структуры тех соединений, состав и строение которых в той или иной степени оказались неожиданными.

## 1. Комплексы с производными анилина.

Взаимодействием  $\text{AgNO}_3$  с 4,4-диаминодифенилметаном (DDM) и 3,5-лутидином (соотношение 1:3:2) в MeCN с последующей перекристаллизацией из смеси MeCN + DMF синтезирован комплекс  $[\text{Ag}(\text{DDM})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ . (I) В отсутствие лутидина, образующего промежуточный комплекс, получить монокристаллы I не удастся. В структуре I реализуются волнообразные слои (2D-полимер) из сопряженных многозвенных металлоциклов (рис.1). Некоординированные анионы  $\text{NO}_3^-$  располагаются в полостях между слоями и скрепляют их водородными связями N-H...O. Атом Ag координирован по вершинам практически неискаженного октаэдра шестью атомами азота  $\text{NH}_2$ -групп от четырех мостиковых молекул DDM и двумя концевыми молекулами *n*-толуидина ( $\text{Ag-N}$  2,546(3)Å, углы  $\text{N-Ag-N}$  89,7°- 90,3°). Таким образом в I довольно слабое основание, каковым является DDM, реализует редкое для серебра КЧ. 6. При этом в процессе реакции происходит разрыв мостиковой  $\text{CH}_2$ -группы лиганда и образование смешанного комплекса, включающего монодентатные молекулы *n*-толуидина.

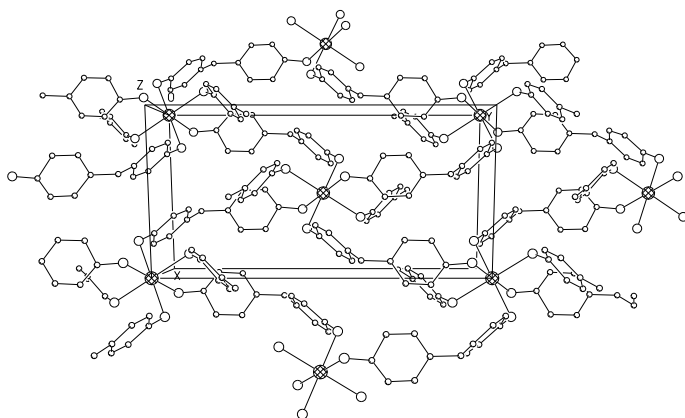


Рис.1 Фрагмент слоя в структуре  $[\text{Ag}(\text{DDM})_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$

Взаимодействием суспензии  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с DDM и в равном соотношении, и с двукратным избытком лиганда в среде MeCN при медленном добавлении DMF до полного растворения твердой фазы и с последующим выдерживанием раствора в течение нескольких суток получены монокристаллы  $[\text{Ni}(\text{DDM})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (II), в котором лиганд DDM проявляет только монодентатную функцию по отношению к металлу (рис.2) .

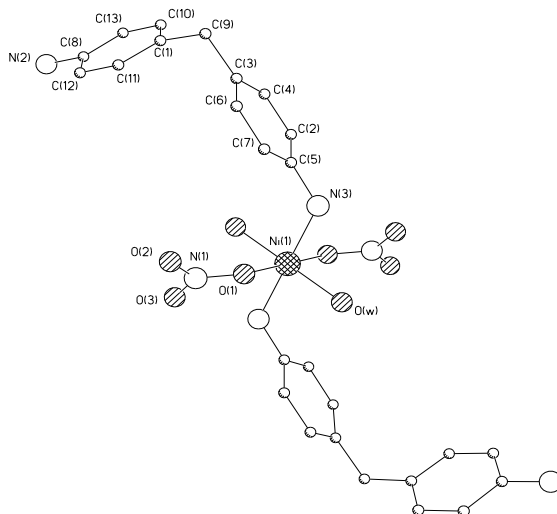
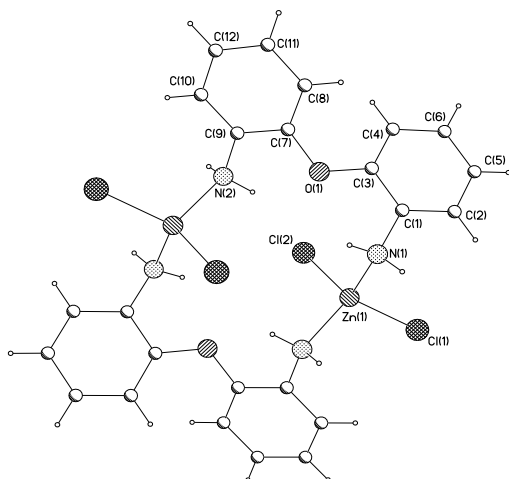


Рис.2. Структура  $[\text{Ni}(\text{DDM})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

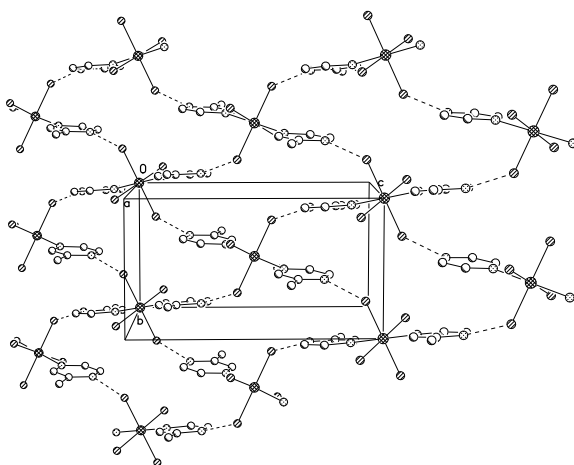
Другая  $\text{NH}_2$ -группа образует водородную связь с атомом O координированной молекулы воды соседнего комплекса. В октаэдрическом полиэдре II одноименные лиганды расположены в транс-положении по отношению друг к другу (Ni-N 2,119, Ni-O 2,122, Ni-O(w) 2,047Å). Углы при атоме Ni варьируют в интервале 85,06-94,92°. В структуре II за счет указанных водородных связей реализуются супрамолекулярные металлоциклы, которые с помощью ионов  $\text{Ni}^{2+}$  объединяются в бесконечные цепочки.

Реакцией безводного  $\text{ZnCl}_2$  с 2,2-оксидианилином (ODA) при соотношении 1:2 в растворе изопропанола и в условиях медленной кристаллизации выделен  $[\text{ZnCl}_2(\text{ODA})]$  (III), в котором амино-группы участвуют в формировании циклических фрагментов, состоящих из двух искаженных тетраэдрических комплексов  $[\text{ZnCl}_2\text{N}_2]$  ( $\text{Zn}-\text{N}_{\text{средн.}}$  2,067,  $\text{Zn}-\text{Cl}_{\text{средн.}}$  2,227Å, углы при атоме Zn 103,87-114,74°). Размер цикла 4,995Å [расстояние Zn(1)-Zn(1a)] x 5,827Å (расстояние O(1)-O(1a) между атомами O двух лигандов). Циклы удерживаются в структуре за счет водородных связей N-H...Cl, что приводит к образованию супрамолекулярного каркаса (рис.3). Отметим, что в соединениях с подобными мостиковыми лигандами обычно реализуются цепочечные структуры.

Рис.3. Структура  $[\text{ZnCl}_2(\text{ODA})]$ 

### 1. Комплексы с пиразинами

Комплексы металлов с производными пиразина в отличие от полимеров с дианилиновыми лигандами имеют достаточно обширную литературу, из которой следует, что последние всегда проявляют по отношению к металлу мостиковую функцию. Однако нами реакцией  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с 2-метилпиразином в  $\text{EtOH}$  выделены кристаллы комплекса  $[\text{Co}(2\text{-Me-Pyz})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  (**IV**), в структуре которого молекула 2-метилпиразина является монодентатным лигандом и связана с атомом  $\text{Co}$  только одним атомом азота, а другой - образует водородную связь с координированными молекулами воды соседнего комплекса, аналогично DDM в структуре **II**. Последние находятся в экваториальной плоскости октаэдра  $[\text{Co}-\text{O}(\text{w}) 2,079\text{\AA}]$ , атомы азота лиганда занимают апикальные позиции ( $\text{Co}-\text{N} 2,180\text{\AA}$ ). Супрамолекулярные псевдометаллоциклы, существующие в **IV** благодаря связям  $\text{O}(\text{w}) \dots \text{N}-\text{H}$ , объединяются группами  $\text{NO}_3$  в трехмерный каркас (рис.4).



Реакцией  $\text{AgPF}_6$  и тетраметилпиразина (соотношение 1:2) в смеси  $\text{MeCN} + \text{iso-PrOH}$  (1:1) синтезирован комплекс  $[\text{AgPF}_6(\text{Me}_4\text{Pyz})_2]$  (**V**), особенностью структуры которого является различный характер связывания тетраметилпиразина с центральным атомом. Одна молекула тетраметилпиразина является концевой, а вторая служит мостиком между соседними ионами серебра (рис.5). Структура построена из полимерных зигзагообразных катионных цепочек  $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)]_\infty^+$  и октаэдрических анионов  $\text{PF}_6^-$ . Атом серебра координирует три атома азота от двух кристаллографически эквивалентных молекул тетраметилпиразина и одной независимой. Расстояния между атомом серебра и атомами азота составляют  $\text{Ag}(1) - \text{N}(1)$  2.323 Å и  $\text{Ag}(1) - \text{N}(2)$  2.258 Å. Координационный полиэдр иона серебра можно описать как слабоискаженный плоский треугольник. В каналах между катионными цепочками расположены октаэдрические анионы  $\text{PF}_6^-$ . Анионы слабо искажены и не имеет контактов с ионами серебра на расстоянии  $< 5.5$  Å.

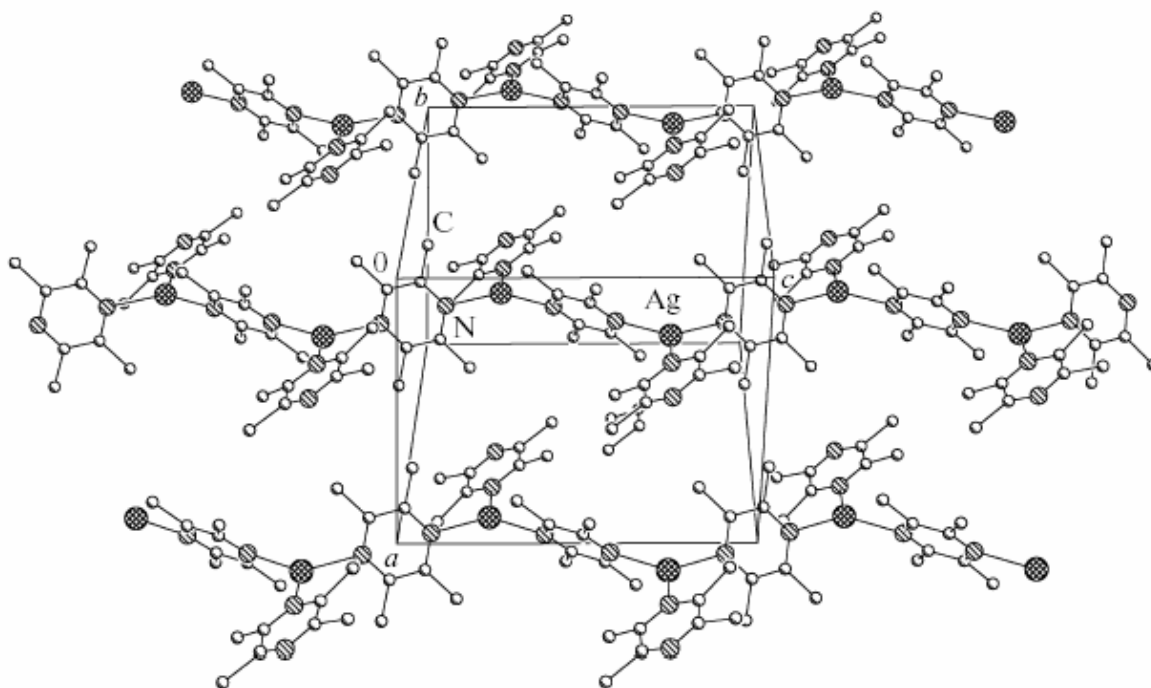


Рис.5. Структура  $[\text{AgPF}_6(\text{Me}_4\text{Pyz})_2]$

Следует отметить, что неожиданно монодентатный характер координации органического лиганда в **II**, **IV** и **V** позволяет использовать их в качестве вторичного строительного блока для последующего синтеза гетероядерных молекулярных ассамблей. В частности реакцией **IV** с серебрянными солями нами получены Co-Ag-комплексы, которые находятся в стадии исследования.