

УДК 546.562;539.26

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2D-РАЗМЕРНОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА {[Cu(dps)₂(DMSO)₂](ClO₄)₂}_n НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИПИРИДИЛСУЛЬФИДА

© 2019 г. А. Н. Морозов^{a,*}, Л. Д. Попов^a, В. В. Ткачев^b, Е. А. Распопова^a,
В. А. Четверикова^a, С. Н. Любченко^a, Г. В. Шилов^b

^a Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, Ростов-на-Дону, 344090 Россия
*e-mail: anmorozov@srfedu.ru

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

Поступило в Редакцию 31 мая 2018 г.
После доработки 31 мая 2018 г.
Принято к печати 14 июня 2018 г.

Синтезирован новый координационный полимер {[Cu(dps)₂(DMSO)₂](ClO₄)₂}_n на основе 4,4'-дипиридилсульфида. Строение полученного комплекса изучено методом РСА.

Ключевые слова: координационный полимер, 2D-структура, 4,4'-дипиридилсульфид

DOI: 10.1134/S0044460X19010153

Производные 4,4'-бипиридила и дикарбонильных соединений являются би- и полидентатными лигандными системами, которые в последнее время активно используются в качестве линкеров для синтеза одно-, двух- и трехмерных металлоорганических координационных полимеров [1–8]. Интерес к получению таких соединений вызван созданием на их основе материалов с практически полезными свойствами в широком спектре областей [9–11]. Известны металлоорганические координационные полимеры, используемые для хранения, транспортировки и разделения газов [12, 13], для синтеза материалов с нелинейно-оптическими характеристиками [9], обладающие каталитическими [1, 5, 14, 15], фото- и магнетохимическими свойствами [4, 16–18]. Однако синтез металлоорганических координационных полимеров с заранее заданной структурой, размерами и формой пор в настоящее время вызывает определенные сложности, так как на их строение влияет множество факторов (природа лиганда и соли металла, полярность растворителя и т. п.), изучение которых представляется важным для современной координационной химии [19, 20]. Одним из перспективных лигандов для получения металлоорганических координационных полимеров

является 4,4'-бипиридилсульфид [21–27]. На его основе получены полимерные комплексные соединения, проявляющие люминесцентные и магнитные свойства [25–27]. Особое внимание уделено исследованию влияния неорганического солиганда на пространственное строение координа-

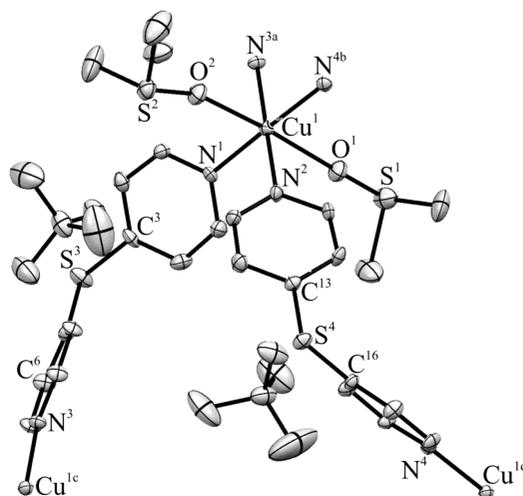


Рис. 1. Асимметричная ячейка молекулы соединения **1** (атомы водорода не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний соответствуют 50%). Преобразования симметрии: (a) $-1/2 + x, 1/2 - y, z$; (b) $-1/2 + x, 3/2 - y, z$; (c) $1/2 + x, 1/2 - y, z$; (d) $1/2 + x, 3/2 - y, z$.

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения для соединения **1**

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{24}H_{27}Cl_2CuN_4O_{10}S_4$
M	794.19
Размер кристалла, мм	0.41×0.38×0.36
Температура, К	150.0(1)
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	$Pna2(1)$
a , Å	17.3020(4)
b , Å	11.0289(3)
c , Å	17.2174(4)
V , Å ³	3285.46(14)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.606
μ , мм ⁻¹	1.140
$F(000)$	1624
Интервал сканирования по θ , град	3.22–28.99
Число измеренных отражений	10482
Число независимых отражений	5910
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4581
Интервалы индексов отражений	$-21 \leq h \leq 23$, $-8 \leq k \leq 15$, $-11 \leq l \leq 23$
Количество уточняемых параметров	416
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0569
wR_2 (все отражения)	0.1190
GOOF (все отражения)	1.031
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, e/Å ³	0.863/–0.666

ционного полимера, а также размер и форму его пор [22–24]. Показано, что в зависимости от природы аниона (SO_4^{2-} , Cl^- , SCN^- , PF_6^-) возможно образование как 2D-, так и 3D-структур [22, 23].

С целью продолжения исследования факторов, определяющих пространственное строение металлоорганических координационных полимеров, нами был получен комплекс **1** на основе 4,4'-бипиридилсульфида и перхлората меди(II) состава $\{[Cu(dps)_2(DMSO)_2](ClO_4)_2\}_n$. Строение комплекса

было доказано методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1).

Строение асимметричной ячейки соединения **1** приведено на рис. 1 (атомы водорода не показаны). Она содержит ион меди(II), две независимые молекулы 4,4'-бипиридилсульфида, две координированные молекулы ДМСО и два перхлорат-аниона. В молекуле ион меди(II) имеет псевдооктаэдрическое координационное окружение, образованное в экваториальной плоскости

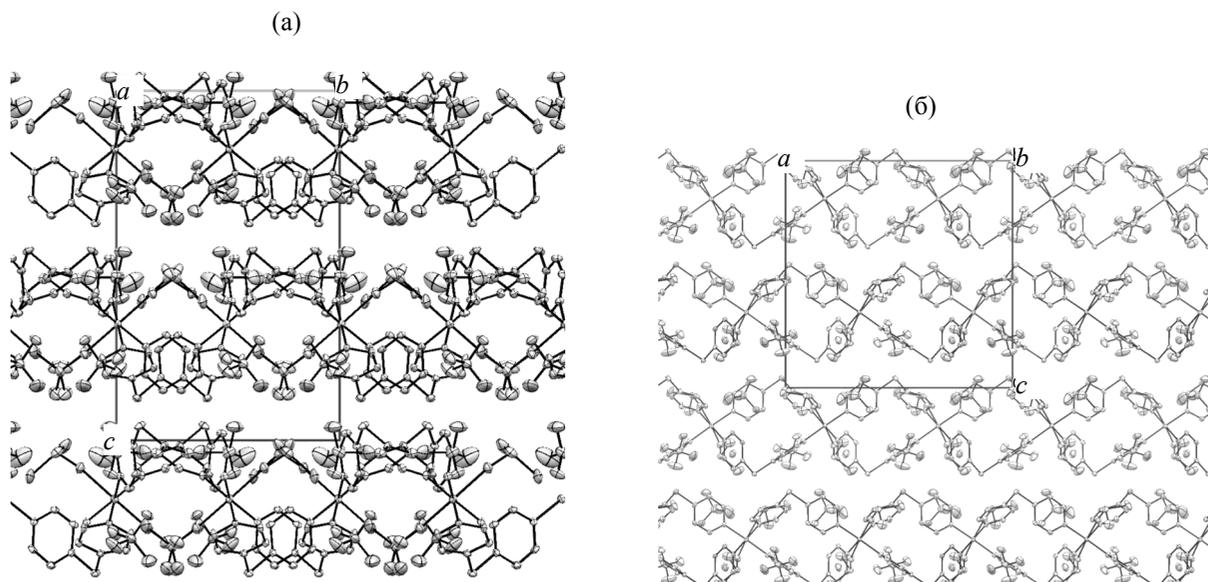


Рис. 2. Проекция кристаллической упаковки соединения 1 вдоль кристаллографической оси *a* (а, горизонтально ориентирована ось *b*) и *b* (б, горизонтально ориентирована ось *a*).

четырьмя атомами азота N^1 , N^2 , N^{3a} , N^{4b} [преобразования симметрии: (а) $-1/2 + x, 1/2 - y, z$; (б) $-1/2 + x, 3/2 - y, z$] различных *dps*-лигандов и двумя атомами кислорода O^1 и O^2 координированных молекул растворителя (ДМСО) в аксиальных положениях. Межатомные расстояния Cu–N лежат в интервале 2.024(5)–2.037(5) Å, расстояния Cu–O значительно удлинены [2.300(5) и 2.445(5) Å для Cu¹–O² и Cu¹–O¹ соответственно] (табл. 2). Одна из молекул ДМСО разупорядочена по двум положениям с приблизительно заселенностью 60:40. Атом меди практически не отклоняется от экваториальной плоскости, расстояние атома меди от среднеквадратичной плоскости, образованной атомами N^1 , N^2 , N^{3a} , N^{4b} составляет 0.004(1) Å. Плоскости пиридинных колец, включающих атомы азота N^1 и N^2 , в координационной сфере развернуты на угол 60.2(3)° относительно друг друга и на 43.3(2)° (кольцо с атомом N^1) и 51.2(2)° (кольцо с атомом N^2) относительно среднеквадратичной экваториальной плоскости координационного полиэдра. Плоскости пиридинных фрагментов в *dbs*-лигандах также развернуты относительно друг друга на 67.7(3)° (лиганд с атомами N^1 и N^3) и 62.9(3)° (лиганд с атомами N^2 и N^4). Таким образом, каждый ион меди соединен с четырьмя различными соседними ионами Cu(II) через мостиковые лиганды 4,4'-бипиридилсульфида, образуя слоистую полимерную структуру (рис. 2), слои которой параллельны кристаллографической плоскости *aOb*. Соседние слои не являются эквивалентными,

их ориентация повторяется через слой. Ионы меди каждого из слоев располагаются в одной плоскости, образуя близкую к гексагональной упаковку, геометрическим мотивом которой служит разносторонний треугольник (рис. 3).

Структурным мотивом слоев являются циклические тетраядерные фрагменты дельтоидной формы, в которых металлоцентры по ребрам соединены молекулами 4,4'-бипиридилсульфида таким образом, что мостик с концевыми атомами азота N^2 и N^4 (N^2 –*dbs*– N^4) определяет расстояние

Таблица 2. Избранные межатомные расстояния и валентные углы в координационных полиэдрах атомов меди в молекуле соединения

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cu ¹ –O ¹	2.300(5)	S ¹ –O ¹	1.495(5)
Cu ¹ –O ²	2.445(5)	S ² –O ²	1.494(5)
Cu ¹ –N ¹	2.036(5)	S ³ –C ³	1.775(6)
Cu ¹ –N ²	2.038(5)	S ³ –C ⁶	1.759(6)
Cu ¹ –N ^{3a}	2.030(4)	S ⁴ –C ¹³	1.777(6)
Cu ¹ –N ^{4b}	2.025(5)	S ⁴ –C ¹⁶	1.780(6)
Угол	α, град	Угол	α, град
O ¹ Cu ¹ O ²	176.67(13)	Cu ¹ O ¹ S ¹	171.9(3)
N ¹ Cu ¹ N ^{4b}	178.40(2)	Cu ¹ O ² S ²	162.6(2)
N ² Cu ¹ N ^{3a}	178.3(2)	C ³ S ³ C ⁶	102.0(3)
N ¹ Cu ¹ N ²	90.69(19)	C ¹³ S ⁴ C ¹⁶	101.2(3)
N ¹ Cu ¹ N ^{3a}	90.62(19)		

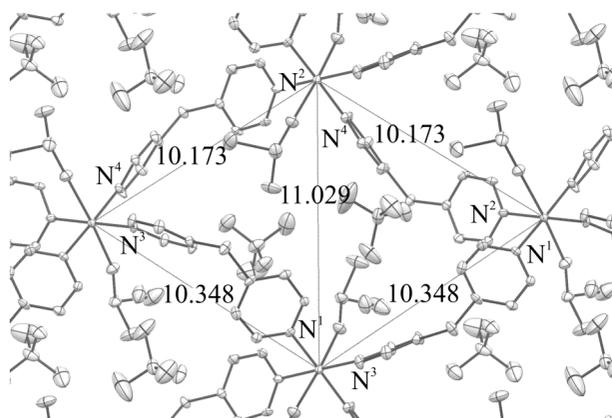


Рис. 3. Структурный мотив слоистой структуры соединения 1.

между ионами меди 10.1725(9) Å, мостик N¹-dbs-N³ – 10.3475(9) Å, расстояние между несвязанными мостиковыми лигандами ионами Cu составляет 11.0289(11) Å. Соседние тетраэдерные циклы аннелированы между собой по ребрам дельтоидов, образуя бесконечную 2D-структуру. Два перхлорат-аниона расположены в пустотах сетки полимера.

Таким образом, использование мостикового лиганда – 4,4'-дипиридилсульфида – позволило получить 2D-координационный полимер меди(II) с послойным характером пространственного упорядочения металлоцентров в кристалле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе PerkinElmer 240С в лаборатории микроанализа Южного федерального университета. ИК спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR в области 400–4000 см⁻¹; образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

РСА комплекса 1 выполнен при 150.0(1) К в автодифрактометре Xcalibur Eos (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F²_{hkl}. Расшифровку и уточнение структур проводили по программе SHELXTL [28]. Характеристики эксперимента и кристаллографические данные (избранные межатомные расстояния и валентные углы), приведены в табл. 1 и 2. Описание эксперимента, координаты атомов и температурные факторы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1831270).

Для синтеза соединения использовали коммерчески доступные 4,4'-бипиридилсульфид (Aldrich) и перхлорат меди(II) (Aldrich).

Синтез комплекса 1. К теплому раствору 0.1 г (0.5 ммоль) перхлората меди(II) в 5 мл метанола добавляли горячий раствор 0.1 г (0.5 ммоль) 4,4'-бипиридилсульфида в 10 мл метанола. Реакционную смесь кипятили в течение 4 ч. Осадок отфильтровывали горячим, промывали метанолом и перекристаллизовывали из ДМСО. Выход 51%, темно-синие кристаллы, т. пл. > 250°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1623, 1594, 1571, 1532 (C=N, C=C), 1215, 1135 (SO), 1110 (ClO₄). Найдено, %: С 36.4; Н 3.1; N 7.3. C₂₄H₂₇Cl₂CuN₄O₁₀S₄. Вычислено, %: С 36.27; Н 3.4; N 7.05.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujita M., Kwon Y.J., Washizu S., Ogura K. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 1151. doi 10.3390/polym3031458
2. Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S. // Angew. Chem. Int. Ed. 1997. Vol. 36. N 16. P. 1725. doi 10.1002/anie.199717251
3. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. Vol. 43. N 18. P. 2334. doi 10.1002/anie.200300610
4. Pan L., Liu H., Lei X., Haung X., Olson D., Turro N., Li J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42. N 5. P. 542. doi 10.1002/anie.200390156
5. Ohmori O., Fujita M. // Chem. Commun. 2004. P. 1586. doi 10.1039/B406114B
6. Tong M.L., Chen H.J., Chen X.M. // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39. N 10. P. 2235. doi 10.1021/ic991312+
7. Leiniger S., Olenyuk B., Stang P. J. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. N 3. P. 853. doi 10.1021/cr9601324
8. Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербачев И.Н., Туполова Ю.П., Лукков В.А., Коган В.А. // Усп. хим. 2009. Т. 78. С. 697; Popov L.D., Morozov A.N., Shcherbakov I.N., Tupolova Y.P., Lukov V.A., Kogan V.A. // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78. N 7. P. 643. doi 10.1070/RC2009v078n07ABEH003890
9. Metal-Organic Frameworks: Design and Application / L.R. MacGillivray. Hoboken, NJ: Wiley, 2010.
10. Qiu S., Xue M., Zhu G. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 6116. doi 10.1039/C4CS00159A
11. Czaja A.U., Trukhan N., Müller U. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. N 5. P. 1284. doi 10.1039/B804680H

12. Murray L.J., Dincă M., Long J.R. // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. N 5. P. 1294. doi 10.1039/B802256A
13. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Snurr R.Q., O'Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M. // Science. 2010. Vol. 329. N 5990. P. 424. doi 10.1126/science.1192160
14. Seo J.S., Whang D., Lee H., Jun S.I., Oh J., Jeon Y.J., Kim K. // Nature. 2000. Vol. 404. P. 982. doi 10.1038/35010088
15. Henschel A., Gedrich K., Kraehnert R., Kaskel S. // Chem. Commun. 2008. P. 4192. doi 10.1039/B718371B
16. Grancha T., Ferrando-Sorai T., Castellano M., Julve M., Pasán J., Armentano D., Lescouëzec R., Journaux Y., Ferrando-Soria J., Ruiz-García R., Cano J., Julve M., Lloret F., Cangussu D., Pereira C.L.M., Stumpf H.O., Pasán J., Ruiz-Pérez C. // Coord. Chem. Rev. 2010. Vol. 254. N 19–20. P. 2281. doi 10.1016/j.ccr.2010.03.003
17. Liu W., Fang Y., Wei G.Z., Teat S.J., Xiong K., Hu Z., Lustig W.P., Li J. // J. Am. Chem. Soc. 2015. Vol. 137. N 29. P. 9400. doi 10.1021/jacs.5b04840
18. Kiskin M.A., Zorina-Tikhonova E.N., Kolotilov S.V., Goloveshkin A.S., Romanenko G.V., Efimov N.N., Eremenko I.L. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 2018. N 12. P. 1356. doi 10.1002/ejic.201701056
19. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. // Усп. хим. 2016. Т. 85. С. 280; Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 3. P. 280. doi 10.1070/RCR4554
20. Подунин Р.А., Кискин М.А., Гавриленко К.С., Имшенник В.К., Максимов Ю.В., Еременко И.Л., Колотилов С.В. // Коорд. хим. 2017. Т. 43. С. 579; Polunin R.A., Kiskin M.A., Gavrilenko K.S., Imshennik V.K., Maksimov Y.V., Eremenko I.L., Kolotilov S.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2017. Vol. 43. N 10. P. 619. doi 10.1134/S1070328417100086
21. Lu J.-F., Xu Q.-F., Zhou Q.-X., Wangb Z.-L., Lu J.-M., Xia X.-W., Wang L.-H., Zhang Y. // Inorg. Chim. Acta. 2009. Vol. 362. N 10. P. 3401. doi 10.1016/j.ica.2008.07.012
22. Niu Y., Li Z., Song Y., Tang M., Wu B., Xin X. // J. Solid State. Chem. 2006. Vol. 179. N 10. P. 4003. doi 10.1016/j.jssc.2006.09.009
23. Ni Z., Vittal J.J. // Cryst. Growth Des. 2001. Vol. 1. N 3. P. 195. doi 10.1021/cg015510z
24. Zhu L., Hu Y.-S., Zhu L.-H., An Z. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2014. Vol. 44. N 10. P. 1469. doi 10.1080/15533174.2013.809756
25. Campos N.R., Ribeiro M.A., Oliveira W.X.C., Reis D.O., Stumpf H.O., Doriguetto A.C., Machado F.C., Pinheiro C.B., Lloret F., Julve M., Cano J., Marinho M.V. // Dalton Trans. 2016. Vol. 45. P. 172. doi 10.1039/C5DT03401A
26. Clegg J.K., Gloe K., Hayter M.J., Kataeva O., Lindoy L.F., Moubaraki B., McMurtrie J.C., Murray K.S., Schilter D. // Dalton Trans. 2006. P. 3977. doi 10.1039/B606523F
27. Tang L., Gao L., Fu F., Cao J., Chao D. // Z. anorg. allg. Chem. 2014. Vol. 640. N 7. P. 1368. doi 10.1002/zaac.201300602
28. Sheldrick G.M. SHELXTL v. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.

Synthesis and Crystal Structure of 4,4'-Dipyridyl Sulfide Based 2D Coordination Polymer $\{[\text{Cu}(\text{dps})_2(\text{DMSO})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$

A. N. Morozov^{a*}, L. D. Popov^a, V. V. Tkachev^b, E. A. Raspopova^a, V. A. Chetverikova^a, S. N. Lyubchenko^a, and G. V. Shilov^b

^a Southern Federal University, ul. Zorge 7, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*e-mail: anmorozov@sfedu.ru

^b Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Received May 31, 2018

Revised May 31, 2018

Accepted June 14, 2018

A new coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{dps})_2(\text{DMSO})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ was synthesized based on 4,4'-dipyridyl sulfide. Structure of the complex obtained was studied by single crystal XRD method.

Keywords: coordination polymer, 2D-structure, 4,4'-dipyridyl sulfide