

Показано, що взаємодія півалатних і трифторацетатних триядерних комплексів, які містять металоостов Fe_2Ni , Fe_2Co або Fe_3 , з поліпіридиноними лігандами призводить до утворення пористих координаційних полімерів або дискретних тетрадерних сполук

Ключові слова: сорбенти, комплекси, карбоксилати, азот, водень

Показано, что взаимодействие пивалатных и трифторацетатных трехъядерных комплексов, содержащих металлоостов Fe_2Ni , Fe_2Co или Fe_3 , с полипиридиновыми лигандами приводит к образованию пористых координационных полимеров либо дискретных тетрадерных соединений

Ключевые слова: сорбенты, комплексы, карбоксилаты, азот, водород

It was shown that reactions of pivalate and trifluoroacetate trinuclear complexes, containing cores Fe_2Ni , Fe_2Co or Fe_3 , with polypyridine ligands result in formation of porous coordination polymers or discrete tetranuclear compounds

Key words: sorbents, complexes, carboxylates, nitrogen, hydrogen

Введение

Интерес к изучению пористых координационных полимеров (ПКП) на основе парамагнитных ионов металлов обусловлен возможностью их использования для создания мультифункциональных материалов, которые могут найти практическое применение, например, как магнитные материалы с регулируемыми характеристиками [1]. Мультифункциональность таких соединений связана с их способностью сорбировать определенные субстраты наряду с нетривиальными магнитными свойствами, обусловленными наличием обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. К настоящему времени описано большое количество ПКП, содержащих полиядерные соединения в качестве "строительных блоков", однако практически всегда такие полиядерные частицы формировались в реакционной смеси вследствие самосборки из отдельных ионов или перегруппировки других полиядерных молекул или ионов [2]. Несмотря на то, что в некоторых случаях такой подход позволил получить соединения с нетривиальными свойствами [3], упомянутые выше реакции образования полиядерных частиц в реакционной смеси непредсказуемы, что существенно ограничивает возможности получения ПКП с заданными "строительными блоками" и, следовательно, с заданными свойствами. Таким образом, разработка методов получения ПКП путем сборки готовых полиядерных комплексов и изучение реакций, протекающих при взаимодействии полиядерных соединений с потенциальными мостиковыми лигандами, представля-

УДК 541.49

ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ

Н. В. Грабовая**

E-mail: nvgrab@gmail.com

Р. А. Полунин

Аспирант*

E-mail: ingoldp@mail.ru

М. А. Кискин

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник***

Контактный тел.: +7 (495) 955-48-17

E-mail: m_kiskin@mail.ru

К. С. Гавриленко

Кандидат химических наук, научный сотрудник*

E-mail: kgavrio@mail.ru

Ю. В. Князев

Кандидат технических наук, доцент**

E-mail: trntazht@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

**Кафедра «Технология неорганических веществ и общая химическая технология»

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Перемоги 37, корп. 4, Київ, 03056

Контактный тел.: (044) 454 97 35

И. Л. Еременко

Доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией***

Контактный тел.: +7 (495) 952-20-84

E-mail: ilerem@igic.ras.ru

В. М. Новоторцев

Доктор химических наук, академик РАН, директор***

Контактный тел.: +7 (495) 952-02-24

E-mail: vmnov@igic.ras.ru

***Институт общей и неорганической химии им.

Н.С.Курнакова РАН

Ленинский пр-т, 31, ГСП-1, Москва, 119991

С. В. Колотилев

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник*

E-mail: svk001@mail.ru

*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины

пр. Науки, 31, Киев, Украина, 03028

Контактный тел.: (044) 525-66-61

ет собой актуальную задачу современной физико-неорганической химии.

Ранее нами было показано, что связывание трехъядерных μ_3 -оксоцентрированных ацетатов и пивалатов 4,4'-бипиридином приводит к формированию ПКП, способных сорбировать азот и водород [4,5]. Цель данной работы заключалась в изучении строения и свойств соединений, образующихся в результате взаимодействия трехъядерных комплексов $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3]$ и $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{Piv})$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$;

$\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}_2^-$, пивалат) с лигандами пиридинового типа – 4,4'-бипиридином или трис-(3-пиридил) триазином (рис. 1).

Исходные трехъядерные комплексы содержат в своем составе координированные молекулы растворителей, которые могут быть замещены атомами азота пиридиновых циклов использованных лигандов.

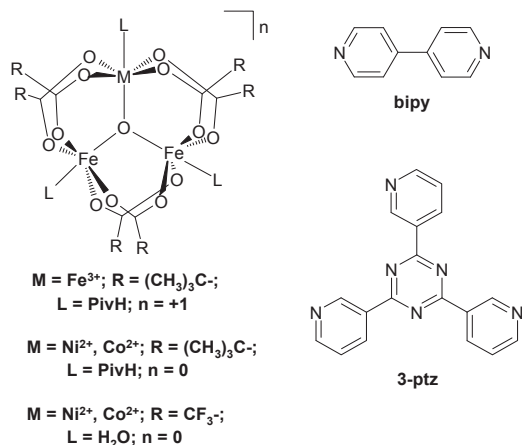


Рис. 1. Структурные формулы использованных трехъядерных комплексов и лигандов

Экспериментальная часть

Полиядерные комплексы $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$, $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) получали по описанным ранее методикам [6,7]. Соединение $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{Piv})$ получали по методике, аналогичной описанной ранее [8], отличие заключалось в использовании избытка пивалата натрия и нагревании раствора. 3-ptz получили по методике, аналогичной описанной в литературе для изомерного трис-(4-пиридил)триазина [9]. 4,4'-бипиридин, DMF ("Макрохим") использовали без дополнительной очистки. Ацетонитрил дополнительно сушили перегонкой над P_2O_5 . Бензиловый спирт перед использованием перегоняли. Элементный анализ всех соединений, кроме 3 и 4, был выполнен с использованием прибора Carlo Erba 1106, а элементный анализ фторсодержащих соединений 3 и 4 был проведен в Robertson Microlit Laboratories, США. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Fe-K α излучение, $\lambda = 1,936 \text{ \AA}$). Дериватографические исследования проводили с использованием дериватографа Q-1500 на воздухе. Изотермы адсорбции N_2 и H_2 определяли с использованием прибора Sorptomatic 1990 при 78 К. Подготовка образцов для сорбционных измерений обсуждается в тексте. Рентгеноструктурный анализ (РСТА) выполнен на диф-

рактометре Bruker SMART APEX II оборудованного CCD-детектором и источником монохроматического излучения ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), с использованием стандартной процедуры [10]. Расчеты выполняли с использованием программ Sir-97 [11], SHELXS-97 и SHELXL-97 [12]. Атомы водорода генерировали геометрически и уточняли в модели наездника.

$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n \cdot x\text{DMF}$ (1-nDMF): 600 мг (0,54 ммоль) $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$ растворили в 10 мл DMF и 40 мл CH_3CN . В полученном растворе растворили 1,19 г (11,66 ммоль) пивалевоы кислоты и добавили bipy (157 мг, 1,5 ммоль) в 20 мл DMF. Через несколько часов осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе. Выход 492 мг (75%). Данные анализа для образца, высушенного в вакууме (соответствует составу $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$, молекула воды адсорбирована из воздуха после сушки при подготовке образца к анализу): теор. для $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ /эксп.: C, 51,7/51,9; H, 6,56/6,37; N, 4,02/4,15.

$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n \cdot x\text{DMF}$ (2-nDMF) получили, как описано выше для **1**, но с использованием $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$. Выход 446 мг (68%). Данные анализа для образца, высушенного в вакууме: теор. для $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}$ /эксп.: C, 52,6/52,5; H, 6,47/6,67; N, 4,09/4,12.

$[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n$ (3): 460 мг (0,5 ммоль) $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ растворили в 10 мл DMF и 5 мл CH_3CN . К полученному раствору при перемешивании прилили раствор bipy (118 мг, 0,75 ммоль) в 20 мл CH_3CN . Через несколько часов осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом и высушили на воздухе. Выход 312 мг (57%). Данные анализа, теор. для $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{bipy})_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /эксп.: C, 28,6/28,6; H, 1,41/1,64; N, 3,70/3,62.

$[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n$ (4) получили, как описано выше для **3**, но с использованием $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$. Выход 186 мг (34%). Данные анализа, теор. для $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{bipy})_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /эксп.: C, 28,6/29,1; H, 1,41/1,65; N, 3,70/3,57.

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6(3\text{-ptz})]_n \cdot n(\text{PhCO}_2)$ (5): в пробирку объемом около 30 мл налили 10 мл раствора 40 мг (0,13 ммоль) 3-ptz в бензиловом спирте, сверху аккуратно налили 5 мл чистого бензинового спирта (без перемешивания), и сверху, третьим слоем, налили раствор 40 мг (0,036 ммоль) $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ в 10 мл DMF. Через несколько недель на границе раздела фаз выросли кристаллы **5**, которые были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Выход – 5%.

$\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Piv})_8(\text{DMF})_2$ (6): 100 мг (0,106 ммоль) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{Piv})$ растворили в 10 мл DMF, и к раствору добавили 20 мг (0,064 ммоль) 3-ptz. Через 2 недели образовались крупные коричневые кристаллы. Выход в разных синтезах был в пределах от 80 до 90%.

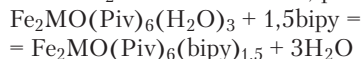
$\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{DMF})_3$ (7) получили путем кристаллизации $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$ из DMF. Выход в разных синтезах был в пределах от 80 до 90 %.

Результаты и их обсуждение

Синтез комплексов

Реакции трехъядерных пивалатов $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) с bipy в смеси ацетонитрила

и DMF привели к образованию кристаллических образцов ПКП состава $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n$ (комплексы **1** и **2** соответственно, рис. 1):



Данные соединения кристаллизуются из реакционной смеси в виде сольватов $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{bipy})_{1,5}]_n \times 2n\text{DMF}$, и полнота удаления растворителя, как будет показано ниже, оказывается критически важной для достижения высокой сорбционной емкости данных соединений.

Комплексы **3** и **4** получены путем взаимодействия трехъядерных трифторацетатов $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$, соответственно) с *bipy* в смеси ацетонитрила и диметилформамида (DMF), подобно соединениям **1** и **2**. Как было показано ранее на примере ацетатных комплексов [4], растворитель может играть важную роль в образовании соединений такого типа. Было показано [4], что при взаимодействии $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ с *bipy* в чистом DMF трехъядерные комплексы распадаются с образованием полимеров, содержащих биядерные блоки. Однако, добавление ДМФ в реакционную смесь приводит к замедлению реакции (что, по-видимому, связано с лучшей растворимостью образующихся промежуточных веществ), и образованию более крупнокристаллического образца, что подтверждается путем сравнения интенсивности рефлексов на дифрактограммах образцов, полученных при наличии или отсутствии ДМФ в реакционной смеси. Состав соединений **3** и **4** подтверждается данными элементного анализа, а соотношение металлов (Fe/Ni, Fe/Co) – данными энергодисперсионной спектроскопии. К сожалению, нам не удалось получить монокристаллы комплексов **3** и **4**, пригодные для рентгеноструктурного исследования, но по данным рентгенофазового анализа структура этих комплексов, по-видимому, подобна структуре соединений **1** и **2** (что будет рассмотрено ниже).

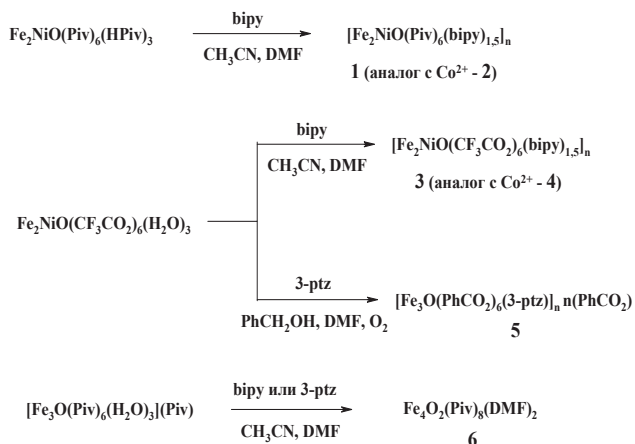
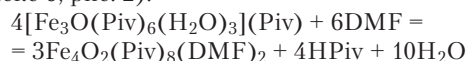


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая образование комплексов **1** – **6**. Ph = фенил, остальные сокращения расшифрованы на рис. 1

Взаимодействие $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3$ с 3-ptz исследовали в бензиловом спирте, что связано с низкой растворимостью лиганда в большинстве органических растворителей, в которых исходные трифторацетатные комплексы не диссоциируют. Как было показано

методом РСТА, единственный кристаллический продукт этой реакции – комплекс **5** – представляет собой соединение, содержащее трехъядерные бензоатные блоки $\text{Fe}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6^{3+}$, связанные 3-ptz (структура этого соединения, установленная методом РСТА, обсуждается ниже). Поскольку реакция проводилась в присутствии кислорода воздуха, образование бензоата можно объяснить окислением растворителя (бензиловый спирт). По-видимому, кристаллизация бензоата $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6(3\text{-ptz})]_n \cdot n(\text{PhCO}_2)$ (рис. 2) обусловлена более низкой растворимостью этого соединения по сравнению с аналогичным трифторацетатом, что и обуславливает образование именно этого комплекса.

В отличие от гетерометаллических пивалатов $\text{Fe}_2\text{MO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$, взаимодействие гомометаллического комплекса $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{Piv})$ с пиридинсодержащими лигандами *bipy* или 3-ptz в смеси DMF с ацетонитрилом привело к перегруппировке исходного трехъядерного комплекса с образованием тетраядерного соединения $\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{Piv})_8(\text{DMF})_2$ (комплекс **6**, рис. 2):



Подобные перегруппировки трехъядерных пивалатов железа (III), инициируемые пиридиновыми основаниями, наблюдались ранее [13]. Роль ацетонитрила в реакционной смеси, в которой образуется **6**, по-видимому, заключается в снижении растворимости продукта реакции – в чистом DMF образования твердых продуктов не происходит. Для проверки стабильности гетерометаллических пивалатов при растворении в DMF из этого растворителя был перекристаллизован комплекс $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{HPiv})_3$, что привело только лишь к замене трех координированных молекул пивалевои кислоты и образованию комплекса $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{DMF})_3$ (соединение **7**), строение которого подтверждено методом РСТА.

Строение комплексов

Структуры соединений **2**, **5** – **7** установлены методом РСТА. Кристаллографические параметры этих комплексов приведены в табл. 1. На основании идентичности дифрактограмм **1** и **2** можно сделать вывод о том, что эти соединения изоструктурны.

Комплекс **2** представляет собой двумерный координационный полимер, построенный путем связывания трехъядерных блоков $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6$ молекулами *bipy*. В трехъядерном блоке $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6$ три иона металлов связаны μ_3 -O мостиком. Дополнительно ионы металлов попарно связаны мостиковыми карбоксигруппами пивалат-ионов. Координационная сфера каждого иона металла представляет собой искаженный октаэдр O_5N , где N – атом азота молекулы *bipy* (см. ниже). При решении кристаллической структуры отнесение ионов металлов к Fe или Co проведено на основании симметрии комплекса (ионы, находящиеся в двух кристаллографически-эквивалентных позициях, отнесены к Fe). Расстояния Fe–Fe и Fe–Co в пределах трехъядерного блока составляют 3,278(1) и 3,252(2) Å, соответственно. К каждому трехъядерному блоку $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{Piv})_6$ присоединены три молекулы *bipy*, которые координируются атомами азота к ионам Fe^{3+} или Co^{2+} . В свою очередь, каждая молекула *bipy* связывает две трехъядерные частицы. В результате формируется 2D слой, в котором можно выделить

шестиугольные структурные элементы ("пчелиные соты", рис. 3) с полостями диаметром около 3 нм. В кристаллической решетке **2** можно выделить два набора параллельных слоев; расстояние между такими параллельными слоями составляет около 1,3 нм. Эти наборы слоев расположены под углом друг к другу, при этом структурные элементы одного набора располагаются в полостях слоев второго набора (рис. 3б), что приводит к взаимопереплетению 2D слоев и, как следствие, уменьшению объема полостей по сравнению с ожидаемым. Тем не менее, в кристаллической решетке **2** образуются каналы, заполненные DMF (из-за разупорядочения надежная локализация молекул DMF была невозможна и при решении структуры они были удалены с использованием процедуры SQUEEZE [14]). Нагревание **2** приводит к выделению DMF и освобождению каналов, таким образом, десольватированный образец **2** способен сорбировать различные субстраты, что будет рассмотрено ниже. Длины связей и межатомные расстояния в **2** лежат в пределах, типичных для μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов и органических соединений [15].

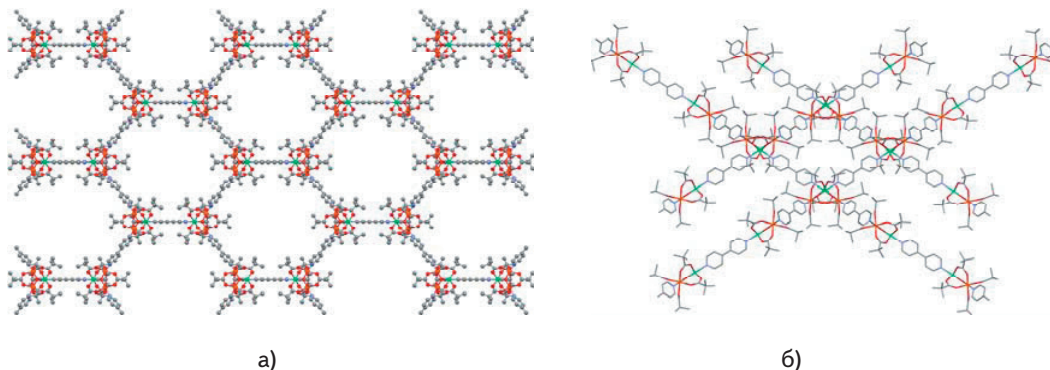


Рис. 3. Фрагмент 2D слоя комплекса **2** (а) и взаимная ориентация 2D слоев в кристаллической решетке этого соединения (б). Атомы водорода удалены для упрощения

Как упоминалось выше, для соединений **3** и **4** не удалось получить монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Однако, анализ дифрактограмм этих комплексов (рис. 4) позволяет сделать вывод о том, что они изоструктурны. Поскольку дифрактограммы комплексов **1** – **4** подобны, вероятно, что структура трифторацетатных координационных полимеров аналогична структуре пивалатного аналога **2**. Это предположение согласуется данными о составе комплексов – все эти соединения состоят из "строительных блоков" очень близкого строения, а самым существенным различием этих комплексов, с точки зрения их структуры, является наличие атомов водорода в группах O_2C-CC_3 в пивалатах в **1** – **2** по сравнению с трифторацетатами O_2C-CF_3 в **3** и **4**. Отметим, что дифрактограммы опубликованных ранее ацетатных аналогов [4] – соединений состава $Fe_2MO(CH_3CO_2)_6(bipy)_{1,5}$ – существенно отличаются от приведенных на рис. 4, но, поскольку ацетат отличается от трифторацетата больше, чем трифторацетат от пивалата, упомянутое различие между дифрактограммами $Fe_2MO(CH_3CO_2)_6(bipy)_{1,5}$ и соединений **1** – **4** представляется вполне логичным.

Комплекс **5**, $[Fe_3O(PhCO_2)_6(3-ptz)](PhCO_2)$, представляет собой трехмерный координационный полимер, сформированный путем связывания трехъядерных блоков $Fe_3O(PhCO_2)_6^+$ лигандом 3-ptz. Структура трехъядерного блока в **5** подобна структуре аналогичного блока в описанной выше структуре **2**. 3-ptz координируется тремя атомами азота пиридиновых колец к трем ионам железа(III) трех разных блоков $Fe_3O(PhCO_2)_6^+$. В свою очередь, каждый блок $Fe_3O(PhCO_2)_6^+$ связывает три лиганда 3-ptz (рис. 5), что приводит к образованию 3D полимера. В кристаллической решетке **5** можно выделить циклы, построенные из пяти фрагментов $\{Fe_3O(PhCO_2)_6\}_3\{3-ptz\}$. В пустотах кристаллической решетки находятся разупорядоченные бензоат-анионы, компенсирующие положительные заряды катионов $Fe_3O(PhCO_2)_6^+$. Из-за невозможности надежной локализации этих бензоат-анионов они были удалены при решении кристаллической структуры с использованием процедуры SQUEEZE [14]. Данное соединение не является пористым. Вследствие очень большого объема элементарной ячейки (30,5 тысяч \AA^3 , табл. 1) интенсивность дифракции кристалла соединения **5**

была очень низкой, что и обусловило высокое значение Rint. По этой причине точность определения длин связей не очень высока, однако проведенный эксперимент позволяет надежно установить способ соединения атомов. Тем не менее, можно отметить, что длины связей и меж-

жатомные расстояния в **5** лежат в пределах, типичных для μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов и органических соединений [15].

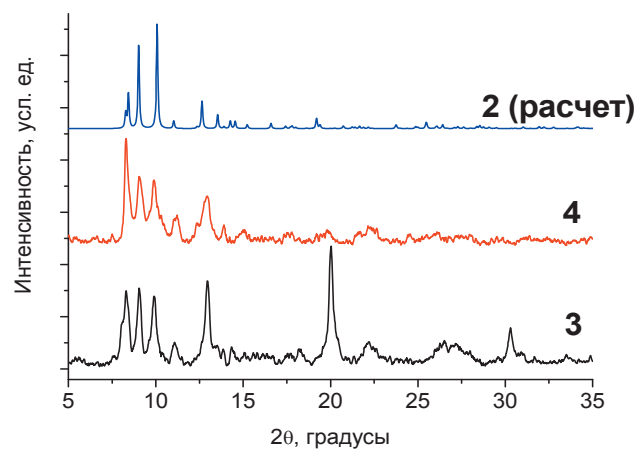


Рис. 4. Дифрактограммы комплексов **3** и **4** (экспериментальные данные), а также дифрактограмма **2**, рассчитанная по данным монокристаллографического РСТА (всё для Fe-K α излучения)

Таблица 1

Кристаллографические данные для комплексов 2, 5, 6 (две модификации) и 7

Комплекс	2	5	6a	6б	7
Брутто-формула	$C_{90}H_{132}Co_2Fe_4N_6O_{26}$	$C_{480}H_{333}Fe_{24}N_{48}O_{104}$	$C_{46}H_{86}Fe_4N_2O_{20}$	$C_{23}H_{43}Fe_2NO_{10}$	$C_{39}H_{75}Fe_2N_3NiO_{16}$
Формульный вес	2055,784	9777,26	1210,57	605,28	1012,43
Размер кристалла, мм	$0,3 \times 0,2 \times 0,2$	$0,1 \times 0,1 \times 0,1$	$0,6 \times 0,6 \times 0,6$	$0,3 \times 0,3 \times 0,3$	$0,45 \times 0,45 \times 0,37$
Сингония	Орторомбическая	Орторомбическая	Триклинная	Моноклинная	Кубическая
Пространственная группа	$Cmca$	$P212121$	$P-1$	$P21/n$	$I-43d$
T, К	200(2)	173(2)	293(2)	293(2)	296(2)
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
a, Å	24,618(2)	22,661(19)	14,3860(9)	14,6489(4)	27,6013(6)
b, Å	26,326(2)	32,05(3)	14,4417(7)	13,5299(6)	27,6013(6)
c, Å	20,148(2)	41,94(3)	18,3954(10)	16,0821(7)	27,6013(6)
α , °	90	90	74,430(4)	90	90
β , °	90	90	74,623(4)	97,568(3)	90
γ , °	90	90	61,436(3)	90	90
V, Å ³	13057(2)	30455(44)	3190,9(3)	3159,7(2)	21027,5(8)
Z	9	2	2	4	16
d_{calc} , г/см ³	1,045	1,066	1,260	1,272	1,279
μ , мм ⁻¹	0,737	0,616	0,955	0,964	0,961
Общее количество рефлексов	45340	230 005	17919	10937	49647
Количество независимых рефлексов	7730	55 008	11675	5763	5349
R_{int}	0,1871	0,3426	0,0598	0,0278	0,0467
wR(gt)	0,1087	0,0826	0,0737	0,0539	0,0556
R(gt)	0,2463	0,1712	0,1851	0,1451	0,1411

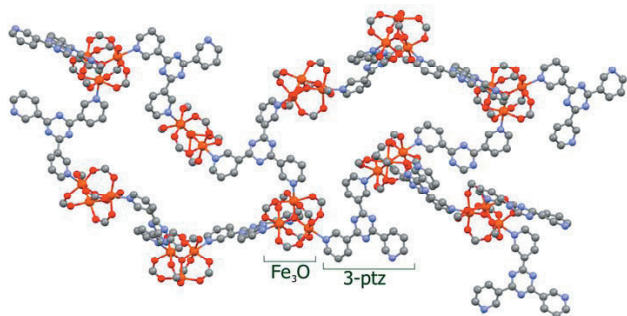


Рис. 5. Фрагмент координационного полимера **5**. Фенильные кольца структурного блока $Fe_3O(PhCO_2)_6^+$ и атомы водорода удалены для упрощения. На рисунке видно два цикла, состоящих из пяти фрагментов $\{Fe_3O(PhCO_2)_6\}\{3-ptz\}$

Для соединения **6** были получены два типа кристаллов (триклинные **6a** и моноклинные **6б**), образование которых определяется, по-видимому, концентрацией растворов, температурой или составом реакционной смеси. Однако нам не удалось выделить факторы, отвечающие за кристаллизацию той или иной формы. Обе формы различаются способом упаковки тетраэдрных элементов и, как следствие, плотностью (табл. 1). Однако, молекулярные структуры $Fe_4O_2(Piv)_8(DMF)_2$ очень подобны, поэтому будет описана структура этого комплекса только в моноклинной форме **6б**. Ионы железа (III) в $Fe_4O_2(Piv)_8(DMF)_2$ расположены в вершинах ромба и связаны двумя μ_3 -O мостиками с образованием четырехчленного металлоцикла Fe_2O_2 (рис. 6). При решении структуры комплекса мостиковые ионы кислорода отнесены к O^{2-} в отличие от OH^- на основании баланса зарядов (полный заряд частицы

$Fe_4O_2(Piv)_8(DMF)_2$ равен нулю). "Центральные" ($Fe1$, $Fe1'$, см. рис. 6) и "терминальные" ($Fe2$, $Fe2'$) ионы Fe^{3+} дополнительно связаны попарно восемью пивалат-ионами. К терминальным ионам железа (III) координированы по одной молекуле DMF. Таким образом, каждый ион Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении шести донорных атомов кислорода. Расстояния между центральными ионами Fe^{3+} составляют 2,961(1) Å, между центральными и терминальными – 3,3058(7) Å, а между терминальными – 5,9110(7) Å. Кристаллические решетки обеих форм комплекса **6** не содержат пор и пустот.

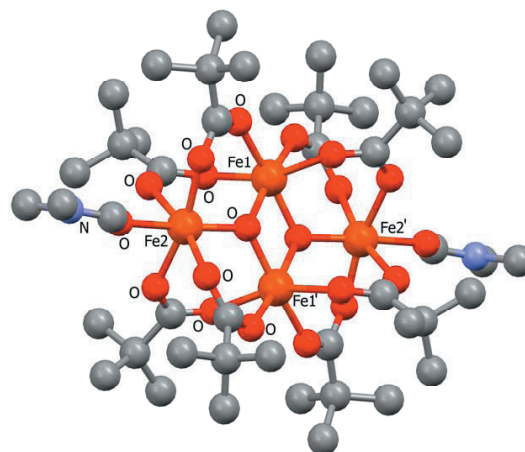


Рис. 6. Молекулярная структура $Fe_4O_2(Piv)_8(DMF)_2$ (**6**, моноклинная форма). Атомы водорода удалены для упрощения. Ионы железа и гетероатомы подписаны в кристаллографически-независимой части молекулы

Соединение **7** состоит из дискретных частиц $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{DMF})_3$, структура которых очень подобна структуре описанных ранее аналогов, содержащих пивалевую кислоту в позициях, занятых в **7** диметилформамидом [6], а также описанной выше структуре блоков $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6$ в составе **2**. В комплексе **7** через $\mu_3\text{-O}$ атом проходит ось C_3 , что приводит к полной эквивалентности трех ионов металлов. Таким образом, любой из них может быть произвольно отнесен к Ni^{2+} , а два оставшихся – к Fe^{3+} . Ионы металлов в **7** находятся в октаэдрических окружениях донорных атомов кислорода, координационная сфера каждого иона металла содержит мостиковый атом $\mu_3\text{-O}$, четыре атома кислорода пивалатных групп и атом кислорода из состава координированной молекулы DMF (рис. 7). Расстояния между ионами металлов в **7** составляют $3,2648(8) \text{ \AA}$.

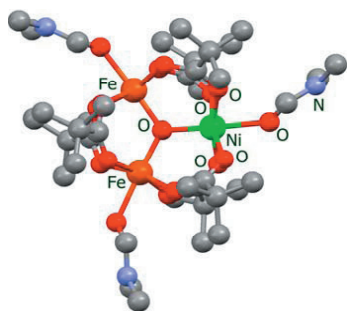


Рис. 7. Молекулярная структура $\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{Piv})_6(\text{DMF})_3$ (**7**).

Один из ионов металлов, для наглядности рисунка, произвольно обозначен как Ni (в молекуле все ионы металлов кристаллографически-эквиваленты, см. текст). Атомы водорода удалены для упрощения. Подписаны все ионы металлов, гетероатомы подписаны в кристаллографически-независимой части молекулы.

Сорбционные свойства соединений 1 – 4

Сорбционные свойства соединений **1 – 4** исследовали путем измерения изотерм адсорбции азота и водорода при 78 К. Соединения **1** и **2**, как описано выше, содержат в своем составе диметилформамид, который может быть удален путем нагревания образцов (по данным дериватографии, при температуре до 180°C происходит только потеря растворителя, без разложения комплексов **1** и **2**). Для определения влияния условий десольватации комплексов на их сорбционных характеристики было проведено сравнение сорбционных свойств образцов, полученных десольватацией соединений **1:2DMF** и **2:2DMF** путем нагревания в вакууме при 150°C до постоянного веса в течение приблизительно 5 часов (образцы **1'** и **2'** соответственно), а также образцов, предварительно выдержанных в ацетоне (который несколько раз менялся на свежий) с последующей сушкой в вакууме при 150°C в течение приблизительно 5

часов (образцы **1''** и **2''** соответственно). В составе образцов после сушки могут оставаться молекулы DMF, весовое содержание которых ничтожно мало, но которые, тем не менее, могут блокировать каналы. При выдерживании образцов в ацетоне этот растворитель, предположительно, замещает DMF в порах комплексов, чем способствует более полному удалению этого растворителя. Несмотря на практически идентичный состав образцов **1', 1''** и **2', 2''**, их сорбционные свойства существенно отличаются.

На рис. 8 приведены изотермы сорбции азота соединениями **1** и **2**, десольватированными разными способами (как описано выше). Как видно из приведенных кривых, во всех случаях при низких давлениях ($P/P_S < 0,005$, P_S – давление насыщенного пара азота при 78 К) происходит резкий рост на изотермах адсорбции азота, что соответствует заполнению микропор (изотерма I типа по классификации БДТ [16]). Однако, объем микропор в соединениях **1'** и **2'** намного ниже, чем объем микропор в соответствующих аналогах **1''** и **2''** ($12 - 16 \text{ см}^3$ азота при н.у. на грамм по сравнению с $50 - 80 \text{ см}^3$ азота при н.у. на грамм (соответствующие значения объема микропор приведены в табл. 2). Дальнейший рост давления приводит к незначительному росту сорбционной емкости по азоту до определенного момента, после чего сорбционная емкость резко растет (во всех случаях, кроме соединения **1''**). Второй резкий рост изотерм адсорбции азота может быть связан с перестройкой кристаллической структуры комплекса, например, увеличением расстояния между параллельными 2D слоями (см. описание структуры) или угла между пересекающимися 2D слоями. Подобные эффекты "раскрытия пор" наблюдались ранее в случае ПКП с лабильной кристаллической структурой. Резкий рост изотерм адсорбции при давлениях, близких к P_S , обусловлен конденсацией азота между отдельными микрокристаллами образца. Различие в сорбционных емкостях образцов **1'-2'** и **1''-2''**, по-видимому, связано с блокированием части пор в первой группе соединений молекулами DMF. Отметим, что возможность "раскрытия пор", наблюдаемого при повышении давления, и повышение сорбционной емкости свидетельствует о блокировании пор одной или несколькими молекулами DMF, которые могли остаться в порах после десольватации, в отличие от полного заполнения пор диметилформамидом.

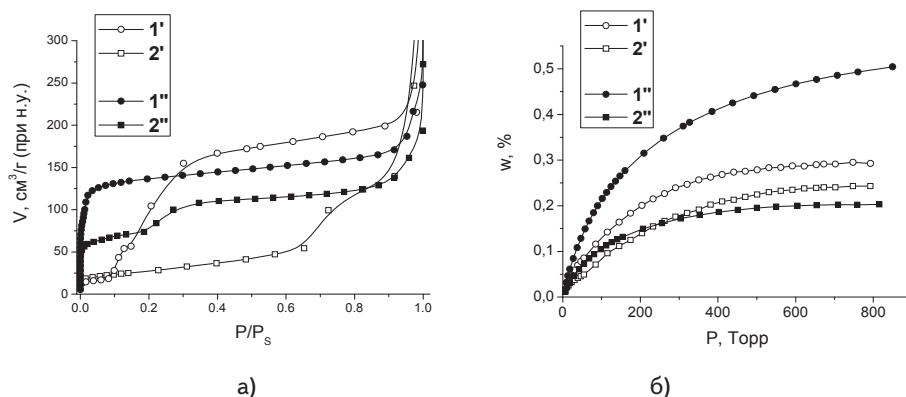


Рис. 8. Изотермы адсорбции азота (а) и водорода (б) при 78 К комплексами **1** и **2**, высушенными при 150°C , без предварительной обработки образцов ацетоном (**1'**, **2'**) и после предварительной обработки образцов ацетоном (**1''**, **2''**)

Таблица 2

Сорбционные характеристики комплексов

Образец	SБЭТ, м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{полный} при P/P _s = 0,9, см ³ /г	ω(H ₂), % при 1 атм и 77 К	Ссылка
1'	75	0,03	0,30	0,30	эта работа
2'	100	0,04	0,21	0,24	эта работа
1''	520	0,22	0,26	0,50	эта работа
2''	275	0,11	0,21	0,22	эта работа
3	35	0,02	0,04	0,24	эта работа
4	< 20	< 0,01	0,04	0,07	эта работа
Fe ₂ NiO(CH ₃ CO ₂) ₆ (bipy) _{1,5}	35	0,02	0,03	0,07	4
Fe ₂ CoO(CH ₃ CO ₂) ₆ (bipy) _{1,5}	45	0,02	0,04	0,06	4

Изотермы сорбции водорода образцами 1', 2', 1'' и 2'' имеют вид, типичный для сорбции газов микропористыми сорбентами при температуре, превышающей критическую температуру. Изотермы не содержат изломов или неоднородных участков, что может свидетельствовать об отсутствии каких-либо структурных перестроек. Различие в адсорбции азота и водорода рассматриваемыми соединениями может быть связано с существенно меньшей энергией взаимодействия H₂ с сорбентом по сравнению с энергией взаимодействия N₂ с сорбентом. Как и в случае сорбции азота, предварительная промывка образцов ацетоном способствует повышению сорбционной емкости по водороду в случае образца 1 и не оказывает на неё влияния в случае образца 2.

Дополнительная информация о влиянии условий десольватации на доступность пор в кристаллической структуре комплекса Fe₂NiO(Piv)₆(bipy)_{1,5}·2DMF (1) может быть получена путем анализа зависимости сорбционной емкости этого соединения от температуры активации. Сорбционная емкость оценивалась путем термодесорбции H₂ в интервале температур от 78 до 295 К (измерение объема H₂, десорбированного из образца, насыщенного H₂ при 78 К и давлении 1 атм, при его нагревании до 295 К). Сорбционная емкость практически не растет в интервале температур активации от комнатной до 140°C, после чего резко увеличивается при повышении T_{акт.} до 180 С, и далее уменьшается при росте T_{акт.} до 210°C (рис. 9). Рост сорбционной емкости при T_{акт.} > 140°C объясняется удалением DMF из пор, а последующий спад, по-видимому, связан с началом разрушения образца (что согласуется с данными дериватографии).

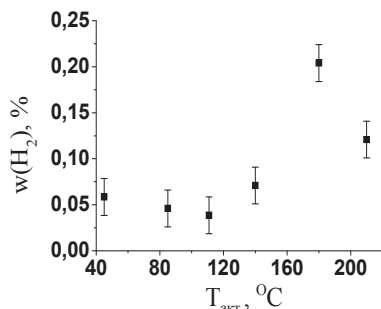


Рис. 9. Зависимость сорбционной емкости образца 1 (см. текст) по водороду от температуры активации образца при давлении 1 атм по данным термодесорбции H₂

Изотермы сорбции азота комплексами 3 и 4 имеют вид, типичный для изотерм II рода по классификации БДТ (рис. 10) [16], что может свидетельствовать о большом вкладе "поверхностной сорбции" наряду с заполнением микропор.

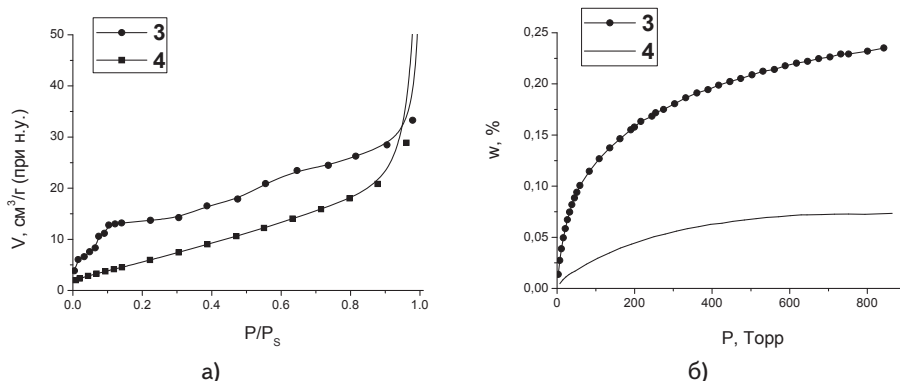


Рис. 10. Изотермы адсорбции и десорбции азота (а) и водорода (б) соединениями 3 и 4

Сорбционная емкость соединения 3 по водороду, выраженная в см³/г (или в моль/г) приблизительно равна сорбционной емкости по азоту до начала межчастичечной конденсации (т.е. до P/P_s = 0,9), тогда как комплекс 4 заметно хуже сорбирует водород, чем азот. В целом, сорбционная емкость трифторацетатных полимеров 3 и 4 существенно ниже сорбционной емкости пивалатных аналогов 1 и 2 (табл. 2), что может быть связано с менее упорядоченной кристаллической решеткой трифторацетатов по сравнению с пивалатами, или с меньшей термической стабильностью трифторацетатных полимеров (разрушением кристаллической структуры при удалении DMF).

Выводы

Результаты проведенной работы позволяют заключить, что связывание трехъядерных гетерометаллических пивалатов и трифторацетатов Fe₂MO(RCO₂)₆

($M = Ni^{2+}, Co^{2+}$) 4,4'-бипиридином позволяет получить пористые координационные полимеры состава $Fe_2MO(RCO_2)_6(bipy)_{1.5}$, способные сорбировать азот и водород. Сорбционная емкость координационных полимеров $Fe_2MO(RCO_2)_6(bipy)_{1.5}$ растет в ряду заместителей R: $CH_3 \approx CF_3 < C(CH_3)_3$, что, вероятнее всего, обусловлено более упорядоченной кристаллической структурой пивалатных полимеров по сравнению с ацетатными и трифторацетатными аналогами.

Показано, что взаимодействие гетерометаллического трифторацетата $Fe_2NiO(CF_3CO_2)_6$ с трис-(3-пиридил) триазином приводит к разрушению трехъядерного металлоостова и образованию со-

единения, содержащего гомометаллический бензоат $Fe_3O(PhCO_2)_6^+$ (бензоат-ион образовался из бензильного спирта, который был использован как растворитель). Гомометаллические пивалаты $Fe_3O(Piv)_6^+$ в растворах в DMF в присутствии полипиридинов перегруппировывались с образованием тетраядерных комплексов. Таким образом, среди полиядерных карбоксилатных комплексов, рассматриваемых в настоящей работе в предыдущем исследовании [4], гетерометаллические пивалаты $Fe_2MO(Piv)_6$ характеризуются наибольшей устойчивостью к разрушению полиядерного остова в реакциях с полипиридиновыми лигандами.

Благодарности

Работа частично поддержана совместным проектом НАН Украины и РФФИ (№№ 7/2, 7/2P-2011, 10-03-90405), комплексной программой фундаментальных исследований НАН Украины "Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях".

Литература

- Maspoch, D. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials [Text] / D. Ruiz-Molina, J. Veciana // Chem. Soc. Rev. - 2007. - V. 36, No. 5. - P. 770–818.
- James, S. L. Metal-organic frameworks [Text] / S. L. James // Chem. Soc. Rev. - 2003. - V. 32, No. 5. - P. 276–288.
- Janiak, C. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs) [Text] / C. Janiak, J. K. Vieth // New J. Chem. - 2010. - Vol. 34, No. 11. - P. 2366–2388.
- Полунин, Р. А. Структура и сорбционные свойства координационных полимеров на основе полиядерных карбоксилатных комплексов 3d металлов [Текст] / Р. А. Полунин, С. В. Колотилов, М. А. Кискин, К. С. Гавриленко, Л. Уаб, И. Л. Еременко, В. М. Новоторцев, В. В. Павлищук // Известия Академии Наук, серия химическая. - 2010. - № 6. - С. 1192–1198.
- Polunin, R. A. Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry [Text] / R. A. Polunin, S. V. Kolotilov, M. A. Kiskin, O. Cadar, E. A. Mikhalyova, A. S. Lytvynenko, S. Golhen, L. Ouahab, V. I. Ovcharenko, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, V. V. Pavlishchuk. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2010. - No. 32. - P. 5055–5057.
- Полиядерные гетерометаллические комплексы на основе пивалатов 3d металлов [Текст] : тез. докл. XXIV Межд. Чугаевской конф. по коорд. хим. (июнь 2009) / Санкт-Петербург, 2009. – С. 62.
- Gavrilenko, K. S. Synthesis, Magnetochemistry, and Spectroscopy of Heterometallic Trinuclear Basic Trifluoroacetates $[Fe_2M(\mu_3-O)(CF_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot H_2O$ ($M = Mn, Co, Ni$) [Text] / K. S. Gavrilenko, A. V. rtes, G. Vanko, L. F. Kiss, A. W. Addison, T. Weyherm ller and V. V. Pavlishchuk // Eur. J. Inorg. Chem. - 2002. - No. 12. - P. 3347–3355.
- Wu, R. Electron Localization and Delocalization in Mixed-Valence Transition Metal Clusters: Structural and Spectroscopic Studies of Oxo-Centered Trinuclear Complexes $[Fe_3O(OOCCMe_3)_6(py)_3]^{+0}$ and $[Mn_3O(OOCCMe_3)_6(py)_3]^{+0}$ [Text] / R. Wu, M. Poyraz, F. E. Sowrey, C. E. Anson, S. Wocadlo, A. K. Powell, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, T. Nakamoto, M. Katada, H. Sano // Inorg. Chem. - 1998. - V. 37, No. 8. - P. 1913–1921.
- Barrios, L. A. Preparation and Structure of Three Solvatomorphs of the Polymer $[Co(dbm)_2(4ptz)]_n$: Spin Canting Depending on the Supramolecular Organization [Text] / L. A. Barrios, J. Ribas, G. Aromi, J. Ribas-Ari o, P. Gamez, O. Roubeau, S. J. Teat // Inorg. Chem. - 2007. - V. 46, No. 17. - P. 7154–7162.
- SMART (Control) and SAINT (Integration) Software, Version 5.0 [Электронный ресурс] : Bruker AXS Inc. : Madison, WI, 1997.
- Altomare, A. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement [Text] / A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna // J. Appl. Cryst. - 1999. - V. 32, No. 1. - P. 115–119.
- SHELXS-97 and SHELXL97 [Электронный ресурс] : University of G ttingen : Germany, 1997.
- elenligil- etin, R. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Ferrous and Ferric Oxo/Peroxo Pivalate Complexes in Relation to Gif-Type Oxygenation of Substrates [Text] / R. elenligil- etin, R. J. Staples, P. Stavropoulos // Inorg. Chem. - 2000. - V. 39, No. 25. - P. 5838–5846.
- Spek, A. L. An Integrated Tool for the Analysis of the Results of a Single Crystal Structure Determination [Text] / A. L. Spek // Acta Crystallogr., Sect. A. - 1990. - V. 46. - P. C34 (Supplement).
- Cannon, R. D. Chemical Properties of Triangular Bridged Metal Complexes [Text] / R. D. Cannon, R. P. White // Prog. Inorg. Chem. - 1988. - V. 36. - P. 195–298.
- Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [Text] / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska // Pure & Appl. Chem. - 1985. - V. 57, No. 4. - P. 603–619.