

**СОТОПОДОБНЫЙ 3D-КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР БАРИЯ
С АНИОНАМИ 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ –
ЭФФЕКТ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ****М.Е. Никифорова, И.А. Луценко, Ф.М. Долгушин, А.В. Хорошилов,
М.А. Кискин, И.Л. Еременко***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия*
E-mail: nikiforova.marina@gmail.com*Статья поступила*
22.03.2023*С доработки*
27.03.2023*Принята к публикации*
27.03.2023

Взаимодействием ацетата бария(II) и 2-фуранкарбоновой кислоты (пироглизиновая, Hfur) в водно-спиртовом растворе получен координационный полимер состава $[\text{Ba}_5(\text{fur})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (**1**). По данным РСА **1** содержит три симметрически независимых катиона Ba^{2+} , различающиеся способами координации fur^- ани

строению, способны формировать координационные полимеры, включая МОКП, используемые в биомедицине как компоненты доставки лекарств [16, 17]. Однако при синтезе комплексов бария возникают трудности, вызванные его малым зарядом и большим атомным радиусом. Данную проблему позволяют решить карбоксилатные лиганды, обеспечивающие различные варианты координационного связывания и возможность реализации разнообразных $KЧ_{Ba}$ (от 7 до 12) [18, 19]. Цель настоящего исследования – синтез координационного соединения бария(II) с 2-фуранкарбоновой кислотой, определение структуры и термических свойств полученного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новый комплекс синтезирован на воздухе с использованием дистиллированной воды и продажного этанола (96 %). Для синтеза использовали коммерчески доступные реактивы: 2-фуранкарбоновая кислота (Acros Organics, 98 %) и ацетат бария(II) ($Ba(OAc)_2$, Acros Organics, 98 %).

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК спектры соединения регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье-преобразованием PerkinElmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Термическое поведение **1** изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449 F1 Jupiter (фирмы «NETZSCH») в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева составляла 10 °C/мин до 500 °C в атмосфере аргона (содержание $Ar > 99.998\%$, $O_2 < 0.0002\%$, $N_2 < 0.001\%$, водяных паров $< 0.0003\%$, $CH_4 < 0.0001\%</$

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Данные РФА приведены на рис. 1.

Синтез 1 – $[\text{Ba}_5(\text{fur})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$. Ацетат бария(II) $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ (0.255 г, 1.00 ммоль) и 2-фуранкарбоновую кислоту Hfur (0.224 г, 2.00 ммоль) растворяли в 2 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали 10 мин при 65°C . Затем к прозрачному раствору добавляли 10 мл EtOH и оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре (23°C). Примерно через 2.5 ч кристаллизуются мелкие ромбические бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Образовавшиеся кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и сушили на воздухе. Выход **1**: 0.267 г (79% в пересчете на $\text{Ba}(\text{OAc})_2$). Найдено (%): С 31.92, Н 2.12. Для $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{Ba}_5\text{O}_{34}$ (**1**) вычислено (%): С 32.12, Н 2.05.

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3637 сл., 3385 сл., 3110 сл., 1565 оч.с., 1480 с., 1390 оч.с., 1358 оч.с., 1222 ср., 1

с КЧ = 11 и более встречаются гораздо реже [23]. В основном, такие большие координационные числа свойственны соединениям с макроциклическими полидентатными лигандами (например, бис(6,7,9,10,17,18,20,21-октагидродибензо[*b,k*][1,4,7,10,13,16]гексаоксациклооктадецин)-октаиодид бария [24]) и/или четырехчленным хелатным циклам (например, тетраанион $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$ [25]). В то же время, координационное число 12 и икосаэдрическое окружение бария встречается во всех известных структурах с фуруат-анионами: $\{[\text{Dy}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ [18], $\{[\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ [26], $\{[\text{Ba}_3(\text{fur})_6(\text{Hfur})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ [22], поли(2-фуранкарбоксилат бария моногидрат) [27]. Особая предпочтительность такой координации, по-видимому, объясняется повышенной устойчивостью пятичленных хелатных циклов, образующихся при одновременной координации карбоксилатного и фуранового атомов кислорода. Плоская структура фуруат-анионов снимает стерические ограничения при формировании шести хелатных фрагментов в координационной сфере иона бария.

Шесть атомов кислорода карбоксилатных групп, участвующих в хелатировании Ba1, также задействованы в связывании двух ионов Ba2 (расстояния Ba2—O_{carb} 2.720(3)–2.8

Геометрические параметры водородных связей в структуре 1

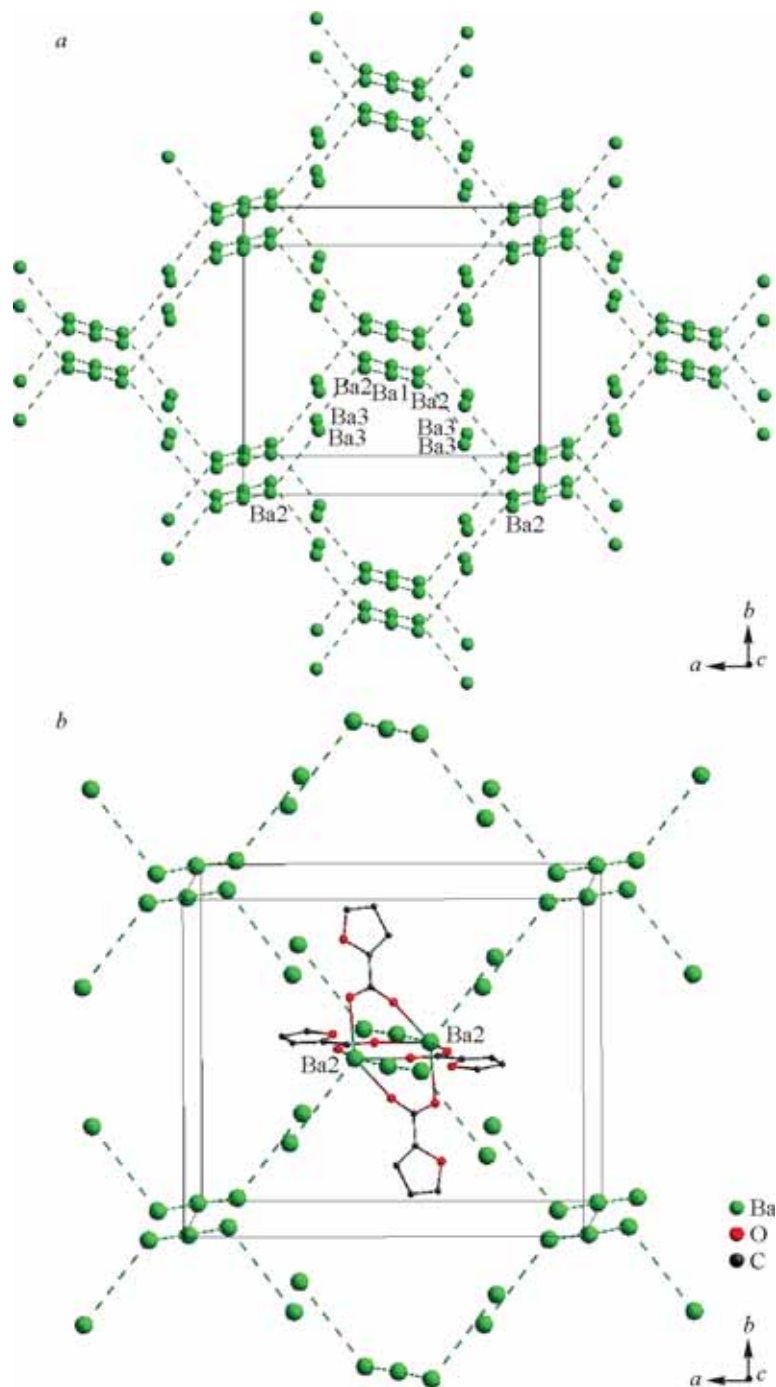
Контакт $D-H\cdots A$	$d(D-H)$, Å	$d(H\cdots A)$, Å	$d(D\cdots A)$, Å	$\angle(DHA)$, град.
$O1W-H1WA\cdots O2^{#1}$	1.02	1.93	2.928(13)	165
$O2W-H2WA\cdots O2^{#2}$	0.87	2.12	2.883(5)	147
$O2W-H2WB\cdots O14^{#2}$	0.87	1.99	2.763(5)	147

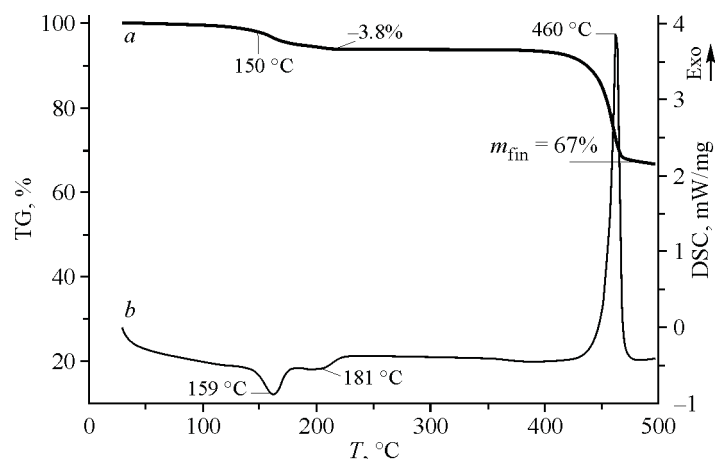
Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: $^{#1} x+1/2, -y+3/2, -z$; $^{#2} -x, -y+2, -z$.

онных связей Ba—O в структуре 1, важно отметить заметную асимметрию валентных углов в координационном фрагменте $Ba\cdots O-C(R)-O\cdots Ba$ (углы $C21-O13-Ba2$ $111.0(3)^\circ$ и $C21-O14-Ba2_{-x, 2-y, -z}$ $161.0(3)^\circ$) и тот факт, что во всех фрагментах с координацией фуруат-анионов по типу *a* (схема 1) аналогичные несвязывающие расстояния $Ba\cdots O$ существенно

4.717 Å и 4.595 Å). Также можно выделить centrosимметричные биядерные фрагменты по типу «китайского фонарика» (рис. 3). В данном фрагменте два иона Ba2 связаны четырьмя мостиковыми карбоксилатами с расстоянием $Ba2...Ba2A_{-x, 2-y, -z}$ 4.481 Å.

Перечисленные трех- и биядерные фрагменты в кристалле объединяются в сложноустроенную 3D структуру (рис. 4). При этом надмолекулярный уровень представляет собой сотоподобную сетку (рис. 4a), в узлах которой находятся биядерные фрагменты $Ba2...Ba2$, а связанные с ними трехъядерные линейные фрагменты расходятся примерно по тетраэдрическим нап-



Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДСК (b) **1**

равлениям. При этом фрагменты по типу «китайского фонарика» образуются между противоположными ионами Ва2 соседних слоев (рис. 4b). Координированные фуруат-анионы расположены в пустотах этих сот. Отметим, что подобная сотоподобная упаковка ионов металла наблюдается в кристаллах и для других щелочно-земельных катионов с анионами 2-фуранкарбоновой кислоты $\{Ca(fur)_2\}$ [28] и $\{Sr(fur)_2\}$ [29]. Подобие кристаллических структур в ряду Ca, Sr, Ba, которое наблюдается независимо от размера иона металла и наличия или отсутствия координированных молекул воды, свидетельствует о структурообразующем влиянии фуруат-аниона, выступающего как хелатмостиковый лиганд за счет координации как по атомам кислорода карбоксилатной группы, так и по атому кислорода фуранового кольца.

Термическое поведение **1** исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК до 500 °C (рис. 5). Отсутствие сольватных молекул в кристаллической решетке обуславливает термическую стабильность комплекса до 150 °C (в отличие от ранее описанного сольватированного комплекса

подобную взаимопроникающую сетку из катионов Ba^{2+} с различно связанными карбоксилатными фрагментами, впервые обуславливает эффект термостабильности в ряду изученных фууроаткарбоксилатных комплексов $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$, $Gd(III)$, $Ba(II)$ как молекулярного, так и полимерного строения [22, 30–33]. Вторая стадия, заключительная (181–460 °C), – продолжительная и обусловлена постепенной деградацией органической части, которая не заканчивается при 500 °C. На кривой ДСК (рис. 5b) присутствует мощный экзотермический эффект поверхностного окисления с экстремумом при 460 °C, характерный для О-насыщенных комплексов бария [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получен 3D координационный полимер бария(II), в котором разнонаправленные типы связывания фууроатного лиганда с катионами приводит к формированию прочного каркаса, термически стабильного до 400 °C, не разрушающегося даже после удаления координированных молекул воды.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 22-13-00175.

Рентгенодифракционное исследование соединения **1**, элементный анализ, СТА и ИК спектроскопия выполнены с помощью оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

11. F. Liu, Y. Xu, L. Zhao, L. Zhang, W. Guo, R. Wang, D. Sun. Porous barium–organic frameworks with highly efficient catalytic capacity and fluorescence sensing ability. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(43), 21545–21552. <https://doi.org/10.1039/c5ta03680a>
12. L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp. Metal–organic framework materials as chemical sensors. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(2), 1105–1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>
13. J.-H. Wang, M. Li, D. Li. A dynamic, luminescent and entangled MOF as a qualitative sensor for volatile organic solvents and a quantitative monitor for acetonitrile vapour. *Chem. Sci.*, **2013**, 4(4), 1793. <https://doi.org/10.1039/c3sc00016h>
14. J. Xiao, Y. Wu, M. Li, B.-Y. Liu, X.-C. Huang, D. Li. Crystalline structural intermediates of a breathing metal-organic framework that functions as a luminescent sensor and gas reservoir. *Chem. – Eur. J.*, **2013**, 19(6), 1891–1895. <https://doi.org/10.1002/chem.201203515>
15. B.A. Fowler, G.F. Nordberg, M. Nordberg, L.T. Friberg. Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press, **2011**, 410.
16. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre. Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(2), 1232–126

- structures, and thermal behavior. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2022**, 48(8), 457–463. <https://doi.org/10.1134/s1070328422080073>
31. M.A. Uvarova, I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, M.A. Shmelev, A.V. Khoroshilov, E.M. Zueva, M.M. Petrova, O.B. Bekker, I.L. Eremenko. Nickel(II) complexes with 2-Hfur and N-donors: The magnetic effects of the structural variations, thermal properties and antimycobacterial activity against *Mycobacterium smegmatis*. *Polyhedron*, **2021**, 203, 115241. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115241>
32. K.A. Koshenskova, I.A. Lutsenko, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, T.M. Aliev, O.B. Bekker, A.V. Khoroshilov, S.N. Mantrov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. Copper(II) complexes with 5-nitro-2-furoic acid: Synthesis, structure, thermal properties, and biological activity. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2022**, 67(10), 1545–1556. <https://doi.org/10.1134/s003602362270005x>
33. I.A. Lutsenko, D.E. Baravikov, M.A. Kiskin, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, O.B. Bekker, A.V. Khoroshilov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Bioisostere modifications of Cu^{2+} and Zn^{2+} with pyromucic acid anions and N-donors: synthesis, structures, thermal properties, and biological activity. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2020**, 46(6), 411–419. <https://doi.org/10.1134/s1070328420060056>
34. S.F. Chab