

КООРДИНАЦІЙНІ КАРКАСИ, ЩО МІСТЯТЬ ГЕТЕРОБІМЕТАЛЬНІ КВАДРАТИ

Врещ В.Д., Домасевич К.В.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
dk@anorgchemie.univ.kiev.ua

Цеолітоподібні координаційні полімери поєднують щільні і відкриті ділянки каркасу, що утворені метал-лігандними циклами різного розміру. Синтез таких координаційних сіток ускладнений і потребує спеціальних підходів.

Ми знайшли, що піридилзаміщені дикетонати металів здатні виступати в якості місткових лігандів для синтезу координаційних полімерів, а особливості молекулярної будови таких “металолігандів” особливо придатні для створення каркасів, що включають щільні гетеробіметальні квадрати поряд з циклами більшого розміру. Донорні властивості металокомплексів **3-(4-піридил)2,4-пентандіону (НЛ)** продемонстровані на прикладі $[\text{BeL}_2]$, що містить незадіяні в утворенні координаційних зв'язків атоми азоту піридинових груп і за їх рахунок виступає в якості ліганду при взаємодії з іонами металів. Виходячи з $[\text{BeL}_2]$ синтезовано ряд гетеробіметальних сполук: $[\text{CdCl}_2(\text{H}_2\text{O})\{\text{BeL}_2\}_2]$ – молекулярний комплекс, $[\text{CdI}_2\{\text{BeL}_2\}]$, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\{\text{BeL}_2\}(\text{MeOH})]$ та $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4\{\text{BeL}_2\}](\text{ClO}_4)_2$ – 1D полімери, $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\{\text{BeL}_2\}]$ – 2D полімер в якому SCN^- координований бідентатно-містково.

Ключовою особливістю трис-комплексів $[\text{ML}_3]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}$) є незвичне, але сильно виражене викривлення структури молекули, що задає кути між напрямками пар атомів азоту 90° і $2 \times 135^\circ$. Така будова місткового ліганду при координації до іонів d-металів з квадратним чи октаедричним оточенням (Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , тощо) зумовлює утворення щільних гетеро-біметальних квадратів типу $\text{Al}_2\text{Co}_2\text{L}_4$ як базових елементів структури. 1D координаційні каркаси (Co/Al , Cd/Fe) $[\text{Co}\{\text{AlL}_3\}_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ та $[\text{Cd}\{\text{FeL}_3\}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Мал А) містять гетеробіметальні квадрати, що узагальнюють протилежні вершини, при цьому одна піридилна група залишається незадіяною. Подальше ускладнення структури спостерігалось для координаційних сполук складу $[\text{Cd}\{\text{AlL}_3\}(\text{CH}_3\text{OH})\{\text{NO}_3\}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$, $[\text{Cd}\{\text{AlL}_3\}\text{Br}_2] \cdot 2\text{CHCl}_3$ (Мал В), в яких функціональність тридентатних лігандів $[\text{AlL}_3]$ повністю використана для утворення координаційних зв'язків. При цьому щільні ділянки структури стабілізують відкриті канали ($12 \times 7 \text{ \AA}$, або понад 57 % об'єму кристала), що мають форму суттєво викривлених восьмикутників та доступні для розміщення молекул розчинника.

В доповіді наведено результати структурного дослідження понад 10 нових гетерометальних комплексів.

