

**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 (пирослизевая, 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  $\text{Ba}^{2+}$ , различающиеся способами координации fur<sup>-</sup> анионов и координационными числами. Все три атома кислорода фуранат-анионов образуют хелатные и мостиковые координационные связи с катионами, приводящие к сложно устроенному 3D каркасу с сотоподобной структурой. Сетка катионов  $\text{Ba}^{2+}$  в **1**, представляющая чередующиеся би- и трехъядерные линейные фрагменты, обусловливает высокую термическую стабильность по данным синхронного термического анализа (СТА). Дегидратация координированных молекул воды из состава **1** не приводит к разрушению каркаса до 400 °C.

DOI: 10.26902/JSC\_id110199  
EDN: OAZDMK

**Ключевые слова:** барий(II), 2-фуранкарбоновая кислота, кристаллическая структура, 3D-координационный полимер, синхронный термический анализ.

**ВВЕДЕНИЕ**

Химия соединений щелочно-земельных металлов относится к числу активно развивающихся областей неорганической химии [ 1–7 ]. Например, катионы бария, обладая большими координационными возможностями, с успехом используются для построения металл-органических координационных полимеров (МОКП) [ 8–11 ]. Устойчивый интерес к пористым МОКП на основе *s*-блоков связан с их способностью высокоселективного люминесцентного зондирования органических молекул [ 12–14 ]. Барий не относится к эссенциальным (жизненно необходимым) металлам, но в небольших количествах находится во всех органах и тканях. Среднее содержание бария в организме человека составляет: в костях 2 мг/кг, в глазах 330 мкг/кг, в легких 160 мкг/кг, в соединительных тканях, коже и жировой ткани по 125, 50 и 36 мкг/кг соответственно, в крови от 1 мкг/л до 60 мкг/л [ 15 ]. По результатам исследований биологической активности комплексы на основе Ba обладают высокой токсичностью (в отличие от соединений Ca и Mg), что делает их перспективными для получения компонентов пестицидов, гербицидов и др. [ 9 ]. С другой стороны, соединения бария (например, BaSO<sub>4</sub>) применяются в медицине, например, в качестве контрастных агентов при рентгенографическом исследовании внутренних органов. Кроме этого, установлено, что комплексы бария, благодаря особенному электронному

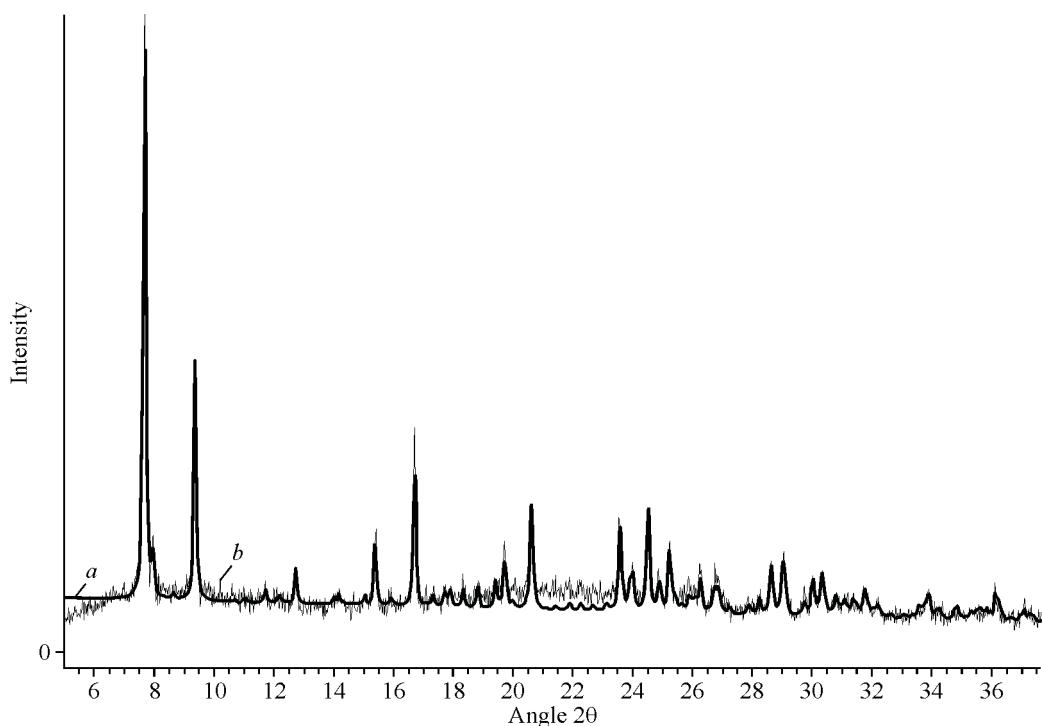
строению, способны формировать координационные полимеры, включая МОКП, используемые в биомедицине как компоненты доставки лекарств [ 16, 17 ]. Однако при синтезе комплексов бария возникают трудности, вызванные его малым зарядом и большим атомным радиусом. Данную проблему позволяют решить карбоксилатные лиганды, обеспечивающие различные варианты координационного связывания и возможность реализации разнообразных КЧ<sub>Ва</sub> (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 реагенты: 2-фуранкарбоновая кислота (Acros Organics, 98 %) и ацетат бария(II) ( $\text{Ba(OAc)}_2$ , 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 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

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  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до 500  $^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона (содержание Ar > 99.998 %, O<sub>2</sub> < 0.0002 %, N<sub>2</sub> < 0.001 %, водяных паров < 0.0003 %, CH<sub>4</sub> < 0.0001 %). Масса навески 12.62 мг. Точность измерения температуры  $\pm 0.7$   $^{\circ}\text{C}$ , изменения массы  $\pm 1 \cdot 10^{-2}$  мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева.



*Rus. 1. Сравнение теоретической (a) и экспериментальной (b) порошковых дифрактограмм комплекса **1***

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ , 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  $65^{\circ}\text{C}$ . Затем к прозрачному раствору добавляли 10 мл EtOH и оставляли кристаллизоваться при комнатной температуре ( $23^{\circ}\text{C}$ ). 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 (%): C 31.92, H 2.12. Для  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{Ba}_5\text{O}_{34}$  (1) вычислено (%): C 32.12, H 2.05.

ИК (НПВО;  $\nu, \text{cm}^{-1}$ ): 3637 сл., 3385 сл., 3110 сл., 1565 оч.с., 1480 с., 1390 оч.с., 1358 оч.с., 1222 ср., 1184 с., 1139 ср., 1076 ср., 1010 с., 929 с., 884 ср., 790 с., 752 оч.с., 599 с., 525 ср., 437 с.

**Рентгеноструктурное исследование.** РСА координационного полимера 1 проводили при 100 К на дифрактометре Bruker D8 Venture (CCD-детектор,  $\text{Mo}K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , метод  $\omega$ -scan). Для всех соединений введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [20]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по  $F_2$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов с использованием программы SHELXL [21]. Атомы водорода молекул воды локализованы из разностных синтезов Фурье, положения остальных атомов водорода вычислялись геометрически; все они уточнены в изотропном приближении с использованием модели «наездника» с  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$  and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры для соединения 1 следующие:  $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{Ba}_5\text{O}_{34}$ ,  $M = 1869.50 \text{ г/моль}$ , кристаллы бесцветные ромбические пластинки, пространственная группа  $Pbcn$ ,  $a = 17.6226(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.8852(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.2535(13) \text{ \AA}$ ,  $V = 5837.4(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2.127 \text{ г/cm}^3$ ,  $\mu = 34.23 \text{ см}^{-1}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 54^{\circ}$ , 75589 измеренных рефлексов, 6378 независимых рефлексов, 5171 рефлекс с  $I > 2.0\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0778$ , GOOF = 1.079,  $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0393$ ,  $wR_2(I > 2\sigma(I)) = 0.0755$ ,  $T_{\text{min/max}} = 0.801/0.935$ . Координаты атомов и другие параметры структуры 1 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2223689; deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы сообщали о получении взаимодействием гидроокиси бария(II) с фуранкарбоновой кислоты в водном растворе 1D-координационного полимера  $\{[\text{Ba}_3(\text{fur})_6(\text{Hfur})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  [22]. В случае замены гидроокиси бария(II) на ацетат бария в мягких условиях из водно-спиртового раствора выделен в виде монокристаллов и структурно охарактеризован 3D-координационный полимер  $[\text{Ba}_5(\text{fur})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (1).

Координационный полимер 1 кристаллизуется в ромбической пространственной группе  $Pbcn$ . Независимая часть элементарной ячейки кристалла содержит три иона бария, один из которых Ba1 находится в частной позиции на оси второго порядка, а также пять симметрически независимых фуроат-анионов и две координированные молекулы воды. Все три симметрически независимых иона бария имеют разное координационное окружение и отличаются способами координации карбоксилатных анионов. В связывании с ионами бария участвуют все три атома кислорода фуроат-анионов, что приводит к большому разнообразию хелатных и мостиковых взаимодействий с формированием в кристалле трехмерного каркаса (рис. 2).

Катион бария Ba1 координирует шесть фуроатных анионов, каждый из которых связан с металлоцентром одним атомом кислорода карбоксильной группы Ba1—O<sub>carb</sub> 2.747(3)–2.936(3) Å (среднее 2.81 Å) и атомом кислорода фуранового кольца Ba1—O<sub>fur</sub> 2.901(3)–2.926(3) Å (среднее 2.91 Å) (табл. 1). Таким образом, Ba1 находится в координационном окружении двенадцати атомов кислорода (КЧ = 12), расположенных в вершинах слабо искаженного икосаэдра. Следует отметить, что для соединений бария наиболее характерны КЧ = 8–10, тогда как соединения

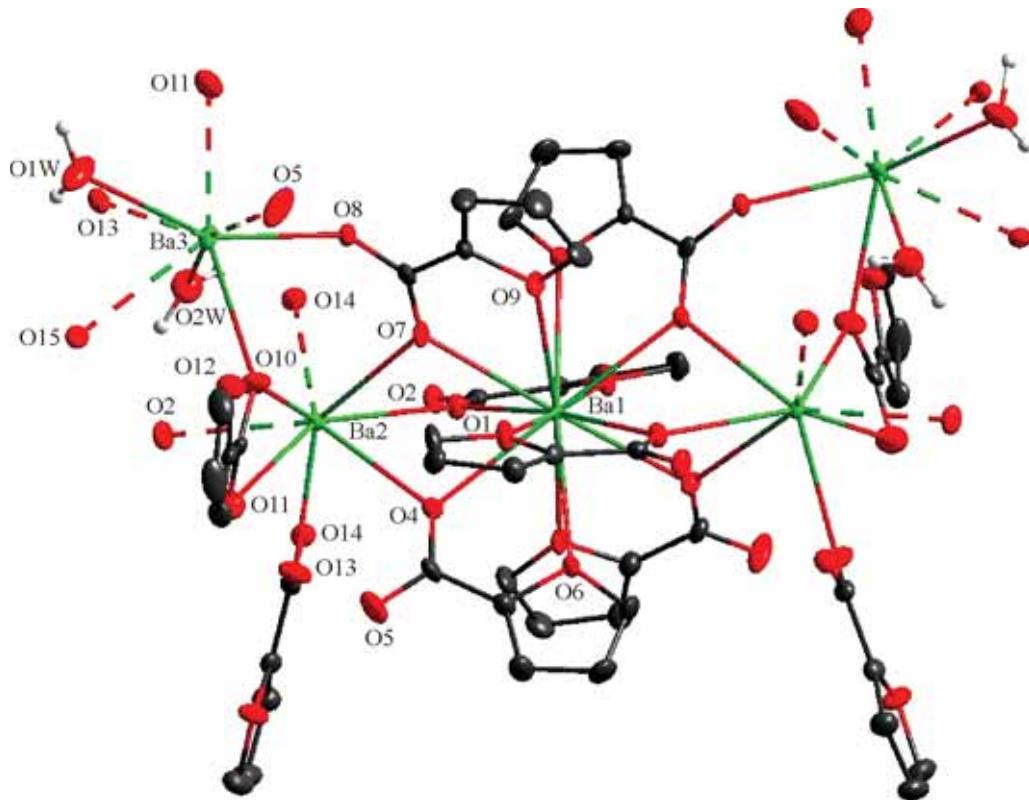


Рис. 2. Строение структурного фрагмента  $\{\text{Ba}_5(\text{fur})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4\}$  в кристалле 1. Обозначения даны только для гетероатомов симметрично независимой части элементарной ячейки. Здесь и далее атомы водорода H(C) не показаны для ясности, неводородные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 50\%$ )

Таблица 1

Основные длины связей ( $d$ ) в структуре 1

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	
Ba1—O1	2.936(3)	Ba1	Ba1—O6	2.901(3)
Ba1—O3	2.926(3)		Ba1—O7	2.747(3)
Ba1—O4	2.753(3)		Ba1—O9	2.915(3)
Ba2—O1	2.789(3)	Ba2	Ba2—O10	2.790(4)
Ba2—O2 <sup>#1</sup>	2.843(3)		Ba2—O11	3.071(4)
Ba2—O4	2.863(3)		Ba2—O13	2.726(4)
Ba2—O7	2.720(3)		Ba2—O14 <sup>#1</sup>	2.820(3)
Ba3—O5 <sup>#2</sup>	2.574(4)	Ba3	Ba3—O13 <sup>#1</sup>	2.745(3)
Ba3—O8	2.634(3)		Ba3—O15 <sup>#1</sup>	2.973(4)
Ba3—O10	2.714(4)		Ba3—O1W	2.764(7)
Ba3—O11 <sup>#2</sup>	2.700(4)		Ba3—O2W	2.812(4)

Преобразования симметрии, используемые для получения эквивалентных атомов: <sup>#1</sup>  $-x, -y+2, -z$ ; <sup>#2</sup>  $-x+1/2, y-1/2, z$ .

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-октагидробензо[*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 фуроат-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 фуроат-анионов снимает стерические ограничения при формировании шести хелатных фрагментов в координационной сфере иона бария.

Шесть атомов кислорода карбоксилатных групп, участвующих в хелатировании  $\text{Ba}^{2+}$ , также задействованы в связывании двух ионов  $\text{Ba}^{2+}$  (расстояния  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}_{\text{carb}}$  2.720(3)–2.863(3) Å, среднее 2.79 Å). Таким образом, эти шесть атомов кислорода являются симметричными мостиками между ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  с образованием линейного трехъядерного фрагмента  $\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}_{x,y,0.5-z}$ . В этом фрагменте угол  $\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}_{x,y,0.5-z}$  равен 178.0°, а расстояния  $\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}$  – 4.333 Å. Отметим, что подобный линейный трехъядерный фрагмент с икосаэдрическим окружением центрального иона бария обнаруживается и в других структурах с фуроат-анионом [18, 22, 26, 27].

Каждый из шести карбоксилатных атомов кислорода, не участвующих в хелатировании  $\text{Ba}^{2+}$ , монодентатно связан с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{Ba}^{2+}\text{—O}_{\text{carb}}$  2.574(4)–2.843(3) Å, среднее 2.68 Å). В результате каждый из шести фуроат-анионов, соединенных с  $\text{Ba}^{2+}$ , выступает как хелатномостиковый тридентатный лиганд, связывающий три иона металла (схема 1a).

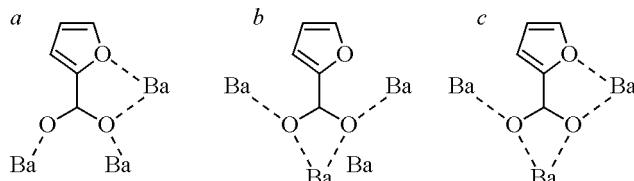


Схема 1. Способы координации фуроат-анионов с ионами  $\text{Ba}^{2+}$  в 1

Катионы  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  также соединены между собой еще двумя симметрически независимыми фуроат-анионами, координация одного из которых заметно отличается от описанной (схема 1b), а координацию второго можно рассматривать как промежуточную между этими двумя формами (схема 1c). В первом случае карбоксилатная группа хелатирует  $\text{Ba}^{2+}$  с неэквивалентными расстояниями  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}$  ( $\text{Ba}^{2+}\text{—O}10$  2.790(4) Å,  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}11$  3.071(4) Å) и одновременно эти атомы кислорода выступают мостиками при двух соседних ионах  $\text{Ba}^{2+}$  (расстояния  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}10$  2.714(4) Å,  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}11_{0.5-x,-0.5+y,z}$  2.700(4) Å). Атом кислорода фуранового кольца заметно удален от ближайшего иона бария ( $\text{Ba}^{2+}\text{—O}12$  3.448(5) Å) и, по-видимому, не участвует в координации. В этом структурном фрагменте у триметаллического остова угловое строение (угол  $\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}_{0.5-x,0.5+y,z}$  106.1°, расстояния  $\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}$  4.717 Å и  $\text{Ba}^{2+}\dots\text{Ba}^{2+}_{0.5-x,0.5+y,z}$  4.595 Å). Второй фуроат-анион хелатирует ион  $\text{Ba}^{2+}$  с образованием пятичленного хелатного цикла ( $\text{Ba}^{2+}\text{—O}13_{\text{carb}}$  2.745(3) Å,  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}15_{\text{fur}}$  2.973(4) Å) и мостиковой функцией карбоксилатных атомов кислорода, связанных еще с двумя ионами бария ( $\text{Ba}^{2+}\text{—O}13$  2.726(4) Å и  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}14_{-x,2-y,-z}$  2.820(3) Å). Однако, в отличие от фуроат-анионов, координированных по типу a (схема 1), в этом случае мостиковая карбоксилатная группа расположена существенно несимметрично относительно двух ионов бария, имеет тенденцию образования четырехчленного хелатного цикла с расстоянием  $\text{Ba}^{2+}\text{—O}14$  3.319(4) Å. И хотя это расстояние заметно превышает длины остальных координацион-

Таблица 2

## 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…O2 <sup>#1</sup>	1.02	1.93	2.928(13)	165
O2W—H2WA…O2 <sup>#2</sup>	0.87	2.12	2.883(5)	147
O2W—H2WB…O14 <sup>#2</sup>	0.87	1.99	2.763(5)	147

Преобразования симметрии, используемые для создания эквивалентных атомов: <sup>#1</sup>  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; <sup>#2</sup>  $-x, -y+2, -z$ .

онных связей Ba—O в структуре 1, важно отметить заметную асимметрию валентных углов в координационном фрагменте Ba…O—C(R)—O…Ba (углы C21—O13—Ba2 111.0(3)° и C21—O14—Ba2<sub>-x, 2-y, -z</sub> 161.0(3)°) и тот факт, что во всех фрагментах с координацией фуроат-анионов по типу *a* (схема 1) аналогичные несвязывающие расстояния Ba…O существенно больше и лежат в диапазоне 3.800—4.388 Å.

Более рыхлое и менее симметричное по сравнению с Ba1 координационное окружение катионов Ba2 и Ba3 достраивается до КЧ = 8. В координационной сфере Ba2 находятся исключительно атомы кислорода карбоксилатных групп, тогда как в координационной сфере Ba3 — атомы кислорода карбоксилатных групп и фурановых колец фуроат-анионов и двух координированных молекул воды. Координированные молекулы воды дополнительно стабилизируют полимерный каркас, образуя водородные связи с карбоксилатными атомами кислорода O2 и O14. Параметры водородных связей приведены в табл. 2.

Разнообразие способов координации фуроат-анионов приводит к нескольким способам объединения ионов бария в 3D каркасе. Помимо уже описанного линейного трехъядерного фрагмента Ba2…Ba1…Ba2<sub>-x, y, 0.5-z</sub>, формируется еще один аналогичный линейный фрагмент Ba2…Ba3…Ba2<sub>0.5-x, -0.5+y, z</sub> (угол Ba…Ba…Ba равен 178.7°, а расстояния Ba…Ba составляют

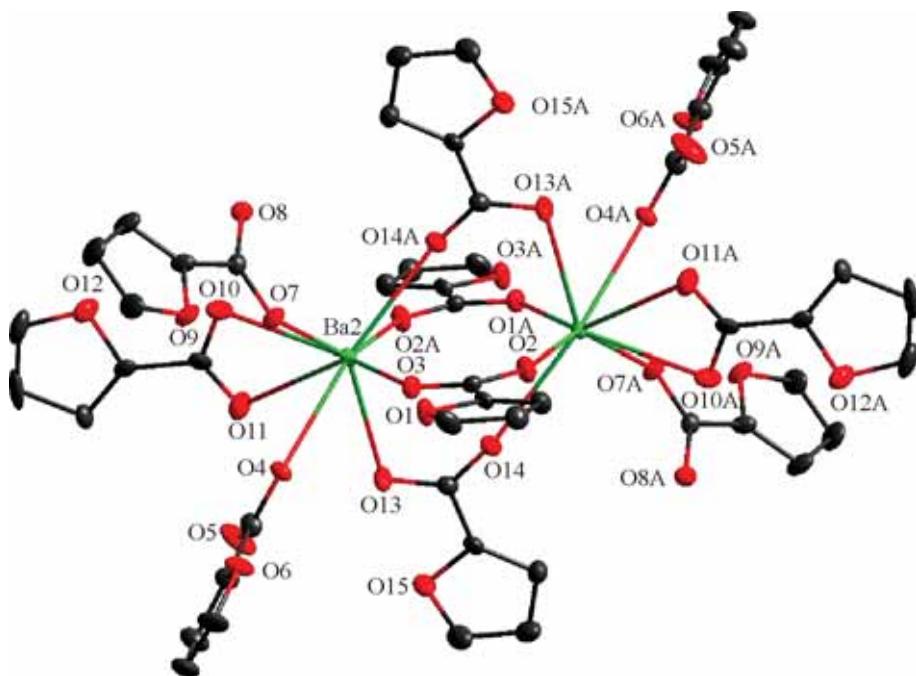


Рис. 3. Строение биядерного фрагмента по типу «китайского фонарика» в структуре 1

4.717 Å и 4.595 Å). Также можно выделить центросимметричные биядерные фрагменты по типу «китайского фонарика» (рис. 3). В данном фрагменте два иона Ba<sup>2+</sup> связаны четырьмя мостико-выми карбоксилатами с расстоянием Ba<sup>2+</sup>...Ba<sup>2+</sup><sub>x, 2-y, -z</sub> 4.481 Å.

Перечисленные трехъ- и биядерные фрагменты в кристалле объединяются в сложноустро-енную 3D структуру (рис. 4). При этом надмолекулярный уровень представляет собой сото-подобную сетку (рис. 4a), в узлах которой находятся биядерные фрагменты Ba<sup>2+</sup>...Ba<sup>2+</sup>, а связанные с ними трехъядерные линейные фрагменты расходятся примерно по тетраэдрическим нап-

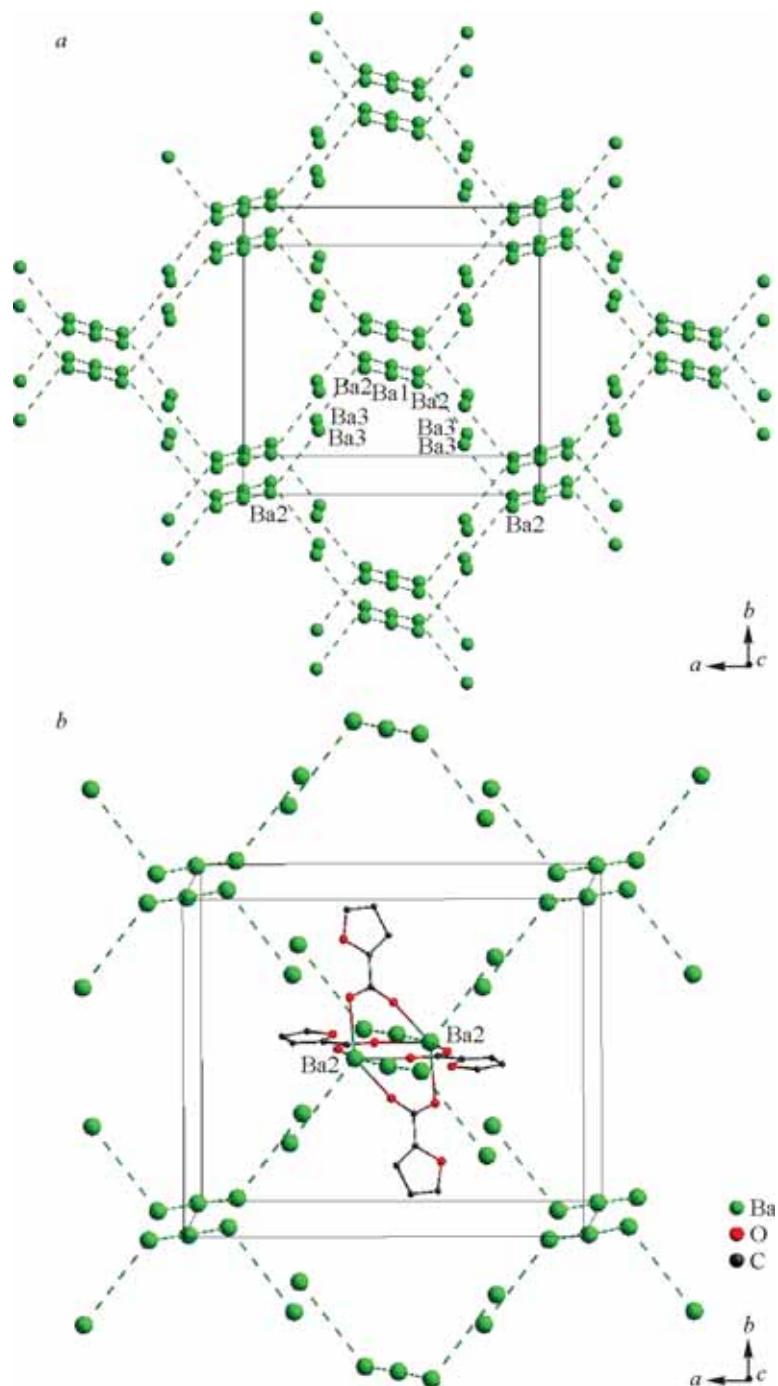


Рис. 4. Упаковка ионов бария в структуре 1 (a) и расположение фрагмента по типу «китайского фонарика» в металлическом каркасе 1 (b)

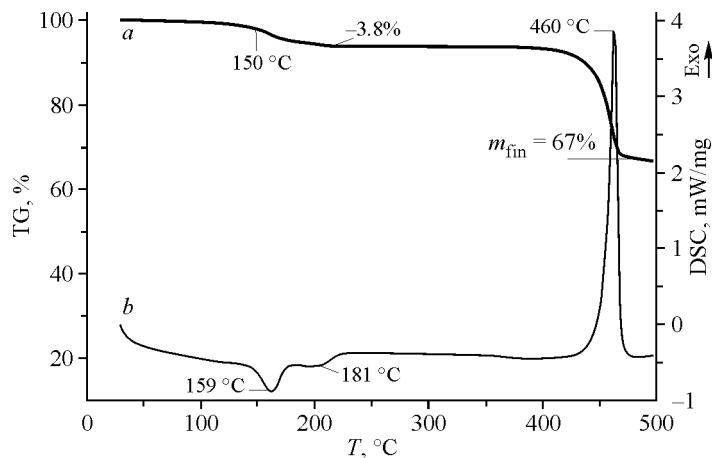


Рис. 5. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) 1

равлениям. При этом фрагменты по типу «китайского фонарика» образуются между противоположными ионами  $\text{Ba}^{2+}$  соседних слоев (рис. 4b). Координированные фуроат-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  $\{\text{Ca}(\text{fur})_2\}$  [28] и  $\{\text{Sr}(\text{fur})_2\}$  [29]. Подобие кристаллических структур в ряду  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ , которое наблюдается независимо от размера иона металла и наличия или отсутствия координированных молекул воды, свидетельствует о структурообразующем влиянии фуроат-аниона, выступающего как хелатостиковый 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  $\{[\text{Ba}_3(\text{fur})_6(\text{Hfur})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\}_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  [22], термическая деструкция которого начинается уже при 52 °C). Процесс термолиза складывается из двух основных стадий (табл. 3). Первая (150–181 °C) обусловлена элиминированием четырех координированных молекул воды (рис. 5a), что достаточно хорошо согласуется с расчетными данными ( $m_{\text{calc}}/m_{\text{found}} = 3.9/3.8\%$ ). На кривой ДСК (рис. 5b) этому процессу соответствует эндо-термический эффект с экстремумом при 159 °C. После дегидратации комплекс остается стабильным до 400 °C: длительная стабилизация массы на кривой ТГ (рис. 5a) и отсутствие тепловых эффектов на кривой ДСК (рис. 5b) свидетельствуют о чрезвычайной стабильности кристаллической структуры. Сложноустроенный супрамолекулярный уровень, представляющий сотово-

## Таблица 3

Количественные результаты процесса термолиза **1** (инертная атмосфера)

Соединение	Этап / $\Delta T$ , °C	$\Delta m$ (ТГ), %	$T_{\text{эндо/экзо}}$ , °C	$m_{\text{фин}}$ , %
<b>1</b>	1 / 150–181	3.8	$159 \pm 0.7$	
	2 / 181–460	28.3	$460 \pm 0.7$	67.2
$\{[\text{Ba}_3(\text{fur})_6(\text{Hfur})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\}_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22]	1 / 52–82	3.6	$60 \pm 0.7$ ; $68 \pm 0.7$	
	2 / 82–215		$110 \pm 0.7$ (плавл.)	
	3 / 215–496	18.9 23.4	$186 \pm 0.7$ $461 \pm 0.7$	53.1

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получен 3D координационный полимер бария(II), в котором разнонаправленные типы связывания фуроатного лиганда с катионами приводят к формированию прочного каркаса, термически стабильного до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.K.D. Dimé, H. Cattey, D. Lucas, C.H. Devillers. Electrosynthesis and X-ray crystallographic structure of  $\text{Zn}^{II}$  *meso*-triaryltriphenylphosphonium porphyrin and structural comparison with  $\text{Mg}^{II}$  *meso*-triphenylphosphonium porphine. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2018(44), 4834–4841. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801142>
2. J. Bhattacharjee, A. Harinath, A. Sarkar, T.K. Panda. Polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam to nylon-6 catalyzed by barium  $\sigma$ -borane complex under mild condition. *ChemCatChem*, **2019**, 11(15), 3366–3370. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900920>
3. S. Nandi, P. De Luna, R. Maity, D. Chakraborty, T. Daff, T. Burns, T.K. Woo, R. Vaidhyanathan. Imparting gas selective and pressure dependent porosity into a non-porous solid via coordination flexibility. *Mater. Horizons*, **2019**, 6(9), 1883–1891. <https://doi.org/10.1039/c9mh00133f>
4. B. Paluchowska, J.K. Maurin, J. Leciejewicz. Direct and outer-sphere coordination of the magnesium ions in the crystal structures of complexes with 2-furancarboxylic acid (I) and 3-furancarboxylic acid (II). *J. Chem. Crystallogr.*, **1997**, 27(3), 177–182. <https://doi.org/10.1007/bf02575986>
5. J. Yang, X. Yin, L. Wu, J. Wu, J. Zhang, M. Gozin. Alkaline and earth alkaline energetic materials based on a versatile and multifunctional 1-aminotetrazol-5-one ligand. *Inorg. Chem.*, **2018**, 57(24), 15105–15111. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02183>
6. K. Wan, J. Yu, Q. Yang, J. Xu. 5,5'-(1,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydrophthalazine-6,7-diyl)bis(oxy)diisophthalate-based coordination polymers and their TNP sensing ability. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 2019(26), 3094–3102. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900558>
7. H. Roueindeji, A. Ratsifitahina, T. Roisnel, V. Dorcet, S. Kahlal, J. Saillard, J. Carpentier, Y. Sarazin. Metal–F—C bonding in low-coordinate alkaline earth fluoroarylamides. *Chem. – Eur. J.*, **2019**, chem.201901262. <https://doi.org/10.1002/chem.201901262>
8. T. Maity, D. Saha, S. Das, S. Koner. Barium carboxylate metal–organic framework – synthesis, X-ray crystal structure, photoluminescence and catalytic study. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2012(30), 4914–4920. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200417>
9. X. Xu, F. Hu, Q. Shuai. Facile synthesis, crystal structure and bioactivity evaluation of two novel barium complexes based on 2,4,6-trichlorophenoxyacetic acid and *o*-ferrocenylcarbonyl benzoic acid. *New J. Chem.*, **2017**, 41(22), 13319–13326. <https://doi.org/10.1039/c7nj03046k>
10. W. Su, Y. Shi, X. Hao, Z. Wang, Z. Du, Q. Li, G. Yang. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of two Ba(II) compounds derived from tetrazole-carboxylate ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 490, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.037>

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), 1232–1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>
17. P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N.A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey. Flexible porous metal–organic frameworks for a controlled drug delivery. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(21), 6774–6780. <https://doi.org/10.1021/ja710973k>
18. E. Bartolomé, J. Bartolomé, S. Melnic, D. Prodius, S. Shova, A. Arauzo, J. Luzón, L. Badía-Romano, F. Luis, C. Turta. Magnetic relaxation versus 3D long-range ordering in  $\{\text{Dy}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8\}_n$  furoate polymers. *Dalton Trans.*, **2014**, 43(28), 10999–11013. <https://doi.org/10.1039/c4dt00538d>
19. P.H. Bhargao, B.R. Srinivasan. Synthesis and structural characterization of a barium coordination polymer based on a  $\mu_2$ -monoatomic bridging 4-nitrobenzoate. *J. Coord. Chem.*, **2019**, 72(15), 2599–2615. <https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1666980>
20. L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination. *J. Appl. Crystallogr.*, **2015**, 48(1), 3–10. <https://doi.org/10.1107/s1600576714022985>
21. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
22. M.E. Nikiforova, I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, O.B. Bekker, A.V. Khoroshilov, I.L. Eremenko. Coordination polymer of  $\text{Ba}^{2+}$  with 2-furoic acid anions: Synthesis, structure, and thermal properties. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 66(9), 1343–1349. <https://doi.org/10.1134/s0036023621090102>
23. R.D. Hancock, C.J. Siddons, K.A. Oscarsen, J.M. Reibenspies. The structure of the 11-coordinate barium complex of the pendant-donor macrocycle 1,4,7,10-tetrakis(carbamoylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane: an analysis of the coordination numbers of barium(II) in its complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357(3), 723–727. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.06.016>
24. C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer. Penta-, hepta- und oktaiodid-anionen in salzen mit erdalkalimetall-kronenether-kationen / penta-, hepta-, and octaiodide anions in salts with alkaline earth metal crown ether cations. *Z. Naturforsch. B*, **2010**, 65(9), 1077–1083. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0904>
25. R.E. Cramer, K.A. Mitchell, A.Y. Hirazumi, S.L. Smith. Crystal structures of  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$  and  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$  salts of 24-pyrimidinium crown 6 {5,12,19,26,33,40-hexaamino-3,10,17,24,31,38-hexamethyl [1<sub>6</sub>](1,5)pyrimidiniophane}. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, (4), 563. <https://doi.org/10.1039/dt9940000563>
26. E. Bartolomé, A. Arauzo, J. Luzón, S. Melnic, S. Shova, D. Prodius, J. Bartolomé, A. Amann, M. Nallaiyan, S. Spagna. Slow relaxation in a  $\{\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8\}_n$  polymer with  $\text{Ln} = \text{Tb(III)}$  non-Kramers ions. *Dalton Trans.*, **2019**, 48(15), 5022–5034. <https://doi.org/10.1039/c8dt05044a>
27. B. Paluchowska, J.K. Maurin, J. Leciejewicz. Variable coordination of barium in its complexes: Crystal structures of barium compounds with 2- and 3-furancarboxylic acids. *Pol. J. Chem.*, **1996**, 70(11), 1402–1410.
28. B. Paluchowska, J.K. Maurin, J. Leciejewicz. Carboxylate and furan-ring oxygen bonded to calcium in polymeric calcium furoate. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1996**, 52(2), 347–351. <https://doi.org/10.1107/s0108270195009553>
29. B. Paluchowska, J.K. Maurin, J. Leciejewicz. Hetero-ring oxygen coordination to strontium in strontium bis(2-furancarboxylate). *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1997**, 53(3), 287–289. <https://doi.org/10.1107/s0108270196011018>
30. M.A. Uvarova, I.A. Lutsenko, M.E. Nikiforova, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, A.V. Khoroshilov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. Gd(III) and Sm(III) 1D coordination polymers with 2-furoic acid: synthesis,

- 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 *Mycolicibacterium 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<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> 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. Chabira, M. Sebaa. Effect of thermal stabilizers (Ba/Cd/Zn metal salts carboxylate and dibasic lead stearate), on the photodegradation of PVC films. *Rev. Sci. Technol., Synth.*, **2012**, 24, 44.