

УДК 548.3 54.386

Топологический подход к синтезу гетеролигандных координационных полимеров

Вологжанина Анна Владимировна

vologzhanina@mail.ru

SPIN-код: 3270-4158

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Аннотация. На примере гетеролигандных малонатов и дицианамидов переходных металлов продемонстрирован топологический подход к синтезу гетеролигандных координационных полимеров из раствора. Показано влияние дентатности солигандов и координационного полиэдра катиона металла на размерность и строение ожидаемых соединений. С помощью рентгеноструктурного анализа подтверждено, что базовая сетка экспериментально-полученного соединения, как правило, реализует одну из наиболее вероятных топологий либо топологию, производную от нее. С помощью топологического подхода впервые были получены малонаты цинка(II) и меди(II), содержащие 1,2-бис(4-пиридил)этилен, и участвующие в твердофазной реакции [2+2] фотоциклоприсоединения, в том числе, первое соединение, для которого была обнаружена протекающая диастереоселективно твердофазная реакция кросс-фотоциклоприсоединения.

Ключевые слова: Cambridge Structural Database, координационная фигура, реакция [2+2] фотоциклоприсоединения, рентгеноструктурный анализ, топология

Topological Approach to the Synthesis of Heteroligand Coordination Polymers

Vologzhanina Anna Vladimirovna

vologzhanina@mail.ru

SPIN-code: 3270-4158

INEOS RAS, Moscow, Russia

Abstract. A topological approach to the synthesis of heteroligand coordination polymers from solution is demonstrated using heteroligand malonates and dicyanamides of transition metals as examples. The effect of the denticity of the coligands, and the coordination polyhedron of the metal cation on the dimension and structure of the expected compounds is shown. Using single crystal X-ray diffraction, it was confirmed that the basic network of the experimentally obtained compound, as a rule, realizes one of the most probable topologies or a topology derived from it. Using the topological approach, photoreactive zinc(II) and copper(II) malonates containing 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, which participate in the solid-state [2+2] cycloaddition reaction were obtained, including the first example of a diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition.

Keywords: Cambridge Structural Database, coordination figure, [2+2] photocycloaddition reaction, topology, X-ray diffraction

Введение. Топологический анализ металл-органических координационных полимеров (МОКП) основан на упрощении графа химической связности структуры, при котором базовая сетка формируется из центров тяжести мостиковых лигандов и атомов металла (стандартное упрощение) либо полиядерных комплексных групп или кластеров (кластерное упрощение), а ее связность определяется координационными связями металл-лиганд или кластер-лиганд, соответственно [1, 2]. Систематизация информации о топологии структурно-охарактеризованных МОКП, депонированных в Кембриджскую базу структурных данных (Cambridge Structural Database, CSD [3]) позволила выявить неравномерность встречаемости в химических системах сеток с различной топологией [1, 4], установить ряд закономерностей между строением координационного узла и общей топологией сетки [5], вероятность образования взаимопроникающих каркасов [6] и ряд других взаимосвязей состав-структура-свойства [2, 7].

Выявленные закономерности позволили предложить алгоритм, предсказывающий возможный состав и строение координационных полимеров, которые могут образоваться при взаимодействии некоторого катиона металла и полидентатного аниона и экспертную систему на основе данного алгоритма [1, 2]. Однако рассмотренные в данных работах примеры касаются предсказания строения гомолигандных координационных полимеров и не учитывают роль координирующего растворителя, в котором, как правило, проводится синтез. В настоящем докладе рассмотрены примеры работы экспертной системы по предсказанию строения гетеролигандных МОКП.

Материалы и методы. Влияние типа координации нейтрального солиганда на состав и строение билигандных МОКП было рассмотрено на примере дицианамидов (dca) переходных металлов [8]. На примере трилигандных систем $M(II):mal^{2-}:L:solv$ (H^2mal = производные малоновой кислоты; L = аналоги 4,4'-бипиридинэтилена; $solv = H_2O, CH_3CN$) был продемонстрирован эффект координационной фигуры на строение гетеролигандных МОКП [9, 10]. Во всех случаях из базы данных CSD [3] были отобраны все координационные соединения, содержащие вышеперечисленные лиганды, в которых отсутствовало разупорядочение атомов, за исключением некоординированного растворителя, с $R > 0,1$, чтобы установить возможные типы координации лигандов и их встречаемость. Для катионов металлов на основании данных CSD [3] также были установлены координационные фигуры в азотном, кислородном и кислородно-азотном окружении. На основании полученных данных были определены кристаллохимические формулы возможных в каждой из систем продуктов реакции. На основании ранее опубликованных данных были выявлены базовые сетки, которые могут реализовываться в соединениях с выведенными кристаллохимическими формулами.

Взаимодействием $M:dca:L:solv$ и $M(II):mal^{2-}:L:solv$ был получен ряд новых гетеролигандных комплексов переходных металлов. Соединения были охарактеризованы с помощью ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии, а также рентгеноструктурного анализа. Данные собраны на дифракто-

метре Bruker Apex II CCD (MoK α -излучение) при 120.0(2) К. Структуры решены методом обратного пространства, уточнены по $F^2(hkl)$ в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода уточнены изотропно в модели «наездника». Уточнение проведено с помощью программ ShelXL [11] и Olex2 [12].

Для проверки протекания реакции фотоциклоприсоединения монокристаллы комплексов, содержащих олефиновые группы, облучали Хе-лазером в течение 4 часов.

Результаты. Анализ 1295 дицианамидов s-, p-, d- и f-металлов показал, что дицианамид-анион реализует 12 различных типов координации по отношению к атомам металлов. Анион действует как противоион, концевой или мостиковый лиганд (преимущественно, как κ^2 -лиганд) в 67, 485 или 904 соединениях (некоторые соединения содержат более одного типа координации). Мостиковые dca-анионы почти равномерно распределены в одно-, двух- и трехпериодических координационных полимерах. Тем не менее, периодичность комплексов коррелирует с типом координации солиганда, то есть наличие терминальных и хелатных солигандов способствует образованию низко-размерных архитектур.

Малонат-анион в структуре 835 комплексов s-, p-, d-металлов реализует 7 типов координации; 4,4'-бипиридин и его аналоги в подавляющем большинстве случаев выступает мостиковым лигандом. Несмотря на то что при взаимодействии катиона и аниона образуются бесконечные цепи, которые могут «сшиваться» мостиковым электронейтральным лигандом в большое разнообразие архитектур, подавляющее большинство цинк(II)-, никель(II)- и марганец(II)-содержащих соединений этого семейства образуют изоретикулярную серию соединений с каркасной топологией **ins**, а их медь(II)-содержащие аналоги — слоистые соединения с топологией **sql** или ее производными.

Поскольку в сетках с топологией **ins** алкильный фрагмент расположен в пустотах МОКП рядом с нейтральным мостиковым лигандом, взаимодействием ацетата цинка(II), аллилмалоновой кислоты (H_2Amal) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (bpe) был получен комплекс $[Zn_2(H_2O)_2(Amal)_2(bpe)]$, в котором олефиновые фрагменты двух химически-разных молекул расположены на расстояниях меньше 4 Å. При облучении данного соединения с конверсией 80 % был получен комплекс, содержащий 2-(((1R,2S,3S)-2,3-ди(4-пиридил)циклобутил)метил)малонат-анион [13]. Помимо этого, были получены три комплекса цинка(II) и один — меди(II), в которых наблюдалась твердофазная реакция фотоциклоприсоединения между близкорасположенными молекулы bpe, продукт который был энантиомерно чист.

Обсуждение. Обнаруженные корреляции между архитектурой сетки и координационной формулой комплекса, содержащего дицианамид, позволяют предположить наиболее распространенные сетки для некоторых систем M:L:dca. В частности:

Наиболее распространенными топологиями комплексов $[M^{II}L_xAn_2]$ ($x = 0, 0.5, 1$) на основе катионов M(II) с координационными числами 4–7,

μ -мостиковых анионов и терминальных и/или би-, три- или тетрадентатно-хелатных солигандов являются сетки с топологией 2,4C4, **sql** или **hcb**.

Комплексы $[M^{II}LAn_2]$, $[M^{III}An_3]$ и $[M^{II}An_3]^+$ на основе шестикординированных катионов и μ -мостиковых анионов dca, а также солигандов представлены сетками **sql**, **hcb** и **pcu**.

Комплексы $[M^IL_xAn]$ ($x = 1-3$), $[M^{II}L_xAn]^+$ ($x = 1-3$), двойные соли $[M^{II}AnAn']$ на основе терминальных и хелатных солигандов, а также атомов металлов с низкими координационными числами в 99 % случаев образуют простые цепочки (топология 2C1).

Хотя тип координации малонат-аниона (μ^2 -мостиковый или μ^2 -мостиково-хелатный) и соотношение $M(II):L:An^{2-}$ (1:1:1 или 2:1:2) совпадают для $M(II) = Cu(II)$ и $Zn(II)$, наиболее распространенные сетки и их периодичность сильно различаются для этих атомов. Из системы $Zn(II):L:An^{2-}$ кристаллизуются в основном трехмерные каркасные архитектуры, в то время как из подобных систем, содержащих $Cu(II)$, выпадают двумерные (слоистые) комплексы. Это можно отнести к различиям в наиболее типичном составе координационных полиэдров двух атомов металла: N_2O_2 против NO_3 для четырехкоординированных $Cu(II)$ и $Zn(II)$ и квадратно-пирамидальная против тригонально-бипирамидальной координации для пятикоординированных $Cu(II)$ и $Zn(II)$.

Заключение. Топологический подход, предложенный для предсказания строения гомолигандных соединений, легко может быть расширен на гетеролигандные комплексы переходных металлов. Необходимость этого обусловлена в том числе наличием в растворах молекул растворителя, которые так же выступают в роли одного из лигандов. Синтезированные комплексы в большинстве случаев реализуют одну из предсказанных наиболее вероятных топологий; отличия связаны с наличием в структуре нескольких независимых катионов с разными координационными фигурами или лигандов с разными типами координации. Данный метод был использован для получения ряда фоточувствительных комплексов цинка(II) и меди(II) и стереоселективного проведения в них реакции [2+2] циклоприсоединения.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Mitina T.G., Blatov V.A. Topology of 2-Periodic Coordination Networks: Toward Expert Systems in Crystal Design. *Crystal Growth & Design*, 2013, vol. 13, pp. 1655–1654. <https://doi.org/10.1021/cg301873m>
- [2] Александров Е.В., Шевченко А.П., Некрасова Н.А., Блатов В.А. Топологические методы анализа и дизайна координационных полимеров. *Успехи химии*, 2022, № 4 (91), RCR5032. <https://doi.org/10.1070/RCR5032>
- [3] Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst., Sect. B*, 2016, vol. 72, pp. 171–179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- [4] Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V., Proserpio D.M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided

- analysis of the Cambridge Structural Database. CrystEngComm, 2011, vol. 13, pp. 3947–3958. <https://doi.org/10.1039/C0CE00636J>
- [5] Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Asiri A.A., Blatov V.A. New knowledge and tools for crystal design: local coordination versus overall network topology and much more. CrystEngComm, 2015, vol. 17, pp. 2913–2924. <https://doi.org/10.1039/C4CE02418D>
- [6] Александров Е.В., Блатов В.А., Прозерпио Д.М. Взаимопроникновение трехпериодических сеток в кристаллических структурах: методы описания и классификации, геометрико-топологические условия реализации. *Журнал Структурной Химии*, 2014, т. 55, № S1, с. 126–144. <https://doi.org/10.1134/S0022476614070130>
- [7] Alexandrov E., Virovets A., Blatov V., Peresypkina E. Topological Motifs in Cyanometallates: From Building Units to Three-Periodic Frameworks. Chemical Reviews, 2015, vol. 115, pp. 12286–12319. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00320>
- [8] Merabet L., Vologzhanina A., Setifi Z., Kaboub L., Setifi F. Topological motifs in dicyanamides of transition metals. CrystEngComm, 2022, vol. 24, pp. 4740–4747. <https://doi.org/10.1039/D2CE00485B>
- [9] Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Ya.V., Voronova E.D., Godovikov I.A., Korlyukov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. Exploitation of knowledge databases in the synthesis of zinc(II) malonates with photo-sensitive and photo-insensitive N,N'-containing linkers. IUCrJ, 2018, vol. 5, pp. 293–303. <https://doi.org/10.1107/S2052252518001641>
- [10] Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Novikova V.A., Knyazev D.A., Gogoleva N.V., Blinou D.O., Efimov N.N., Dorovatovskii P.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. Design and synthesis of copper(ii) malonates with N,N'-containing linkers. CrystEngComm, 2022, vol. 24, pp. 4740–4747. <https://doi.org/10.1039/D3CE00081H>
- [11] Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Cryst., Sect. C., 2015, vol. 71, pp. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- [12] Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. Journal of Applied Crystallography, 2009, vol. 42, pp. 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- [13] Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V. Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn(II) coordination polymer. Chem. Commun., 2018, vol. 54, pp. 13861–13864. <https://doi.org/10.1039/c8cc07734g>