Органическая химия Organic chemistry

Научная статья УДК 546.02 DOI: 10.14529/chem250113

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ЛАНТАНА(III) И БРОМИРОВАННОЙ ТЕРФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Осипов¹, А.Н. Ефремов¹, К. Раджакумар¹, С.А. Найферт¹, П.В. Дороватовский², Д.А. Жеребцов¹, С.А. Адонин³

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия ² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

г. Москва, Россия

³ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия ²⁴ ааоsipov@susu.ru

> Аннотация. В ходе проведения сольвотермального синтеза (в растворе ДМСО/1,4-диоксан) между нитратом лантана(III) и бромированным производным терфенилдикарбоновой кислоты nBrTerPDC (1) был получен новый металл-органический координационный полимер $\{La_2(nBrTerPDC)_3DMSO_3\}$ (2). Структура соединения 2 впервые решена прямыми методами с помощью данных рентгеноструктурного анализа. Основные детали решения структуры и параметры эксперимента, проведенного на канале «Белок/PCA» Курчатовского источника синхротронного излучения ($\lambda = 0,7527$): C₃₆H₃₀Br₉LaO₉S₃, *M* 1560,88; пространственная группа – P $\overline{3}$, a = b = 26,822(4) Å, c = 8,6710(17) Å, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$, V = 5402,3(19) Å³, F (000) = 1476,0, Koэффициент поглощения $\mu = 4.399 \text{ мм}^{-1}$, размеры кристалла $0,2 \times 0,02 \times 0,02 \text{ мм}$, интервалы индексов отражений $-21 \le h \le 32, -32 \le k \le 32, -10 \le l \le 9$, всего отражений 17717, независимых отражений 6459, R_{int} 0,1072, остаточная электронная плотность 1,31/-0,62 е/Å³. В состав элементарной ячейки входят два структурно независимых катиона La³⁺. Относительно высокий фактор R₁ = 0,1942 связан с разупорядочением в расположении и степени заселенности атомов брома. Это является следствием того, что в процессе бромирования диметилового эфира терфенилдикарбоновой кислоты бром присоединяется как к центральному, так и к периферическим ароматическим кольцам кислоты, образуя множество гомологов, предположительно моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексабром производные, в том числе изомеры положения.

> *Ключевые слова*: металл-органические каркасы, структура, рентгеноструктурный анализ, терфенилдикарбоновая кислота

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: Синтез и строение металл-органического координационного полимера на основе лантана(III) и бромированной терфенилдикарбоновой кислоты / А.А. Осипов, А.Н. Ефремов, К. Раджакумар и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 142–148. DOI: 10.14529/chem250113

[©] Осипов А.А., Ефремов А.Н., Раджакумар К., Найферт С.А., Дороватовский П.В., Жеребцов Д.А., Адонин С.А., 2025.

Original article DOI: 10.14529/chem250113

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ORGANOMETALLIC COORDINATION POLYMER BASED ON LANTHANUM(III) AND BROMINATED TERPHENYL DICARBOXYLIC ACID

A.A. Osipov¹[∞], A.N. Efremov¹, K. Rajakumar¹, S.A. Nayfert¹, P.V. Dorovatovskiy², D.A. Zherebtsov¹, S.A. Adonin³

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

² National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

³ Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

[™]aaosipov@susu.ru

Abstract. A new organometallic coordination polymer {La₂(6BrTerPDC)₃DMSO₃} (2) was obtained by a solvothermal synthesis (in DMSO/1,4-dioxane solution) between lanthanum(III) nitrate and brominated terphenyl dicarboxylic acid derivative 6BrTerPDC (1). The structure of compound 2 was solved for the first time by direct methods using the X-ray diffraction analysis data. Crystallographic data: $C_{36}H_{30}Br_9LaO_9S_3$, *M*1560.88; space group P $\overline{3}$; cell parameters: a = b = 26.822(4) Å, c = 8.6710(17) Å, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$, V = 5402.3(19) Å³, *F* (000) = 1476.0, absorption coefficient $\mu = 4.399$ MM⁻¹, crystal size $0.2 \times 0.02 \times 0.02$ mm, reflection index intervals $-21 \le h \le 32$, $-32 \le k \le 32$, $-10 \le 1 \le 9$, total reflections 17717, independent reflections 6459, R_{int} 0.1072, residual electron density 1.31/-0.62 e/Å³. The unit cell consists of two structurally independent La³⁺ cations. Relatively high factor R₁ = 0.1942 is associated with disorder in the arrangement and degree of occupancy of the bromine atoms. This is a consequence of the fact that in the process of bromination of dimethyl ester of terphenyl dicarboxylic acid, bromine is attached both to the central and peripheral aromatic rings of the acid, forming many homologs, presumably mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, and hexabromo derivatives, including position isomers.

Keywords: organometallic frameworks, structure, X-ray diffraction analysis, terphenyl dicarboxylic acid

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 National Research Center "Kurchatov Institute".

For citation: Osipov A.A., Efremov A.N., Rajakumar K., Nayfert S.A., Dorovatovskiy P.V., Zherebtsov D.A., Adonin S.A. Synthesis and structure of organometallic coordination polymer based on lanthanum(III) and brominated terphenyl dicarboxylic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(1):142–148. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250113

Введение

В настоящее время исследователи активно ищут возможности получения веществ с развитой поверхностью, таких как металлоорганические координационные полимеры (МОКП), также известные как металл-органические каркасы (МОК) или metal-organic frameworks (МОF). МОК [1] представляют собой ионные соединения, состоящие из катионов металлов и органических лигандов (обычно анионов ди- и поликарбоновых кислот, либо азотсодержащих линкеров), которые связывают структуру в одно-, дву- или трехмерную сеть [2–7]. Согласно литературным данным, металл-органические координационные полимеры могут быть использованы в качестве катализаторов гетерогенных реакций [8, 9], датчиков [10, 11], сорбентов [12, 13].

Наиболее часто в качестве линкеров используются линейные жесткие лиганды, включающие фениленовые ароматические фрагменты (терефталаты [14–16], дифенилдикарбоксилаты [17, 18]). Линкеры на основе терфенильной группы начали широко использоваться учеными с 2010-х годов, причем дентатность этих линкеров может варьироваться: *п*-терфенил-2,2",2",5,4",4"-гексакарбоксилат [19], терфенил-4,2",5",4'-тетракарбоксилат [20], терфенил-2,2',4,4'-тетракарбоксилат [21].

Ранее нами были синтезированы и исследованы структуры производных [1¹,2¹:2⁴,3¹терфенил]-1⁴,3⁴-дикарбоновой кислоты (терфенилдикарбоновой кислоты) [22], 4,4'-(бута-1,3диин-1,4-дил)дибензойной кислоты (диацетилендибензойной кислоты) [23], а также МОК на основе нитрата меди и 4,4'-бипиридила [24]. В настоящей работе нами было выбрано бромированное производное терфенилдикарбоновой кислоты (6BrTerPDC) в качестве бидентатного лиганда.

Экспериментальная часть

Синтез диметил-[1¹,2¹:2⁴,3¹-терфенил]-1⁴,3⁴-дикарбоксилата (диметилового эфира терфенилдикарбоновой кислоты) описан в работе [22].

Синтез п-бром-[1,1':4',1''-терфенил]-4,4''-дикарбоновой кислоты (1). Эфир [1,1':4',1''терфенил]-4,4''-дикарбоновой кислоты (2,89 ммоль, 1,0 г) был растворен в 20 мл серной кислоты, а затем к этому раствору был медленно добавлен N-бромсукцинимид (19 ммоль, 3,39 г). Полученный раствор нагревали при 60 °C в течение 4 ч, затем остудили до комнатной температуры и вылили в ледяную воду; наблюдали образование белого осадка. Осадок отфильтровали и промыли водой. Выход составил 89 %. Далее была проведена реакция щелочного гидролиза: гидроксид калия (9,6 ммоль, 0,56 г), а также продукт бромирования (1,0 г, 1,2 ммоль) растворили в МеОН/ТНF (50 мл, 1:1) и перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. После завершения реакции основную часть растворителя упарили с помощью роторного испарителя, а продукт экстрагировали водой. рН раствора довели до 1 с помощью концентрированной HCl; получили белый осадок. Продукт отфильтровали, промыли водой. Выход составил 76 %.

Синтез {La₂(6BrTerPDC)₃DMSO₃} (2). В ампулу были помещены 0,007 г вещества 1, 0,003 г La(NO₃)₃·6H₂O, 0,001 г 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана, добавлено 0,6 мл ДМСО и 0,6 мл 1,4диоксана. Ампула запаивалась и нагревалась в муфельном шкафу по программе: нагрев до 120 °С за 1 ч, выдержка 3 ч при 120 °С, охлаждение со скоростью 1 °С/ч до комнатной температуры. По истечению времени синтеза наблюдали образование небольшого количества белого осадка и бесцветных кристаллов. Выход составил 10 %.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов выполнено на канале «Белок/РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения [25, 26]. Эксперимент на монокристалле проводили на дифрактометре Mardtb с ПЗС-детектором Rayonix SX165 ($\lambda = 0,745$ Å, φ -сканирование с шагом 1,0°) в прямой геометрии с плоскостью детектора, перпендикулярной лучу, при температуре 100 K, которая поддерживалась с помощью системы Oxford Cryostream 700Plus. Данные были проиндицированы и интегрированы программным пакетом XDS [27]. Структура была решена прямыми методами с помощью программы SHELXT [28]. Модель структуры была исследована и уточнена в программе OLEX2 [29] полноматричным 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 (№ 2355580 для 2; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Кристаллографические параметры структур и данные дифракционного эксперимента приведены в таблице.

Брутто-формула	$C_{36}H_{30}Br_9LaO_9S_3$
Молекулярная масса	1560.88
Температура, К	100(2)
Сингония	тригональная
Пр. гр.	P 3
<i>a</i> , Å	26.822(4)
b, Å	26.822(4)
<i>c</i> , Å	8.6710(17)
α, град.	90
β, град.	90
ү, град.	120
Объем ячейки V , Å ³	5402.3(19)
Ζ	2

		Таблица
Кристаллографические данные.	параметры эксперимента и уточнения стру	иктуры соединения 2

$ρ_{pacy}$, $Γ/cm^3$	0,960
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	4,399
F(000)	1476,0
Размер кристалла, мм	0,2 imes 0,02 imes 0,02
Излучение	синхротрон (λ = 0,7527)
Диапазоны индексов	$-21 \le h \le 32, -32 \le k \le 32, -10 \le l \le 9$
Общее количество рефлексов	17717
Независимые рефлексы	6459 [$R_{int} = 0,1072, R_{sigma} = 0,1101$]
Данные / ограничения / параметры	6459/355/256
F^2	1,505
R-факторы по I $\geq 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,1942, wR_2 = 0,4787$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,3184, wR_2 = 0,5416$
Остаточная электронная плотность, э Å ⁻³	1,31/-0,62

Окончание таблицы

Обсуждение результатов

Способ получения соединений 1 и 2 показан на схеме 1. Было предположено, что при использовании диметилового эфира терфенилдикарбоновой кислоты и Br_2 в соотношении 1 : 6 реакция бромирования пойдет в равной степени по всем ароматическим кольцам. Поскольку для 1 не удалось вырастить монокристалл, выводы о его строении сделаны из результатов рентгеноструктурного анализа соединения 2. Анион бромированной терфенилдикарбоновой кислоты имеет в сумме около шести атомов брома в трех ароматических кольцах, что согласуется с соотношением кислота – бром при проведении реакции бромирования. Однако атомы брома имеют разупорядоченные положения в лиганде в составе МОКП, что может объясняться разной вероятностной ориентацией ароматических ядер терфенилдикарбоксилат-аниона, а также возможным образованием смеси изомеров положения при проведении бромирования. Вместе все это наряду с малым размером кристалла и его качеством приводит к высоким остаточным R-факторам решенной структуры. Определенный вклад вносят и разупорядоченные положения атомов серы и кислорода. Кроме того, в структуре МОКП не удалось локализовать молекулы растворителя в каналах, что также является причиной высоких R-факторов.



Схема 1. Реакции получения соединений 1 и 2

Соединение 2 кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{3}$ (см. таблицу). Как показано на рис. 1а, координационная сфера лантана состоит из шести атомов кислорода от трех карбоксильных групп и трех атомов кислорода от трех молекул ДМСО. В структуре соединения 2 присутствует только один тип атомов лантана, для которого на рис. 1 дано два варианта отображения – в виде координационного полиэдра и в виде окружения из атомов кислорода. Координационное число (КЧ) лантана равно девяти. КЧ, равные восьми, девяти и десяти являются наиболее частыми случаями в комплексных солях и МОКП лантана [30–32]. Диапазон длин связей La–O составляет 2,28(3) –2,53(4) Å.

Из рис. 1а видно, что ввиду стерического фактора среднее бензольное кольцо повернуто относительно соседних на угол 93,9(1) °. В этом кольце все шесть атомов углерода распределены поровну между двумя расщепленными позициями. Четыре атома брома, связанные с этим кольцом, также имеют расщепленные по ½ позиции.

Соединение 2 имеет слоистый мотив упаковки. Каждый слой имеет гофрированное строение, которое удобно представить, заменив линкерные анионы связями La–La и опустив молекулы ДМСО для ясности (рис. 1б). Данный структурный мотив характерен для металлического висмута.

Вид на структуру вдоль оси *с* позволяет визуализировать гексагональный мотив открытых каналов, имеющих диаметр 17,6 Å (рис. 1в). Отметим, что поверхность каналов в основном состоит из атомов брома, что изменяет адсорбционные свойства таких каналов и делает данный МОКП перспективным для применения в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров.



Рис. 1. Строение {La₂(6BrTerPDC)₃DMSO₃} (2): а – координационное окружение лантана и строение линкера, б – упаковка двумерных сеток в слои, линкер заменен прямой линией La-La, в – строение каналов

Заключение

Впервые синтезирован сольвотермальным способом и описана структура металлорганического координационного полимера на основе лантана(III) и бромированной терфенилдикарбоновой кислоты. Полученный МОКП имеет пористое строение с большим диаметром пор, поверхность которых в основном состоит из атомов брома, что может положительно влиять на его сорбционные свойства.

Список источников

1. Zhou H., Kitagawa S. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5415. DOI: 10.1039/C4CS90059F.

2. *Khan U., Nairan A., Gao J. et al.* // Small Structures. 2022. V. 4, No. 6. 2200109. DOI: 10.1002/sstr.202200109.

3. *Zheng Y., Sun F., Han X. et al.* // Advanced Optical Materials. 2020. V. 8, No. 13. 2000110. DOI: 10.1002/adom.202000110.

4. Zhao M., Wang Y., Ma Q. et al. // Advanced Materials. 2015. V. 27, No. 45 P. 7372. DOI: 10.1002/adma.201503648.

5. Saad A., Biswas S., Gkaniatsou E. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 33, No. 15. P. 5825. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c01034.

6. Zhang L., Ma J., Yang J. et al. // Cryst. Growth Des. 2009. V. 9, No. 11. P. 4660. DOI: 10.1021/cg900460k.

7. He H., Collins D., Dai F. et al. // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10, No. 2. P. 895. DOI: 10.1021/cg901227h.

8. Jiao L., Wang Y., Jiang H. et al. // Advanced Materials. 2017. V. 30, No. 37. 1703663. DOI: 10.1002/adma.201703663.

9. Lee J., Farha O., Roberts J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1450. DOI: 10.1039/B807080F.

10. Kreno L., Leong K., Farha O. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112, No. 2. P. 1105. DOI: 10.1021/cr200324t.

11. *Kumar P., Deep A., Kim K.* // TrAC, Trends Anal. Chem. 2015. V. 73. P. 39. DOI: 10.1016/j.trac.2015.04.009.

12. Han X., Yang S., Schröder M. // Nat. Rev. Chem. 2019. V. 3. P. 108. DOI: 10.1038/s41570-019-0073-7.

13. Bazargan M., Ghaemi F., Amiri A. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. 214107. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.214107.

14. Zaguzin A.S., Bondarenko M.A., Abramov P.A. et al. // Inorganics. 2022. V. 10, No. 12. 262. DOI: 10.3390/inorganics10120262.

15. *Загузин А.С., Махмуди Г., Зубков Ф.И. и др.* // Координационная химия. 2023. Т. 49, № 7. С. 406. DOI: 10.31857/S0132344X23700251.

16. Zaguzin A.S., Sukhikh T., Sokolov M.N. et al. // Inorganics. 2023. V. 11, No. 5. 192. DOI: 10.3390/inorganics11050192.

17. Fan T., Li J., Qu X. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 9443. DOI: 10.1039/C5CE01772F.

18. *Gurtovyi R.I., Tsymbal L.V., Shova S. et al.* // Theor. Exp. Chem. 2016. V. 54, P. 44. DOI: 10.1007/s11237-016-9449-7.

19. Zhao L., Zhao C., Guo H. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 450. P. 12. DOI: 10.1016/j.ica.2016.05.002.

20. *Ren H., Zhang X. //* Inorg. Chem. 2018. V. 57, No. 12. P. 6787. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00945.

21. Xia W., Zhao J., Wang Y. et al. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2014. V. 640, No. 14. P. 2975. DOI: 10.1002/zaac.201400419.

22. Osipov A.A., Nayfert S.A., Sobalev S.A. et al. // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. V. B80. P. 117. DOI: 10.1107/S2052520624001318.

23. *Naifert S.A., Osipov A.A., Efremov A.N. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. V. B80. P. 42. DOI: 10.1107/S205252062301017X.

24. Osipov A.A., Nayfert S.A., Rajakumar K. et al. // Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem. 2024. V. 16, No. 2. P. 168. DOI: 10.14529/chem240219.

25. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al. // Crystals. 2017. V. 7, No. 11. P. 325. DOI: 10.3390/cryst7110325.

26. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55, No. 5. P. 1900184. DOI: 10.1002/crat.201900184.

27. Kabsch W. // (2010). Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr. 2010. V. 66, No. 2. P. 125.

28. *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.

29. Dolomanov O.V.; Bourhis L.J.; Gildea R.J. et al. // J. App. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

30. Виноградов А.А., Лысенко К.А., Ананьев И.В. и др. // Координационная химия. 2020. Т. 46, № 5. С. 270. DOI: 10.31857/S0132344X20050096.

31. Wu M., Zhang H., Ge C. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2022. V. 264. 120276. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120276.

32. *Plessius R., Kromhout R., Ramos A. et al.* // Chemistry – A European Journal. 2014. V. 20, No. 26. P. 7922. DOI: 10.1002/chem.201403241.

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

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

Найферт Сергей Александрович – кандидат химических наук, младший научный сотрудник научно-образовательного центра «Цифровая индустрия», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: naifertsa@susu.ru.

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

Адонин Сергей Александрович – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия. E-mail: adonin@ niic.nsc.ru.

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2024 г. The article was submitted 21 September 2024.