

НИТРАТ 4,4'-ДИПИРИДИЛ МЕДИ(II) – 2D МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС

А.А. Осипов¹, С.А. Найферт¹, К. Раджакумар¹, П.В. Дороватовский²,
А.Н. Ефремов¹, Д.А. Жеребцов¹✉

¹ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
✉ zherebtcovda@susu.ru

Аннотация. Описана кристаллическая структура металл-органического каркаса – нитрата 4,4'-дипиридил меди(II) с молекулой ДМСО в координационной сфере меди, детали строения установлены методом РСА. Кристаллографические данные: брутто-формула $C_{55}H_{93}Cu_2N_{12}O_{23}S_7$, M 1641,91; моноклинная сингония, пространственная группа $P\ 1\ 21/n\ 1$; параметры ячейки: $a = 15,490(3)$, $b = 14,760(3)$, $c = 15,980(3)$; $\alpha = 90$, $\beta = 90,10(3)$, $\gamma = 90$ град; $V = 3653,5(13)\ \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{расч}} = 1,493\ \text{г/см}^3$. Бидентатным лигандом в исследуемом МОК является 4,4'-бипиридил; медь образует координационный полиэдр – октаэдр, в четырех экваториальных положениях которого находятся атомы азота бипиридиновых фрагментов, а в двух аксиальных положениях – атомы кислорода в нитрат-иона и диметилсульфоксида. Длины связей Cu–N в экваториальном положении лежат в диапазоне 2,014–2,031 Å, а длины связи Cu–O составляют 2,297 Å и 2,515 Å. Занятость экваториальных положений 4,4'-дипиридилем приводит к образованию сетчатой слоистой 2D-структуры. Отдельные слои в полученном нитрате 4,4'-дипиридил меди(II) не связаны между собой и сдвинуты относительно друг друга. Ароматические кольца 4,4'-дипиридила повернуты на угол 5,77(2) град. относительно друг друга.

Ключевые слова: металл-органические каркасы, структура, рентгеноструктурный анализ

Благодарности. Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект № 21-73-20019). Рентгеноструктурные исследования проведены на синхротронном источнике в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт».

Для цитирования: Нитрат 4,4'-дипиридил меди(II) – 2D металл-органический каркас / А.А. Осипов, С.А. Найферт, К. Раджакумар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 177–182. DOI: 10.14529/chem240220

Original article
DOI: 10.14529/chem240220

4,4'-DIPYRIDYL COPPER(II) NITRATE AS A 2D ORGANOMETALLIC FRAMEWORK

А.А. Осипов¹, С.А. Найферт¹, К. Раджакумар¹, П.В. Дороватовский²,
А.Н. Ефремов¹, Д.А. Жеребцов¹✉

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

✉ zherebtcovda@susu.ru

Abstract. The crystal structure of the organometallic framework, namely, 4,4'-dipyridylcopper(II) nitrate with the DMSO molecule in the copper coordination sphere, has been described, the structural features have been established by the X-ray method. Crystallographic data: $C_{55}H_{93}Cu_2N_{12}O_{23}S_7$, M 1641.91; monoclinic syngony, space group $P\ 1\ 21/n\ 1$; cell parameters: $a = 15.490(3)$, $b = 14.760(3)$, $c = 15.980(3)$; $\alpha = 90$, $\beta = 90.10(3)$, $\gamma = 90$ deg.; $V = 3653.5(13)\ \text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.493\ \text{g/cm}^3$. The bidentate ligand in the organometallic framework is 4,4'-bipyridyl; copper, being a complexing ion, forms a coordination octahedron, the nitrogen atoms of bipyridine fragments are in four equatorial positions,

the oxygen atoms of nitrate ion and dimethyl sulfoxide are in two axial positions. The Cu–N bond lengths in the equatorial position are in the range of 2.014–2.031 Å, and the Cu–O bond lengths are 2.297 Å and 2.515 Å. The occupation of the equatorial positions by 4,4'-dipyridyl leads to formation of a layered structure, which distinguishes the resulting compound from another MOF based on copper(II), nitrate ions and 4,4'-dipyridyl, in which all the equatorial positions are occupied by NO₃-groups. The individual layers in the obtained 4,4'-dipyridylcopper(II) nitrate are not crosslinked; they are shifted relative to neighboring layers. The pyridyl rings of 4,4'-dipyridyl are rotated at an angle of 5.77(2) degrees relative to each other.

Keywords: organometallic frameworks, structure, single crystal X-ray diffraction analysis

Acknowledgments. The work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-73-20019). X-ray diffraction studies were carried out on a synchrotron source at the Kurchatov Institute National Research Center.

For citation: Osipov A.A., Nayfert S.A., Rajakumar K., Dorovatovskiy P.V., Efremov A.N., Zherebtsov D.A., 4,4'-Dipyridylcopper(II) nitrate as a 2D organometallic framework. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(2):177–182. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240220

Введение

Металл-органические каркасы (МОК, metal-organic frameworks, MOF) – координационные полимерные материалы, которые состоят из ионов металлов и мостиковых лигандов. МОК могут образовывать одно- [1–3], дву- [4–6] или трехмерные структуры [7–10]. Металл-органические каркасы применяются в адсорбции, хранении и разделении газов, а также в газовых сенсорах. Например, МОК используются для разделения смесей органических соединений: было показано, что каркасы серии MIL перспективны для разделения смесей ксилолов, соединения серии SIFSIX [11], а также UTSA-100, NOTT-300 [12] – для разделения ацетилен и этилена. Трансформации структуры при определенных физических или химических воздействиях – это важная особенность группы так называемых «гибких» МОК, которая активно применяется для разделения веществ [13].

Важная область применения МОК – катализ. Медь-содержащий МОК, имеющий формулу [Cu₃(btc)₂(H₂O)] (btc – бензол-1,3,5-трикарбоксилат), является кислотой Льюиса [14]. Координированная вода может быть легко удалена нагреванием до 383 К, что делает кислотный центр Льюиса доступным для реагента. Примеры гетерогенного катализа на МОК: соединения Zn₃(chirbtb-1)₂ (chirbtb-1 – 1,3,5-три(4-[2-(4-изопропил-2-оксооксазолидин-3-ил)]бензоат)бензол) и Zn₃(chirbtb-2)₂ (chirbtb-2 – 1,3,5-три(4-[2-(4-бензил-2-оксооксазолидин-3-ил)]бензоат)бензол) катализируют альдольную реакцию Мукаями с хорошими выходами и умеренными значениями энантиомерного избытка [15]; соединение Cu(2-руто)₂ (2-руто – 2-гидроксипиримидинолат) проявляет каталитическую активность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения [16].

Используемый в данной работе линкер 4,4'-дипиридил (4,4'-bipy) – бидентатный лиганд, который широко используется для получения металл-органических каркасов, например, координационных полимеров {[Cu(AF)₆(4,4'-bipy)₂·8H₂O]}_n, где А – Si, Ge [17], транс-[Cu(NCS)₂(4,4'-bipy)] [18].

Экспериментальная часть

Синтез нитрата 4,4'-дипиридила меди(II) (I). В стеклянную ампулу поместили навеску ди-ацетилендибензойной кислоты (0,015 г, 0,052 ммоль), 4,4'-дипиридила (0,018 г, 0,11 ммоль), нитрата меди (II) (0,010 г, 0,054 ммоль), 1 мл диметилсульфоксида и 0,2 мл 1,4-диоксана. Ампулу запаляли и поместили в муфельную печь со следующей программой: нагрев от 25 до 100 °С со скоростью 100 °С/ч, выдержка при 100 °С 48 ч, охлаждение до 25 °С со скоростью 1 °С/ч. По окончании программы в ампуле выросло 2–3 мг мелких голубых кристаллов соединения 1, пригодных для структурных исследований.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов выполнено на канале «Белок/РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения [19, 20]. Эксперимент на монокристалле проводили на дифрактометре MarDtb с ПЗС-детектором Rayonix SX165 (λ = 0,745 Å, φ-сканирование с шагом 1,0°) в прямой геометрии с плоскостью детектора, перпендикулярной лучу, при температуре 100 К, которая поддерживалась с помощью системы Oxford Cryostream 700Plus. Данные бы-

ли проиндцированы и интегрированы программным пакетом XDS [21]. Структура была решена прямыми методами с помощью программы SHELXT [22]. Модель структуры была исследована и уточнена в программе OLEX2 [23] полноатричным методом наименьших квадратов с анизотропными тепловыми параметрами. Положения атомов водорода уточняли с использованием модели «наездника».

Таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (№ 2285923 для **1**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Кристаллографические параметры структур и данные дифракционного эксперимента приведены в таблице.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Брутто-формула	$C_{55}H_{93}Cu_2N_{12}O_{23}S_7$
Молекулярная масса	1641,91
Температура, К	100(2)
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	P 1 21/n 1
<i>a</i> , Å	15,490(3)
<i>b</i> , Å	14,760(3)
<i>c</i> , Å	15,980(3)
α , град.	90
β , град.	90,10(3)
γ , град.	90
Объем ячейки <i>V</i> , Å ³	3653,5(13)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1,493
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	1,001
<i>F</i> (000)	1722
Размер кристалла, мм	0,1×0,04×0,01
Излучение	синхротрон ($\lambda = 0,7527$)
Диапазоны индексов	$-21 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 20,$ $-21 \leq l \leq 21$
Общее количество рефлексов	26563
Независимые рефлексы	9670 [$R_{\text{int}} = 0,0707, R_{\text{sigma}} = 0,0726$]
Данные / ограничения / параметры	9670/40/489
F^2	1,110
<i>R</i> -факторы по $I \geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0990, wR_2 = 0,2217$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,1327, wR_2 = 0,2376$
Остаточная электронная плотность, э·Å ⁻³	1,178/–1,042

Обсуждение результатов

Целью работы являлось получение металл-органического каркаса на основе комплекса 4,4'-(бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(бензоата) меди (диацетилендибензоата меди) с 4,4'-бипиридилом. В составе же полученных кристаллов диацетилендибензоат-ион отсутствует. Синтезируемое вещество является двумерным координационным полимером, связанным бипиридилными мостиками в плоские сетки. Медь, являясь комплексобразователем, имеет координационное окружение в форме октаэдра, в четырех экваториальных положениях которого находятся атомы азота молекул бипиридина, а в двух аксиальных положениях – атомы кислорода нитрат-иона и диметилсульфоксида (рис. 1). Длины связей Cu–N в экваториальном положении лежат в диапазоне 2,014–2,031 Å, а длины связи Cu–O составляют 2,297 Å и 2,515 Å. Молекула диметилсульфоксида, как и один из нитрат-ионов, занимает аксиальное положение и обуславливает отсутствие координационных связей с соседним слоем (рис. 2). Второй нитрат-ион располагается во внешней координационной сфере и служит ионной составляющей связи между соседними положительно заряженными 2D-сетками.

В полостях сетки соединения (**1**) присутствует некоторое количество адсорбированной воды и диметилсульфоксида. Положение молекул воды из-за наличия значительного свободного пространства разупорядочено (см. рис. 1).

Координационную сферу меди помимо атомов азота бипиридинового фрагмента занимают нитрат-ион и растворитель – диметилсульфоксид, причем указанные лиганды чередуются местами в аксиальных положениях у соседних атомов меди. Известен нитрат 4,4'-бипиридил меди [24], однако строение данного соединения отличается от полученного нами продукта. В указанной работе катион меди также имеет октаэдрическое окружение, в котором атомы азота лиганда 4,4'-bipy занимают два аксиальных положения, а все экваториальные положения координируются атомами кислорода нитрат-ионов, причем атомы кислорода одной NO_3^- группы участвуют в координации соседних атомов меди. Ввиду этого образуются полимерные ленты с маленьким размером пор.

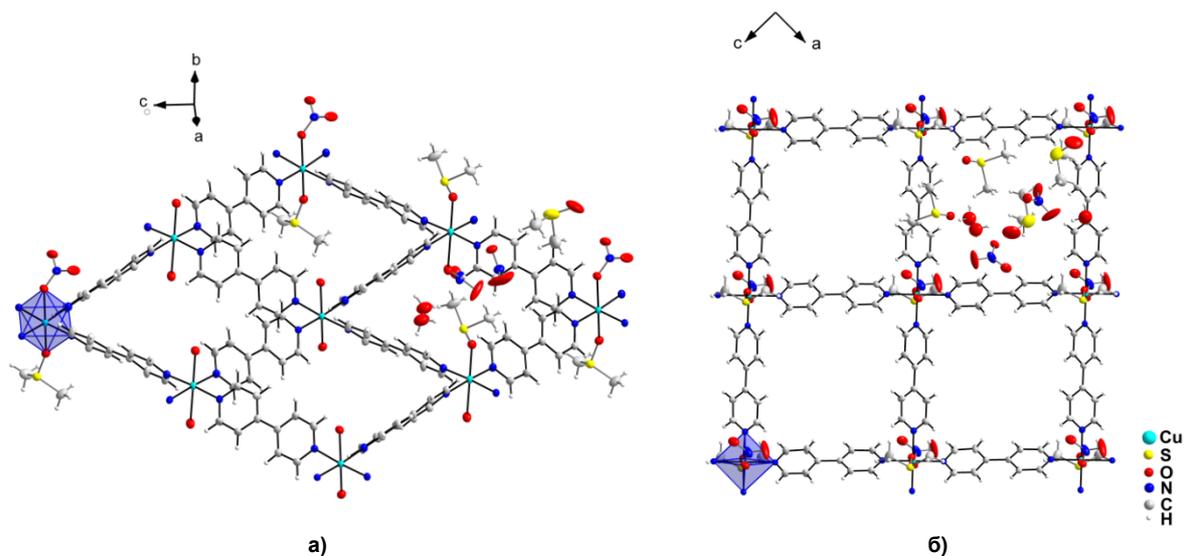


Рис. 1. Строение упаковки одного слоя соединения 1. В трех из четырех ячеек некоординированные с ионом меди частицы опущены для ясности. Для одного иона меди показан его координационный полиэдр; а, б – вид с разных ракурсов

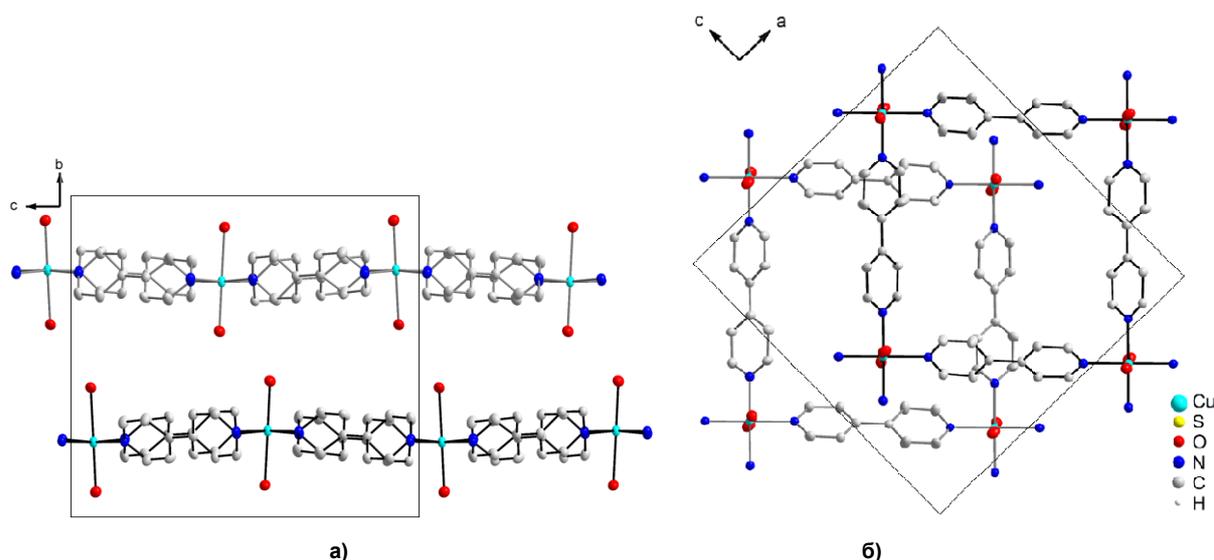


Рис. 2. Строение соединения 1: а, б – относительное расположение соседних слоев

Координация воды с ионом меди может влиять на пористость структуры МОК: например, металл-органический каркас [25] пористый и является эффективным селективным сорбентом, способным обратимо связывать $\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$; соединение $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в аксиальных положениях относительно атома меди координируется двумя молекулами воды

с образованием трехмерной пористой структуры [26, 27]. При использовании одновалентной меди [28] образуются структуры с каналами прямоугольной формы.

Заключение

Синтезирован металл-органический каркас – нитрат 4,4'-дипиридила меди(II) – сольво-термальным способом. Кристаллическая структура МОК отличается от ранее полученных соединений благодаря координации с ионом меди молекулы ДМСО и образованию слоистой 2D-структуры.

Список источников

1. Derakhshandeh P.G., Abednatanzi S., Leus K. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19, No. 12. P. 7096. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b00949.
2. Yang D., Liang Z., Tang P. et al. // Adv. Mater. 2022. V. 34, No. 10. P. 2108835. DOI: 10.1002/adma.202108835.
3. Saad A., Biswas S., Gksniatsou E. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 34, No. 15. P. 5825. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01034.
4. Khan U., Nairan A., Gao J. et al. // Small Structures. 2022. V. 4, No. 6. P. 2200109. DOI: 10.1002/ssstr.202200109.
5. Wang M., Dong R., Feng X. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 2764. DOI: 10.1039/D0CS01160F.
6. Zheng Y., Sun F., Han X. et al. // Adv. Opt. Mater. 2020. V. 8, No. 13. P. 2000110. DOI: 10.1002/adom.202000110.
7. Chen G., Gee L.B., Xu W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142, No. 51. P. 21243. DOI: 10.1021/jacs.0c09379.
8. Zou R.Q., Sakuri H., Xu Q. // Angew. Chem. 2022. V. 118, No. 48. P. 8264. DOI: 10.1002/ange.200690169.
9. Gomez-Lor B., Gutierrez-Puebla E., Iglesias M. et al. // Chem. Mater. 2005. V. 17, No. 10. P. 2568. DOI: 10.1021/cm047748r.
10. Nagarkar S.S., Unni S.M., Sharma A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 53, No. 10. P. 2638. DOI: 10.1002/anie.201309077.
11. Cui X., Chen K., Xing H. et al. // Science. 2016. V. 353, No. 6295. P. 141. DOI: 10.1126/science.aaf2458.
12. Bao Z., Chang G., Xing H. et al. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9, No. 12. P. 3612. DOI: 10.1039/C6EE01886F.
13. Shneemann A., Bon V., Schwedler I. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 6062. DOI: 10.1039/C4CS00101J.
14. Farrusseng D., Aguado S., Pinel C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48, No. 41. P. 7502. DOI: 10.1002/anie.200806063.
15. Gedrich K., Heitbaum M., Notzon A. et al. // Chem. Eur. J. 2011. V. 17, No. 7. P. 2099. DOI: 10.1002/chem.201002568.
16. Luz I., Labres i Xamena F. et al. // Catal. 2010. V. 276, No. 1. P. 134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.010>.
17. Noro S.I., Kitaura R., Kondo M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124, No. 11. P. 2568. DOI: 10.1021/ja0113192.
18. Handy J.V., Ayala G., Pike R.D. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 456. P. 64. DOI: 10.1016/j.ica.2016.11.013.
19. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7, No. 11. P. 325. DOI: 10.3390/cryst7110325.
20. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55, No. 5. P. 1900184. DOI: 10.1002/crat.201900184.
21. Kabsch W. // Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr. 2010. V. 66, No. 2. P. 125.
22. Sheldrick G.M. // SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. 2015. V. 71, No. 1. P. 3.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. App. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

24. Rubio-Martinez M., Imaz I., Domingo N. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28, No. 37. P. 8150. DOI: 10.1002/adma.201506462.

25. Mei L., Li F., Lan J. et al. // Nat. Commun. 2019. V. 10, No. 1. DOI: 10.1038/s41467-019-09504-3.

26. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52, No. 2. P. 365. DOI: 10.1134/s002247661102017x.

27. Lin X.C., Yin H., Lin Y. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2007. V. 63, No. 5. P. 1467. DOI: 10.1107/S1600536807019551.

28. Yaghi O.M., Li H. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117, No. 41. P. 10401. DOI: 10.1021/ja00146a033.

Осипов Артем Алексеевич – аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: darkforshine2015@mail.ru.

Найферт Сергей Александрович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: naifertsa@susu.ru.

Раджакумар Кантхапажам – PhD, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: kumarkraja84@gmail.com.

Дороватовский Павел Владимирович – заместитель начальника отдела синхротронных экспериментальных станций, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия. E-mail: paulgemini@mail.ru.

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremovan@susu.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: zherebtcovda@susu.ru.

Статья поступила в редакцию 27 января 2024 г.

The article was submitted 27 January 2024.