

УДК 546.47

ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Zn(II) НА ОСНОВЕ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4,2':6',4"-ТЕРПИРИДИНА И ТЕРЕФТАЛАТОВ

© 2023 г. А. С. Загузин^{1,2}, Г. Махмуди^{3,4}, Ф. И. Зубков⁵, М. А. Бондаренко^{1,2}, Д. А. Жеребцов²,
К. С. Вальчук⁵, П. А. Абрамов¹, В. П. Федин¹, С. А. Адонин^{1,2, *}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

³ Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

⁴ Департамент химии Университета Мераге, Иран

⁵ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*e-mail: adonin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 19.10.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 08.11.2022 г.

Координационные полимеры Zn(II) на основе 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина, терефталата (Bdc) и 2-иодтерефталата (2-I-Bdc) — {[Zn₃(FurTerPy)₂(Bdc)₆]} (I), {[Zn(FurTerPy)(2-I-Bdc)]} (II) и {[Zn(PyrrTerPy)₂(Bdc)]} (III) — получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: цинк, координационные полимеры, карбоксилаты, N-донорные лиганды, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X23700251, **EDN:** TVTVGC

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF) представляют собой обширный класс соединений [1–9], которые находят применение в разнообразных областях, в том числе в катализе [10–12], разделении газов [13–15] и иных субстратов [13, 16], разработке сенсоров [17] и др. В последнее время особый интерес вызывают МОКП, содержащие лиганды, способные образовывать “нетрадиционные” нековалентные взаимодействия — галогенную (ГС) [18–21], халькогенную [22], пниктогенную [23] связи, дающие дополнительные возможности для “тонкой настройки” целого ряда свойств, в особенности селективности сорбционных и сенсорных. На данный момент число таких работ сравнительно невелико [24, 25], однако оно неуклонно и быстро растет.

Ранее нами было показано, что, используя в качестве линкерных лигандов 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4"-терпиридин и производные терефталевой кислоты (Bdc), могут быть получены комплексы Zn(II) различного состава и строения [26]: в случае Bdc образуется двухмерный, а в случае 2-I-Bdc — трехмерный координационные полимеры; последний может быть использован для селективной сорбции ряда субстратов.

В продолжение настоящей работы нами были получены комплексы на основе иных 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина, а именно содержащие фурановый (FurTerPy) и пиррольный (PyrrTerPy) заместители соответственно — {[Zn₃(FurTerPy)₂(Bdc)₆]} (I), {[Zn(FurTerPy)(2-I-Bdc)]} (II) и {[Zn(PyrrTerPy)₂(Bdc)]} (III). Строение I–III установлено методом рентгеновского анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили на воздухе. Исходные реагенты получали из коммерческих источников, FurTerPy и PyrrTerPy — согласно литературным методикам [27, 28], 2-иодтерефталевую кислоту — из 2-аминотерефталевой кислоты согласно методике [29].

Синтез комплекса I. 45 мг (0.15 ммоль) Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 38 мг (0.23 ммоль) терефталевой кислоты (H₂Bdc), 45 мг (0.15 ммоль) FurTerPy и 7 мл ДМФА помещали в ампулу, которую запаивали, подвергали ультразвуковой обработке (10 мин) и выдерживали при 120 °С в течение 48 ч с последующим медленным охлаждением. На стенках ампулы образуются бесцветные кристаллы I.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–III

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{62}H_{38}N_6O_{14}Zn_3$	$C_{27}H_{16}N_3O_5I_{0.99}Zn$	$C_{46}H_{32}N_8O_4Zn$
<i>M</i>	1287.09	653.43	826.16
Сингония, пр. группа	Моноклинная, <i>C2/c</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i>	Моноклинная, <i>P2/n</i>
<i>a</i> , Å	34.4806(15)	14.5949(3)	15.0577(3)
<i>b</i> , Å	11.4593(5)	31.8902(7)	7.4638(2)
<i>c</i> , Å	14.2614(6)	15.1048(3)	17.9238(4)
β, град	112.359(1)	102.388(1)	106.942(1)
<i>V</i> , Å ³	5211.4(4)	6866.6(2)	1926.99(8)
<i>Z</i>	4	8	2
μ, мм ^{−1}	1.45	1.64	0.70
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.638, 0.746	0.519, 0.744	0.638, 0.746
Число рефлексов измеренных/независимых	53971/8689	44275/7027	24480/4993
<i>R</i> _{int}	0.040	0.032	0.037
Число рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7842	5658	4408
Область сканирования по θ, град	31.5–1.9	26.4–1.9	28.7–1.6
(sin θ/λ) _{max} , Å ^{−1}	0.736	0.625	0.676
Диапазоны индексов <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	−50 ≤ <i>h</i> ≤ 50, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, −20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −39 ≤ <i>k</i> ≤ 39, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 18, −9 ≤ <i>k</i> ≤ 10, −24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
<i>R</i> (<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.026, 0.075	0.086, 0.280	0.036, 0.102
<i>S</i>	1.08	0.95	1.10
Остаточная электронная плотность (max/min), е Å ^{−3}	0.58/−0.49	1.33/−2.49	0.64/−0.28

Синтез комплекса II выполняли по методике, аналогичной для I, используя 0.15 ммоль (44 мг) 2-йодтерефталевой кислоты и 45 мг (0.15 ммоль) FurfTerPy. Образуются бесцветные кристаллы II.

Синтез комплекса III выполняли по методике, аналогичной для I, используя 0.15 ммоль (25 мг) терефталевой кислоты и 89 мг (0.3 ммоль) FurfTerPy. Образуются бесцветные кристаллы III.

РСА комплексов I–III установлено по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К с использованием MoK_α (λ = 0.71073 Å). Интенсивности отражений измерены методом ω- и φ-сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [30] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017/1 [31] в программе ShelXle [32]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1. Для структуры II с помощью SQUEEZE [33] была проведена оценка содержания молекул ДМФА в полостях каркаса. Согласно получен-

ным данным, на формульную единицу приходится 0.5 молекулы растворителя.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2211495 (I), 2211496 (II), 2211497 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллы I–III были получены при проведении сольвентотермального синтеза, который является одним из традиционных в химии МОКП [1, 34–38]. К сожалению, во всех случаях нам не удалось определить условия, в которых I–III образовывались бы в виде однофазных образцов. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в твердых продуктах всегда присутствуют целевые фазы, однако они оказываются загрязненными неидентифицированными продуктами во всех случаях. Это не позволило нам определить выход в вышеописанных реакциях и провести ха-



Рис. 1. Строение трехъядерного фрагмента $\{Zn_3(Bdc)_6(FurTerPy)_2\}$. Здесь и далее Zn черный, O красный, C серый, N синий, атомы H опущены. Отображены только карбоксилатные группы Bdc-лигандов.

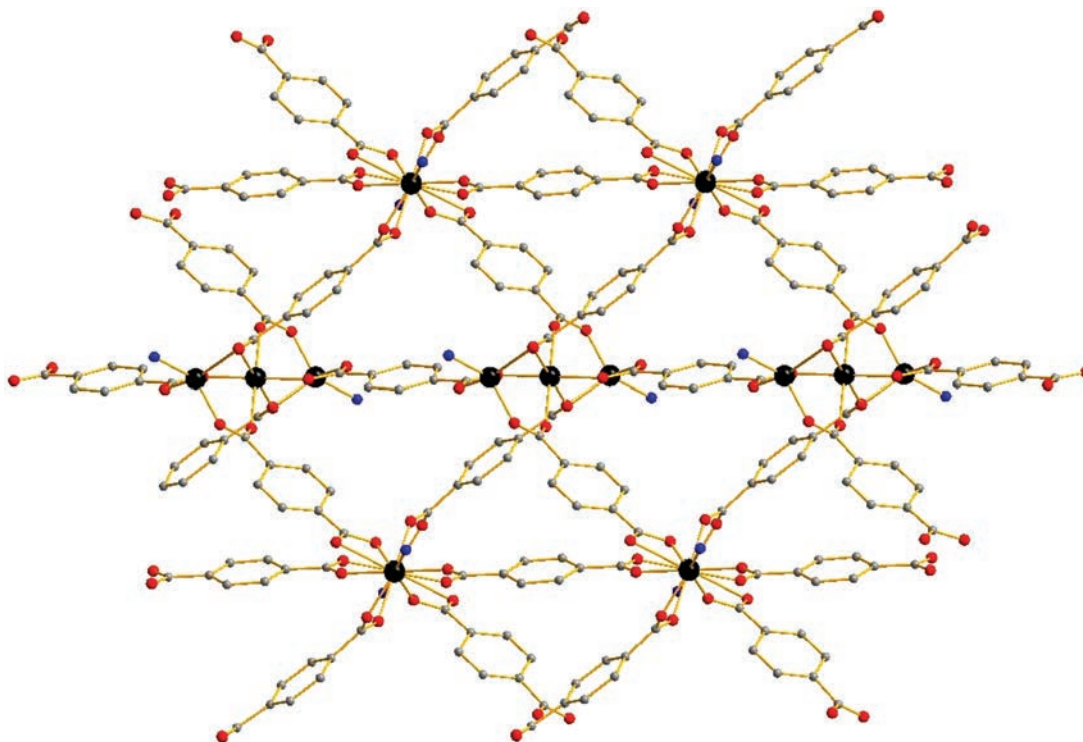


Рис. 2. Строение слоев I. Отображены только координированные атомы N FurTerPy-лигандов.

рактеризацию новых комплексов стандартными физико-химическими методами (элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА).

В структуре I присутствуют трехъядерные фрагменты $\{Zn_3(Bdc)_6(FurTerPy)_2\}$ (рис. 1). Вопреки нашим ожиданиям, лиганды FurTerPy проявляют монодентатную координацию ($Zn-N$ 2.031 Å). Координационное окружение центрального атома Zn — октаэдрическое, двух крайних — искаженное тетраэдрическое. Карбоксилатные группы терефталатов координируются по 1kO; 2kO'-мостиковому ($Zn-O$ 1.494–2.059 Å), а также по μ_2 -мостиковому типу ($Zn-O$ 2.049–2.119 Å). Bdc-лиганды связывают фрагменты $\{Zn_3(Bdc)_6(FurTerPy)_2\}$ в слой (рис. 2).

В соединении II атомы Zn не образуют полиядерные фрагменты. Структура является трех-

мерной (рис. 3) благодаря тому, что молекулы FurTerPy выступают в роли линкеров (в координации участвуют 4-N; $Zn-N$ 2.023–2.026 Å). Длины связей $Zn-O$ составляют 1.932–1.956 Å. В структуре наблюдается сильное частичное разупорядочение атомов I, а также ароматических колец 2-I-Bdc-лигандов. Следует отметить, что II изоструктурен родственному координационному МОКП $\{[Zn(ThioTerPy)(2-I-Bdc)]\}$, отличающемуся лишь гетероатомом в заместителе в положении 4 (тиофеновый вместо фуранового фрагмента). Комплекс $\{[Zn(ThioTerPy)(2-I-Bdc)]\}$ был описан нами ранее [26]; детальное описание особенностей его структуры полностью совпадает с опубликованным. Интересно, что $\{[Zn(ThioTerPy)(2-I-Bdc)]\}$, в отличие от II, был получен в виде однофазного образца.

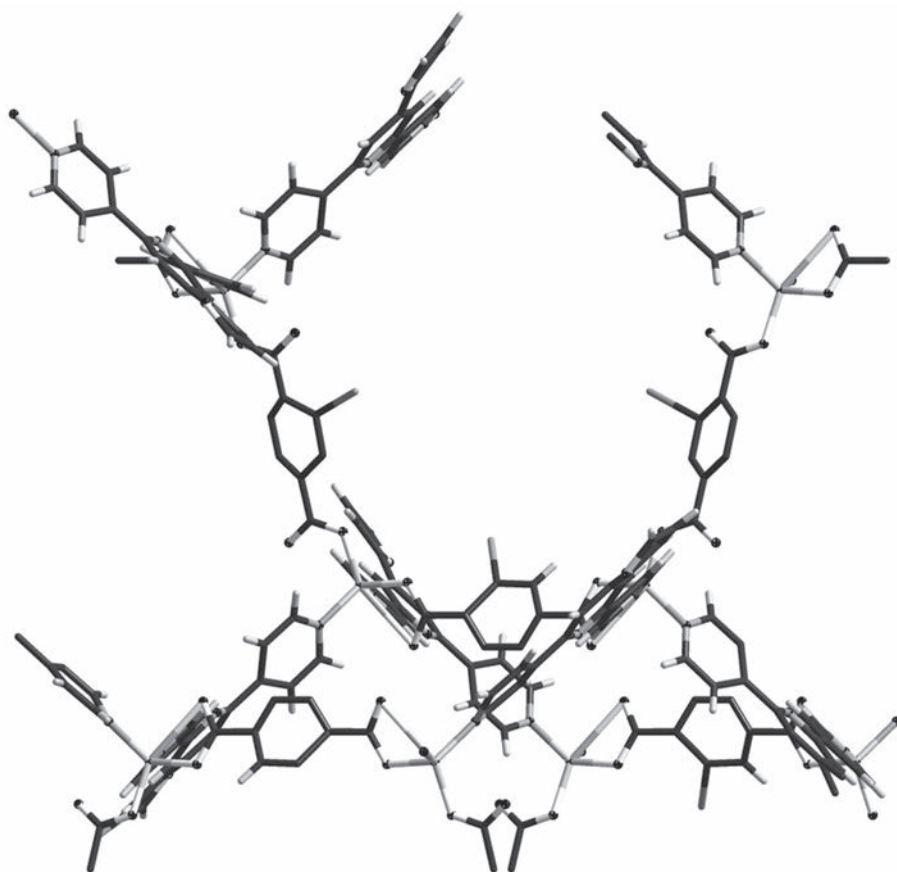


Рис. 3. Строение координационного полимера II.

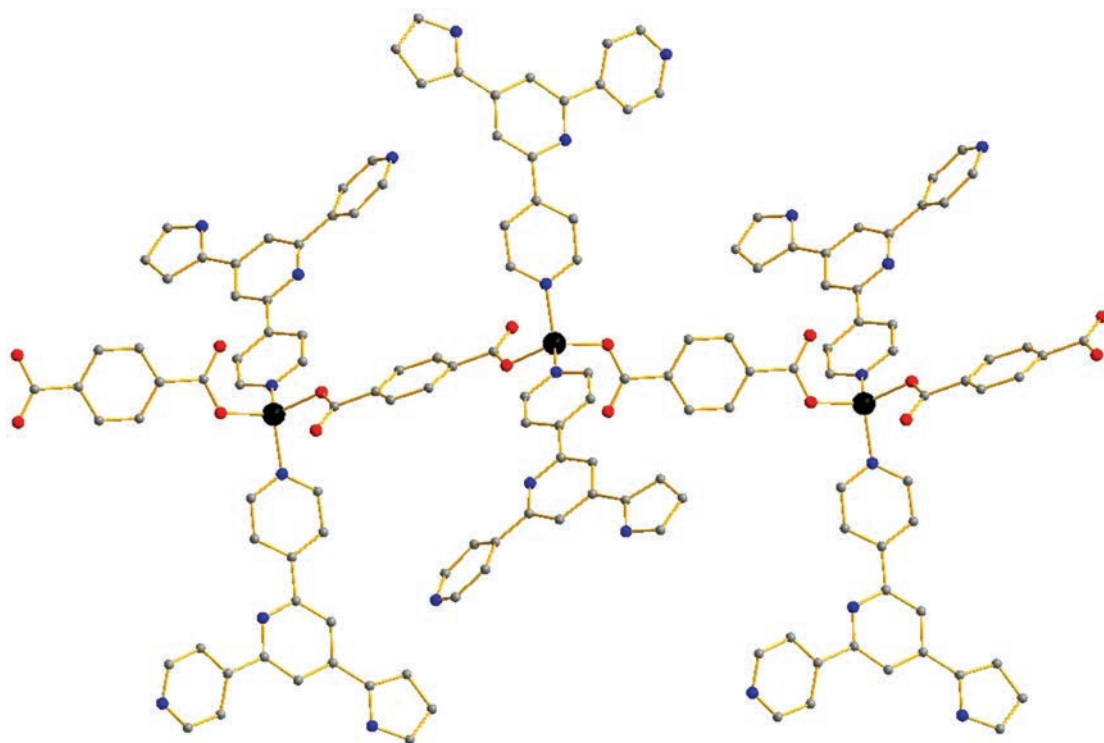


Рис. 4. Строение цепочек в структуре III.

Комплекс III представляет собой одномерный координационный полимер (рис. 4). По аналогии с I молекулы PyrgTerPy координированы монотантно (по два лиганда на каждый атом Zn; $\text{Zn}-\text{N}$ 2.029 Å); терефталат-анионы соединяют фрагменты $\{\text{Zn}(\text{PyrgTerPy})_2\}$ в бесконечные цепочки ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.926 Å). Как и в II, атомы Zn находятся в тетраэдрическом окружении.

Таким образом, можно отметить, что лиганды семейства 4-замещенных производных 4,2':6',4"-терпиридина имеют потенциал в качестве линкеров для синтеза МОКП, однако они выступают в данной (желаемой) роли не во всех случаях. По неочевидным причинам с терефталевой кислотой образуются исключительно одно- и двухмерные координационные полимеры, в то время как с 2-иодтерефталевой – трехмерные.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

А.С. Загузин благодарит RUDN University Strategic Academic Leadership Program.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20019) и (частично) при поддержке Минобрнауки РФ (структурная характеристика образцов, 121031700313-8, синтез лигандов, 720000Ф.99.1.Б385АА13000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 2. P. 227. <https://doi.org/10.1134/S0022476622020032>
2. Kovalenko K.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>
3. Gorbunova Y.G., Fedin V.P., Blatov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 4. <https://doi.org/10.1070/RCR5050>
4. Denisov G.L., Primakov P.V., Nelyubina Y.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 4. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S1070328421040011>
5. Melekhova A.A., Novikov A.S., Dubovtsev A.Y. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 484. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.09.024>
6. Primakov P.V., Denisov G.L., Novikov V.V. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.034>
7. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 6. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.011>
8. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1093. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1212>
9. Kiraev S.R., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 15. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.02.011>
10. Artem'ev A.V., Fedin V.P. // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. № 6. P. 800. <https://doi.org/10.1134/S1070428019060101>
11. Vlasenko E.S., Nikovskiy I.A., Nelyubina Y.V. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 320. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.05.009>
12. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13861. <https://doi.org/10.1039/C8CC07734G>
13. Sapijanik A.A., Dudko E.R., Kovalenko K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 12. P. 14768. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02812>
14. Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 9. P. 5074. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00138>
15. Li S., Deng L., Wu G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 8. P. 1574. <https://doi.org/10.1134/S1070363222080266>
16. Sapijanik A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 59. P. 8241. <https://doi.org/10.1039/d0cc03227a>
17. Lunev A.M., Belousov Y.A. // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 5. P. 825. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3485-3>
18. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>
19. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356. <https://doi.org/10.1039/c9dt04221k>
20. Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al. // Cryst. EngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616. <https://doi.org/10.1039/c8ce01851k>
21. Soldatova N.S., Suslonov V.V., Kissler T.Y. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 3. P. 230. <https://doi.org/10.3390/cryst10030230>
22. Mikherdov A.S., Kinzhalov M.A., Novikov A.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 42. P. 14129. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09133>
23. Mahmudov K.T., Gurbanov A.V., Aliyeva V.A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 418. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.214181>
24. Kalaj M., Momeni M.R., Bentz K.C. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 24. P. 3481. <https://doi.org/10.1039/C9CC00642G>
25. Li B., Dong M.-M., Fan H.-T. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 12. P. 6325. <https://doi.org/10.1021/cg501073e>
26. Zaguzin A.S., Mahmoudi G., Sukhikh T.S. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1255. № 32459. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132459>
27. Husson J., Guyard L. // Heterocycl. Commun. 2015. V. 21. № 4. P. 199. <https://doi.org/10.1515/hc-2015-0058>
28. Constable E.C., Dunphy E.L., Housecroft C.E. et al. // Dalton Trans. 2007. № 38. P. 4323. <https://doi.org/10.1039/b709557k>

29. *Christine T., Tabey A., Cornilleau T. et al.* // Tetrahedron. 2019. V. 75. № 52.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130765>
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
31. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
32. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811043202>
33. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
34. *Cherezova S.V., Barsukova M.O., Samsonenko D.G. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 6. P. 897.
<https://doi.org/10.1134/S0022476621060093>
35. *Sapianik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G. et al.* // Polyhedron. 2018. V. 145. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/J.POLY.2018.02.007>
36. *Abasheeva K.D., Demakov P.A., Dybtsev D.N. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 8. P. 1349.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622080169>
37. *Cheplakova A.M., Gusarov V.S., Samsonenko D.G. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 6. P. 895.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622060063>
38. *Andreichenko A.A., Burlak P.V., Kovalenko K.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 3. P. 378.
<https://doi.org/10.1134/S0022476622030052>