

УДК 546.47-386:543.427

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Zn И Cd НА ОСНОВЕ ДВУХ ИЗОМЕРНЫХ АЗИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

© 2019 г. В. Лозован<sup>1,2</sup>, Э. Б. Коропчану<sup>1,2,\*</sup>, П. Н. Боурош<sup>2,3</sup>, А. Микку<sup>3</sup>, М. С. Фонарь<sup>3,\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт химии, Кишинев, Республика Молдова

<sup>2</sup>Тираспольский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова

<sup>3</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Республика Молдова

\*e-mail: ecoropceanu@yahoo.com

\*\*e-mail: fonari.xray@phys.asm.md

Поступила в редакцию 20.01.2018 г.

После доработки 04.06.2018 г.

Принята к публикации 15.06.2018 г.

Получены одномерные металл-органические координационные полимеры Zn(II) и Cd(II) состава:  $\{[Zn(3\text{-Bphz})(\text{H}_2\text{O})_4](3\text{-Bphz})(\text{NO}_3)_2\}_n$  (I),  $[Zn(3\text{-Bphz})\text{I}_2]_n$  (II),  $[Cd(3\text{-Bphz})\text{I}_2]_n$  (III),  $[Cd(4\text{-Bphz})(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$  (IV) и  $[Cd(4\text{-Bphz})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (V), содержащие в качестве мостиковых лигандов азины N,N'-типа, 1,2-бис(пиридин-3-илметил)гидразин (3-Bphz) и 1,2-бис(пиридин-4-илметил)гидразин (4-Bphz). Состав и строение соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также монокристалльным PCA (CIF files CCDC № 1812634–1812638 для I–V). Координационные полимеры I–III имеют зигзагообразную структуру. В I октаэдрическое окружение иона  $\text{Zn}^{2+}$  формируют два лиганда 3-Bphz и четыре молекулы воды. Во внешней сфере присутствуют нитрат-анионы и некоординированные молекулы 3-Bphz. В изоморфных соединениях II и III тетраэдрическое окружение металла формируют два атома азота двух мостиковых лигандов 3-Bphz и два атома иода. Координационные полимеры IV и V имеют линейную структуру. В соединении IV координационный полиэдр иона  $\text{Cd}^{2+}$  – пентагональная бипирамида, две вершины которой заняты атомами азота двух молекул 4-Bphz, а экваториальную плоскость формируют два бидентатно-хелатных ацетат-аниона и молекула воды. В соединении V октаэдрическое окружение иона  $\text{Cd}^{2+}$  формируют две молекулы лиганда 4-Bphz, два монодентатных нитрат-аниона и две молекулы воды. Все комплексы – слабые люминофоры со свечением в сине-зеленой области спектра.

**Ключевые слова:** азиновые лиганды, координационные полимеры, кристаллическая структура, люминесценция

**DOI:** 10.1134/S0132344X19010079

Координационные полимеры (КП) [1, 2], включая трехмерные координационные каркасы [3], являются одними из важнейших представителей полиядерных комплексов и остаются в центре внимания современной координационной химии. Наряду с другими исследователями, ранее, с целью получения дискретных биядерных координационных соединений и КП, мы применяли один из наиболее эффективных синтетических приемов, состоящий в объединении строительных блоков посредством мостиковых лигандов, в качестве которых выступали неорганические анионы [4], азотсодержащие ароматические дипиридиновые [5–7] или дикарбоксильные лиганды [8, 9]. Благодаря стабильности и полидентатности, N-донорные лиганды, содержащие в молекуле два и более функциональных атомов азота, широко используются при сборке КП разной размерности [10–16].

Последние обладают потенциально полезными свойствами, включающими катализ, оптическую активность, проводимость, люминесценцию, магнетизм, пористость [17–31]. Среди важнейших факторов, влияющих на размерность координационной сетки и топологию КП, следует отметить молекулярную структуру и дентатность органических лигандов, электронную конфигурацию и координационную емкость иона металла-комплексобразователя, природу растворителя, молярное соотношение металл : лиганд [23–35].

Наряду с трехмерными координационными каркасами [3], низкоразмерные (одно- и двумерные) КП, как объекты исследования материаловедения и инженерии кристаллов [36, 37], демонстрируют примеры молекулярных ферромагнетиков, синтетических проводников, нелинейно-оптических

материалов и сегнетоэлектриков, чьи кристаллические структуры и полезные свойства можно варьировать путем подгонки составляющих их молекул [38, 39]. В литературе приведены примеры КП, содержащих в качестве мостиковых лигандов азины N,N'-типа, 1,2-*bis*(пиридин-3-илметил)гидразин (**3-Vphz**) и 1,2-*bis*(пиридин-4-илметил)гидразин (**4-Vphz**) [14, 17, 21–28]. Эти длинные ароматические молекулы с сопряженной системой чередующихся связей C=N и N–N, способны координировать ионы переходных металлов как атомами азота концевых пиридиновых, так и азиновых фрагментов [40], образуя новые КП, а также участвовать в водородных связях (**BC**) в присутствии сильных протоно-донорных агентов [41]. Наряду с разнообразной архитектурой для КП Zn(II) и Cd(II) с этими лигандами в некоторых публикациях отмечены их люминесцентные свойства [17, 42, 43], причем для ряда соединений Cd(II) с 4-Vphz авторы демонстрируют корреляцию структура–свойство с учетом тонких эффектов упаковки [42].

В продолжение наших исследований по изучению КП Zn и Cd с люминесцентными свойствами [4, 44–46] мы осуществили синтез двух изомерных азиновых лигандов 3-Vphz и 4-Vphz по несколько модифицированной по сравнению с опубликованной методикой [26], а также получены четыре новых одномерных координационных полимера на их основе:  $\{[Zn(3-Vphz)(H_2O)_4](3-Vphz)(NO_3)_2\}_n$  (**I**),  $[Cd(3-Vphz)I_2]_n$  (**II**),  $[Zn(3-Vphz)I_2]_n$  (**III**),  $[Cd(4-Vphz)(CH_3COO)_2(H_2O)]_n$  (**IV**), изучено их строение и эмиссионные свойства. Депонированы также в Кембриджский банк структурных данных в виде CIF-файла улучшенные по сравнению с опубликованными ранее [17] результаты РСА для полученного по аналогичной методике одномерного КП  $[Cd(4-Vphz)(NO_3)_2(H_2O)_2]_n$  (**V**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез 3-Vphz.** Навеску гидразин сульфата 6.5 г (0.05 моль) растворяли в 250 мл воды. Полученный раствор нагревали на магнитной мешалке до 70°C. К раствору добавляли 9.4 мл (0.1 моль) 3-пиридинкарбоксальдегида. Далее добавляли раствор NaOH до нейтральной реакции и перемешивали еще ~2 ч. Полученную массу фильтровали, промывали водой для удаления сульфата натрия и растворяли в 50 мл этанола. Раствор оставляли для медленного испарения при комнатной температуре для кристаллизации. Выход ~70%.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3087, 3038, 3012, 1625, 1586, 1571, 1511.

**Синтез 4-Vphz** проводили по аналогичной для 3-Vphz методике, заменив 3-пиридинкарбоксальдегид на 4-пиридинкарбоксальдегид. Выход ~70%.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3072, 3054, 3038, 3030, 3018, 1628, 1594, 1551, 1496.

**Синтез комплекса I.** В 10 мл метанола растворяли при перемешивании 0.03 г (0.1 ммоль)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . После растворения добавляли 0.042 г (0.2 ммоль) 3-Vphz. Смесь нагревали при 70°C в течение 5 мин на магнитной мешалке, затем добавляли 1 мл ДМФ. Полученный раствор фильтровали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. После 2 нед. из раствора выпадали кристаллы желтого цвета, пригодные для РСА. Выход ~35%. Вещество растворимо в спиртах, ДМФ, ДМСО, воде.

Найдено, % : C 48.43; H 4.26; N 21.97.

Для  $C_{36}H_{38}N_{14}O_{10}Zn$

вычислено, %: C 48.27; H 4.12; N 21.89.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3085, 3039, 3021, 1627, 1595, 1578, 1412, 1395, 1227, 1223, 1033, 1029.

**Синтез комплекса II.** В 6 мл ДМФ растворяли 0.031 г (0.1 ммоль)  $ZnI_2$  с последующим добавлением 0.021 г (0.1 ммоль) 3-Vphz. Раствор перемешивали при 70°C в течение 10 мин, после чего раствор фильтровали и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Через 3 нед. из раствора выпадали желтые кристаллы, которые отфильтровывали, промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Выход ~23%. Вещество нерастворимо в воде и спиртах, растворимо в ДМФ, ДМСО.

Найдено, % : C 27.22; H 1.90; N 10.58.

Для  $C_{12}H_{10}N_4I_2Zn$

вычислено, %: C 26.97; H 1.82; N 10.34.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3080, 3026, 1630, 1600, 1580.

**Синтез комплекса III.** В 4 мл воды растворяли 0.036 г (0.1 ммоль)  $CdI_2$ , переносили раствор в пробирку и медленно добавляли пипеткой смесь 2 мл воды и этанола (1 : 1). После этого добавляли этанольный раствор (4 мл), содержащий 0.021 г (0.1 ммоль) 3-Vphz. Пробирку закрывали и оставляли при комнатной температуре. Через неделю в растворе образовывались кристаллы желтого цвета, которые отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Выход ~30%. Вещество

растворимо в ДМФ, ДМСО, нерастворимо в воде и спиртах.

Найдено, %: С 25.00; Н 1.74; N 9.71.

Для  $C_{12}H_{10}N_4I_2Cd$

вычислено, %: С 24.83; Н 1.41; N 9.47.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3083, 3024, 1629, 1597, 1578.

**Синтез комплекса IV.** В 10 мл этанола растворяли при перемешивании ( $70^\circ C$ ) 0.026 г (0.1 ммоль)  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ . К раствору добавляли 0.021 г (0.1 ммоль) 4-Vphz, что сопровождалось выпадением осадка. После добавления 2 мл воды осадок растворялся, и раствор становился прозрачным. Полученный раствор фильтровали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. Через неделю из раствора выпадали кристаллы желтого цвета, пригодные для РСА.

Выход ~42%. Вещество растворимо в ДМФ, ДМСО, нерастворимо в спиртах.

Найдено, %: С 41.89; Н 3.95; N 12.21.

Для  $C_{16}H_{18}N_4O_5Cd$

вычислено, %: С 41.73; Н 3.69; N 11.94.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3088, 3035, 1630, 1605, 1551, 1485, 1410, 681, 679.

**Синтез комплекса V.** В 10 мл метанола растворяли при перемешивании ( $70^\circ C$ ) 0.035 г (0.1 ммоль)  $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . К раствору добавляли 0.021 г (0.1 ммоль) 4-Vphz, что сопровождалось выпадением осадка. После добавления 3 мл ДМФ осадок растворялся, и раствор становился прозрачным. Полученный раствор фильтровали и оставляли для медленного испарения при комнатной температуре. Через 3 нед. из раствора выпадали кристаллы желтого цвета, пригодные для РСА. Выход ~37%. Вещество растворимо в ДМФ, ДМСО, нерастворимо в спиртах.

Найдено, %: С 24.21; Н 2.37; N 14.12.

Для  $C_{12}H_{14}CdN_6O_8$

вычислено, %: С 23.92; Н 2.11; N 13.87.

ИК ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3099, 3043, 1652, 1611, 1558, 1423, 1386, 1342, 1304, 1021.

Состав и строение соединений установили на основе элементного анализа и данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. ИК-спектры снимали на FT-IR Perkin-Elmer Spectrum100 спектрометре в вазелиновом масле в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  и АТР в области  $4000-650\text{ см}^{-1}$ . Спектры ЯМР записывали на спектрометре Bruker Avance III. Кристалличе-

ские структуры I–V установили методом монокристалльного РСА. Твердотельные спектры люминесценции записывали с использованием импульсного азотного лазера ( $\lambda_{\text{возб}} = 337.1\text{ нм}$ ) при  $300^\circ C$ . Длительность импульса возбуждения 15 нс, частота повторения 50 Гц, энергия импульса 0.2 мДж. Регистрировали излучение с помощью ФЭУ-79 (мультищелочной фотокатод,  $Sb(Na^2K)$  с адсорбированным слоем цезия на поверхности, характеристика типа S20). Собственное время регистрирующей системы 20 нс. Длительность послесвечения (при  $300^\circ C$ ) для всех исследуемых в работе соединений была меньше, чем временное разрешение регистрирующей системы.

**РСА.** Структурные данные для I–V получены при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur CCD Oxford Diffraction ( $MoK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву экспериментальных данных. Кристаллические структуры решены прямыми методами и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном полноматричном варианте для неводородных атомов (SHELX-97) [47]. Позиции атомов водорода молекул воды найдены из разностных синтезов Фурье, положения остальных атомов Н рассчитаны геометрически и уточнены изотропно в модели “жесткого тела”. Массив экспериментальных дифракционных данных для соединения II получен с немероздрического двухкомпонентного двойникового кристалла. Разрешение двойникования выполнено в комплексе программ CrysAlisPro, матрица двойникования [0.9992 0.0148 0.0196–0.0255 0.9987 0.0093–0.0668–0.0162 1.0011], соотношение блоков 0.524 : 0.476. Уточнение проведено по набору  $F^2$  структурных данных в формате SHELX HKLF 5. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для I–IV приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2. Позиционные и тепловые параметры для структур I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1812634–1812638; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Лиганды 3-Vphz и 4-Vphz получали по реакции конденсации соответствующего пиридинкарбок-сальдегида с гидразин сульфатом (схема 1). Структура полученных лигандов подтверждена ИК- и ЯМР-спектроскопией.

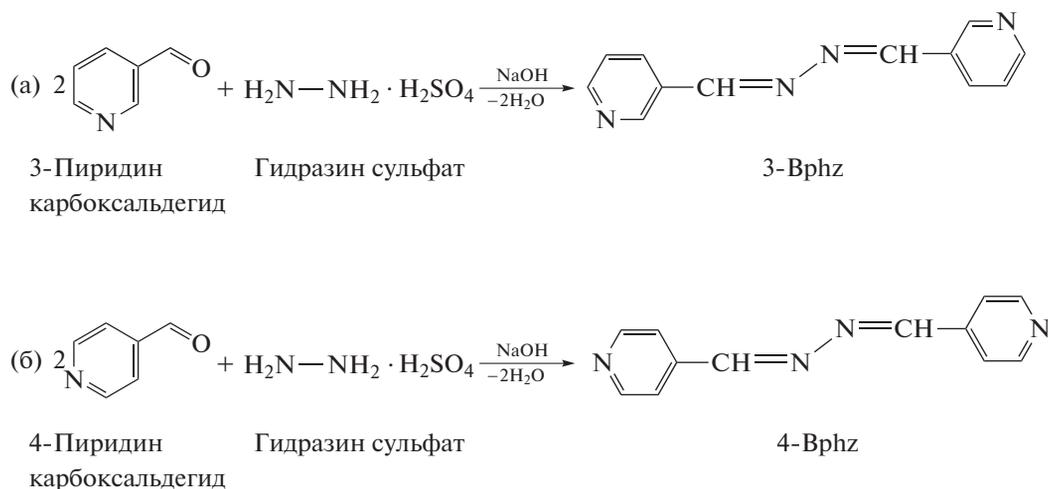
Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединений I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
<i>M</i>	892.17	529.41	576.44	458.74	482.69
Сингония	Триклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Моноклиная
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$	$P2_1/c$
<i>a</i> , Å	7.4374(7)	8.5990(7)	8.5789(3)	8.4218(3)	9.0563(5)
<i>b</i> , Å	11.1666(7)	15.7232(14)	15.7532(7)	13.5348(5)	12.9302(5)
<i>c</i> , Å	12.8277(9)	11.4567(12)	11.7425(5)	16.5056(5)	7.2618(4)
$\alpha$ , град	102.093(6)	90	90	90	90
$\beta$ , град	93.377(7)	90	90	90	90.282(5)
$\gamma$ , град	94.644(7)	90	90	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1035.13(15)	1549.0(3)	1586.95(11)	1881.42(11)	850.35(7)
<i>Z</i>	1	4	4	4	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.431	2.270	2.413	1.620	1.885
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.666	5.563	5.259	1.194	1.342
<i>F</i> (000)	462	984	1056	920	480
Размеры кристалла, мм	$0.4 \times 0.18 \times 0.18$	$0.3 \times 0.08 \times 0.03$	$0.36 \times 0.22 \times 0.20$	$0.42 \times 0.42 \times 0.36$	$0.36 \times 0.10 \times 0.05$
Область $\theta$ , град	$3.091 - 25.499$	$2.962 - 24.993$	$3.21 - 25.05$	$3.010 - 25.045$	$3.151 - 25.499$
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 11$	$-8 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 18$ $-13 \leq l \leq 6$	$-10 \leq h \leq 6$ $-7 \leq k \leq 18$ $-9 \leq l \leq 13$	$-10 \leq h \leq 5$ $-10 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 14$	$-7 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 14$ $-7 \leq l \leq 8$
Число измеренных/независимых рефлексов ( $R_{int}$ )	5780/3835 (0.0248)	2842/2842	3348/1447 (0.0223)	4007/1654 (0.0226)	2948/1567 (0.0222)
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	3106	1406	1228	1281	1262
Число уточняемых параметров	290	92	92	122	130
GOOF	0.967	0.922	1.038	1.000	1.048
$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0459, 0.1059	0.0534, 0.1156	0.0271, 0.0568	0.0288, 0.0764	0.0302, 0.0673
$R_1, wR_2$ (весь массив)	0.0621, 0.1148	0.1093, 0.1237	0.0358, 0.0605	0.0426, 0.0849	0.0417, 0.0725
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}, e \text{ \AA}^{-3}$	0.337/–0.296	1.273/–1.156	0.751/–0.796	0.341/–0.303	0.392/–0.340

**Таблица 2.** Основные межатомные расстояния и валентные углы в соединениях I–IV\*

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Zn(1)–O(4)	2.0355(19)	Zn(1)–N(1)	2.2081(19)
Zn(1)–O(5)	2.097(2)		
II			
Zn(1)–N(1)	2.087(9)	Zn(1)–I(1)	2.557(3)
Zn(1)–I(2)	2.544(2)		
III			
Cd(1)–N(1)	2.311(3)	Cd(1)–I(2)	2.6854(6)
Cd(1)–I(1)	2.6954(6)		
IV			
Cd(1)–N(1)	2.413(2)	Cd(1)–O(2)	2.354(2)
Cd(1)–O(1)	2.439(2)	Cd(1)–O(3)	2.332(3)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
I			
O(4)Zn(1)O(5)	88.40(9)	O(5)Zn(1)N(1)	89.95(8)
O(4)Zn(1)N(1)	89.37(7)		
II			
N(1)Zn(1)N(1) <sup>i</sup>	99.0(5)	N(1)Zn(1)I(1)	106.2(3)
N(1)Zn(1)I(2)	109.4(3)	I(2)Zn(1)I(1)	123.79(8)
III			
N(1)Cd(1)N(1) <sup>i</sup>	92.41(17)	I(2)Cd(1)I(1)	134.51(2)
N(1)Cd(1)I(2)	106.91(8)	N(1)Cd(1)I(1)	104.12(8)
IV			
O(3)Cd(1)O(2)	85.50(5)	N(1)Cd(1)O(1) <sup>ii</sup>	87.71(9)
O(3)Cd(1)N(1)	83.71(6)	O(3)Cd(1)O(1)	138.33(6)
O(2)Cd(1)N(1)	87.54(9)	O(2)Cd(1)O(1)	53.98(8)
N(1)Cd(1)O(2) <sup>ii</sup>	91.47(9)	N(1)Cd(1)O(1)	101.76(9)
O(2)Cd(1)O(1) <sup>ii</sup>	134.86(8)		

\* Преобразования симметрии: <sup>i</sup> *x*, 1/2 – *y*, *z*; <sup>ii</sup> 3/2 – *x*, 1 – *y*, *z*.



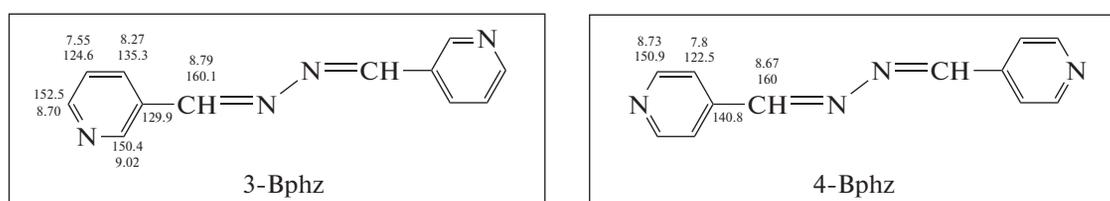
(a) 3-Bphz; (б) 4-Bphz

**Схема 1.**

В ИК-спектрах лигандов 3-Bphz и 4-Bphz присутствуют полосы при 1625.8 и 1628.3  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ . В комплексе I присутствуют полосы, характерные для нитрат-анионов: 1412, 1395  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ; 1227, 1223  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ ; 1029, 1033  $\text{см}^{-1}$   $\nu(\text{NO})$ . Полосы, обусловленные связанной группой  $\nu(\text{OH})$ , проявляются при 3500–2800; а также имеются полосы при 3021, 3039, 3085  $\nu(\text{CH})$ ; 1627  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ; 1595, 1578  $\text{см}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ . В ИК-спектрах II и III наблюдаются следующие полосы поглощения ( $\text{см}^{-1}$ ): 1629 и 1630  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ; 1597, 1578 и 1600, 1580  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ ; 3024, 3083 и 3026, 3080  $\nu(\text{CH})$  соответственно. Для ацетат-ионов в спектре IV характерны полосы поглощения при 1605, 1551  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ ; 1410, 1485  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ ; 681, 679  $\text{см}^{-1}$   $\nu(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ . К колебаниям  $\nu(\text{OH})$  связанной группы могут быть отнесены полосы при 3400–3000  $\text{см}^{-1}$ . Полосы ( $\text{см}^{-1}$ ): 3035, 3088  $\nu(\text{CH})$ ; 1630  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ; 1604  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  относятся к мостиковому лиганду. В ИК-спектре со-

единения V присутствуют полосы ( $\text{см}^{-1}$ ): 3500–2800  $\nu(\text{OH})$  (связанная группа); 3043, 3099  $\nu(\text{CH})$ ; 1652  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{ar}}$ ; 1611, 1558  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ ; 1423, 1386  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ ; 1342, 1304  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ , а также 1021  $\nu(\text{NO})$ . Эти значения подтверждают, что нитрат-анион координирован монодентатно.

Различная точечная симметрия лигандов ( $C_2$  для 3-Bphz и  $C_s$  для 4-Bphz) определяет различия в их спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Для лиганда 3-Bphz характерны пять сигналов, соответствующих пяти типам неэквивалентных атомов водорода: 8.79, 9.02, 8.70, 8.27 м.д. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  лиганда 4-Bphz регистрируются только три сигнала: 8.67, 7.80, 8.73 м.д. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  лиганда 3-Bphz наблюдаются шесть характерных сигналов для шести типов неэквивалентных атомов углерода: 160.1, 129.9, 124.6, 124.6, 135.3, 150 м.д.; для лиганда 4-Bphz характерны четыре сигнала: 160, 140.8, 122.5, 150.9 м.д. ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сигналы 3-Bphz и 4-Bphz представлены на схеме 2:

**Схема 2.**

В спектре соединения IV имеются пять протонных сигналов, три из которых относятся к лиганду 4-Bphz, и никаких значительных смещений не наблюдается. Один сигнал относится к  $\text{CH}_3$ -группе ацетат-аниона (1.83 м.д.). Сигнал для

ЯМР  $^1\text{H}$  в молекуле воды, координированной к металлу, совпадает с сигналом воды в ДМСО-d (3.4 м.д.). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют шесть углеродных сигналов – четыре при тех же значениях, что и в лиганде 4-Bphz и два характерных

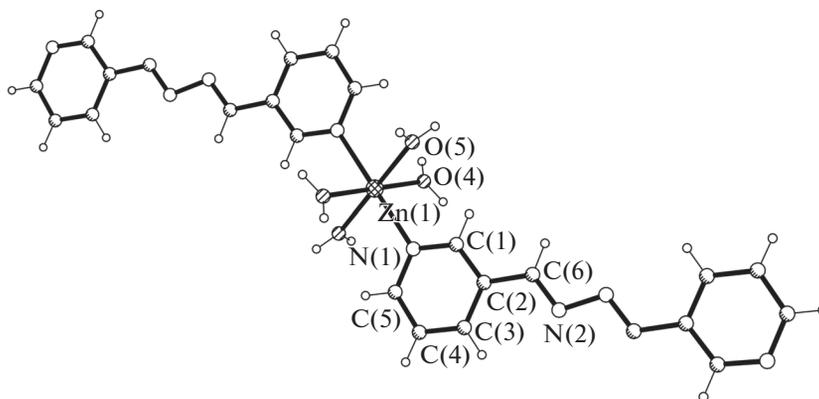


Рис. 1. Координационное окружение атома цинка в соединении I с нумерацией базисных атомов.

сигнала для атомов углерода ацетатного аниона:  $\delta(\text{CH}_3)$  22.13 м.д. и  $\delta(\text{COO}^-)$  178.39 м.д.

Для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений I–III, V существенных сдвигов сигналов по сравнению со значениями лигандов 3-Vphz и 4-Vphz не обнаружено.

В состав соединения I помимо положительно заряженной полимерной цепочки  $[\text{Zn}(\text{3-Vphz})(\text{H}_2\text{O})_4]_n^{2+}$ , фрагмент которой изображен на рис. 1, входят внешнесферные нитрат-анионы и сольватные молекулы 3-Vphz. Атом цинка и координированный лиганд 3-Vphz занимают позиции в центрах инверсии. Координационный полиэдр атома металла – искаженный октаэдр, образованный набором донорных атомов ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), который формируют четыре молекулы воды, определяющие экваториальную плоскость, и два лиганда 3-Vphz, практически перпендикулярные к этой плоскости; двугранный угол между соответствующими плоскостями равен  $87.46^\circ$ . Расстояния  $\text{Zn}-\text{N}$  2.208(2),  $\text{Zn}-\text{O}$  2.036(2) и 2.097(2) Å (табл. 2). В полимерной цепочке расстояние между атомами цинка, разделенными бидентатно-мостиковым лигандом 3-Vphz, равно 14.44 Å.

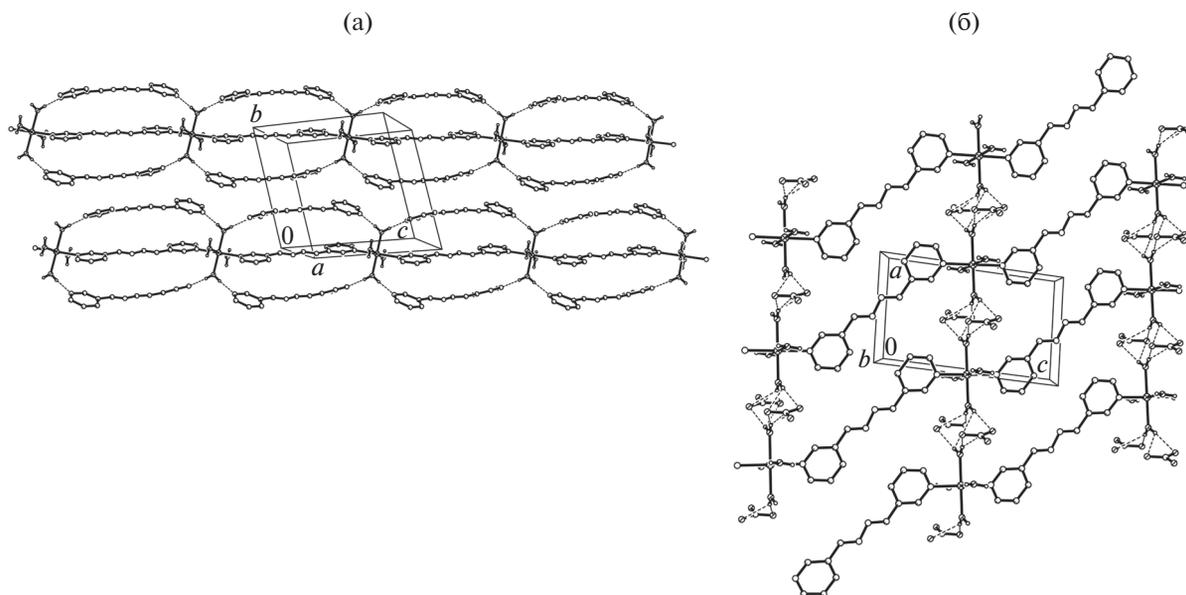
В отличие от centrosymmetricного плоского лиганда, координированного к металлу, внешнесферная молекула 3-Vphz (в общем положении) характеризуется *twist*-конформацией с двугранным углом между пиридиновыми фрагментами, равным  $38.81^\circ$ . Причину этому следует искать в супрамолекулярной архитектуре кристалла, которая формируется за счет  $\text{BC OH}\cdots\text{N}$  с участием координированных молекул воды и внешнесферных лигандов. Лиганды 3-Vphz присоединены к катионной полимерной цепочке по хелатному типу посредством двух  $\text{BC}$ ,  $\text{O}(4)-\text{H}(4A)\cdots\text{N}(3)$  ( $x+1, y, z$ ) ( $\text{O}\cdots\text{N}$  2.713(3),  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.87(2) Å, угол  $\text{OHN}$   $172(3)^\circ$ );  $\text{O}(4)-\text{H}(4B)\cdots\text{N}(6)$  ( $x, y, z-1$ ) ( $\text{O}\cdots\text{N}$  2.733(3),  $\text{H}\cdots\text{O}$  1.89(2) Å, угол  $\text{OHN}$   $176(3)^\circ$  (рис. 2a). В свою очередь, внешнесферные нит-

рат-анионы служат мостиками между соседними цепочками за счет  $\text{BC O}-\text{H}\cdots\text{O}$  с координированными к металлу молекулами воды:  $\text{O}(5)-\text{H}(5A)\cdots\text{O}(2)$  ( $\text{O}\cdots\text{O}$  2.840(3);  $\text{H}\cdots\text{O}$  2.01(2) Å, угол  $\text{OHO}$   $166(3)^\circ$ );  $\text{O}(5)-\text{H}(5A)\cdots\text{O}(3)$  ( $\text{O}\cdots\text{O}$  3.218(4);  $\text{H}\cdots\text{O}$  2.54(3) Å, угол  $\text{OHO}$   $138(3)^\circ$ );  $\text{O}(5)-\text{H}(5B)\cdots\text{O}(2)$  ( $1-x, 2-y, 1-z$ ) ( $\text{O}\cdots\text{O}$  3.102(4),  $\text{H}\cdots\text{O}$  2.47(3) Å, угол  $\text{OHO}$   $132(3)^\circ$ ), формируя таким образом супрамолекулярный 2D-слой (рис. 2б).

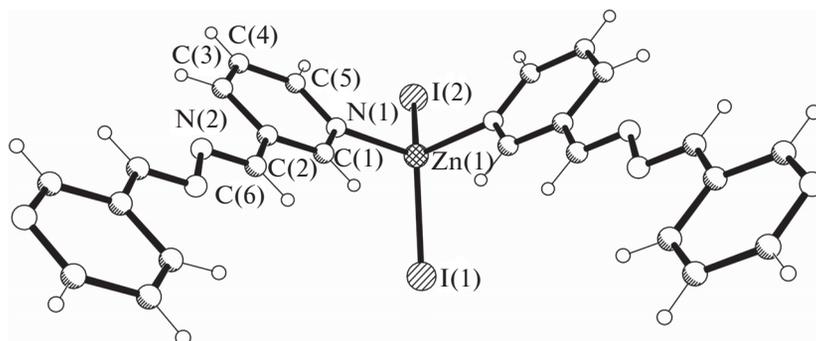
Из ближайших композиционных и структурных аналогов соединения I можно отметить мономерный комплекс  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{3-Vphz})_2]$  [48] и 1D-координационный полимер  $\{[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{3-Vphz})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  [49]. В обоих случаях азинный лиганд занимает два координационных места в октаэдрическом полиэдре металла, в то время как четыре другие позиции заняты молекулами воды и нитрат-анионами в соотношении 2 : 2 в первом случае и 1 : 2 во втором.

Изоморфные кристаллы соединений II и III различаются лишь катионом металла (рис. 3). Все компоненты занимают частные позиции: атом металла и иодид-анионы – на плоскости *m*, лиганд 3-Vphz – в центре инверсии. Тетраэдрическая конфигурация атома металла  $\text{N}_2\text{I}_2$  формируется двумя иодид-анионами и двумя 3-Vphz лигандами ( $\text{Zn}-\text{I}$  2.544(2) и 2.557(3),  $\text{Zn}-\text{N}$  2.086(9) Å, соответствующие валентные углы находятся в интервале  $106.2(3)^\circ-123.79(8)^\circ$ ). В комплексе III наблюдается незначительное увеличение соответствующих расстояний, диктуемое большим радиусом атома Cd в сравнении с Zn (табл. 2). Двугранный угол между плоскими координированными лигандами равен  $72.09^\circ$  в II и  $76.26^\circ$  в III.

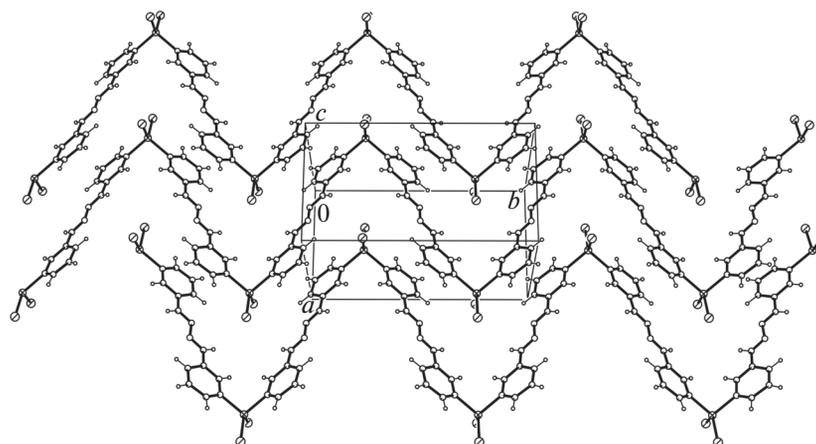
Зигзагообразные координационные цепочки параллельны кристаллографической оси *b* кристаллов II, III (рис. 4), и расстояния между атомами металла, разделенными бидентатно-мостиковым лигандом 3-Vphz, равны 14.217 и 14.622 Å в II



**Рис. 2.** Фрагменты упаковки в соединении I: катионные координационные цепочки, окруженные внешнесферными лигандами 3-Vphz (a); объединение координационных цепочек в супрамолекулярный слой посредством внешнесферных нитрат-анионов; нефункциональные атомы водорода опущены (б).



**Рис. 3.** Координационное окружение атома цинка в соединении II с нумерацией базисных атомов.



**Рис. 4.** Фрагмент упаковки в соединениях II, III.

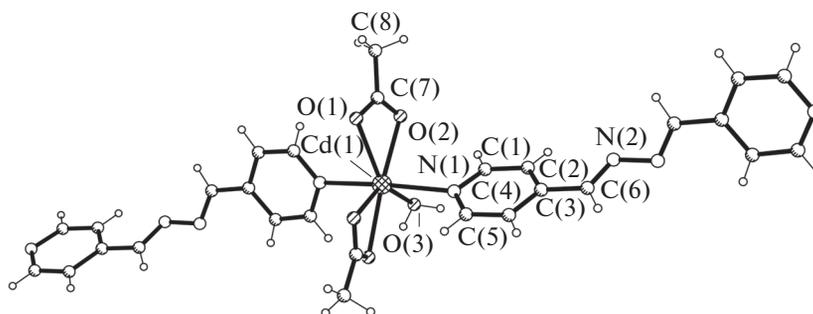


Рис. 5. Координационное окружение атома кадмия в соединении IV с нумерацией базисных атомов.

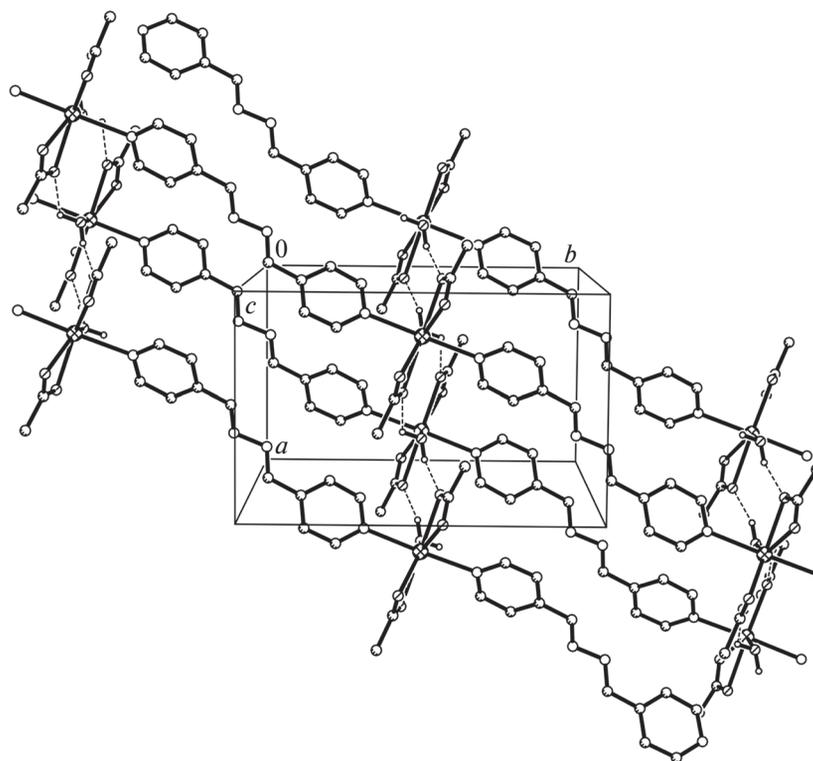


Рис. 6. Упаковка координационных цепей в кристалле IV; нефункциональные атомы водорода опущены.

и III, соответственно. Антипараллельные цепочки пакуются вдоль кристаллографической оси *a* с существенным перекрытием пиридиновых циклов лиганда, о чем свидетельствуют расстояния между центроидами этих циклов, равные 3.497 и 3.483 Å в II и III соответственно.

Кристаллы соединений II и III изоморфны ранее изученным соединениям Hg(II), [HgI<sub>2</sub>(3-Vphz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> и [HgBr<sub>2</sub>(3-Vphz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> [49, 50].

Структура соединения IV 1D-цепочечная. Атом кадмия и молекула воды занимают позиции на двойной оси, проходящей также через середину связи N–N лиганда 4-Vphz. Координационный полиэдр атома кадмия – пентагональная бипира-

мида (рис. 5), в которой две аксиальные позиции занимают лиганды 4-Vphz, а в экваториальной плоскости располагаются молекула воды и два ацетат-аниона, координированные бидентатно-хелатным образом. Расстояния Cd–N 2.413(2), Cd–O 2.332(3)–2.439(2) Å (табл. 2). Симметрия двойной оси лиганда 4-Vphz определяет его *твист*-форму с двугранным углом между пиридиновыми циклами, равным 71.64°.

В кристалле IV линейные координационные цепочки параллельны направлению [110] (рис. 6); расстояние между атомами металла, разделенными бидентатно-мостиковым лигандом 4-Vphz, равно 15.94 Å. Ассоциация цепочек

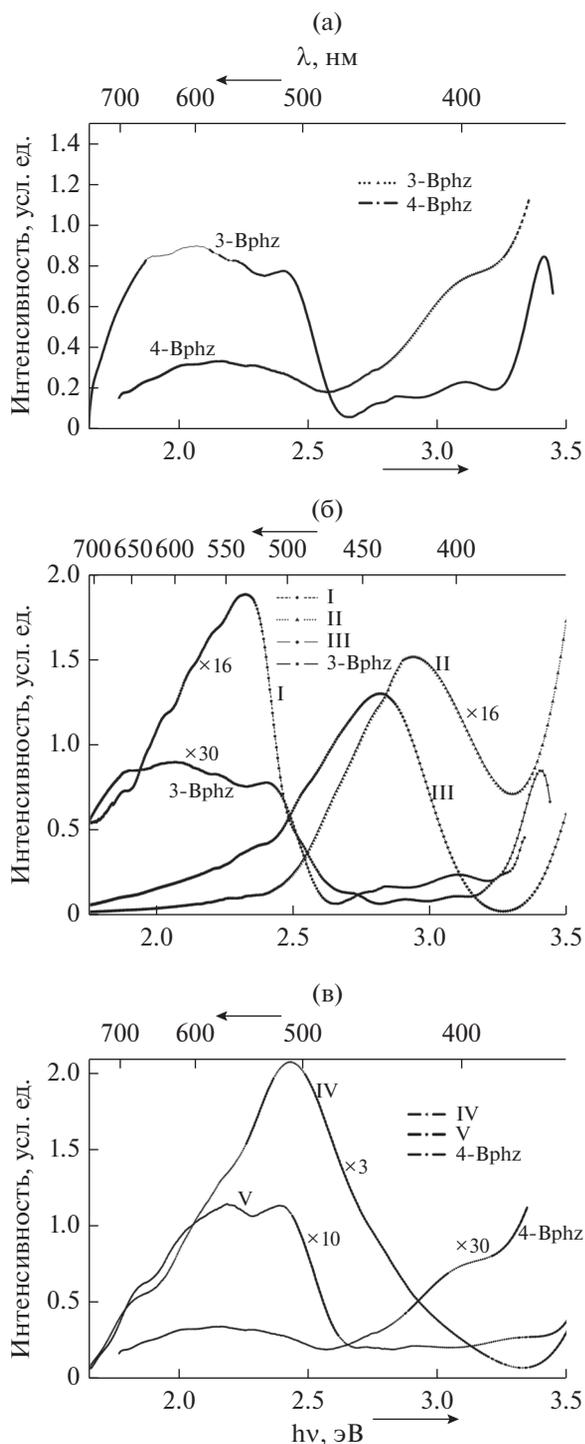


Рис. 7. ФЛ-спектры лигандов 3-Bphz, 4-Bphz (а), комплексов I–III (б) и IV, V (в).

в кристалле осуществляется посредством ВС О–Н $\cdots$ О с участием молекул воды и ацетат-анионов: О(3)–Н(3А) $\cdots$ О(2) ( $x + 1/2, y, 1 - z$ ) (О $\cdots$ О 2.681(3), Н $\cdots$ О 1.89 Å, угол ОНО 150.9°), за счет чего формируется супрамолекулярный 2D-слой, параллельный кристаллографической плоскости *ab*.

Между слоями в кристалле IV осуществляются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Ближайший композиционный аналог соединения IV – одномерный КП лестничного типа  $[\text{Zn}_2(4\text{-Bphz})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2(\text{MeOH})_2]_n$ , в котором бипиридиновый и один из ацетатных лигандов выполняют бидентатно-мостиковую функцию [17].

Хотя оба основания Шиффа 3-Bphz и 4-Bphz, использованные в синтезе КП I–V, обладают расширенной сопряженной системой с включением ароматических фрагментов, что является необходимой предпосылкой для регистрации эмиссионных свойств [51], в литературе приведены ограниченные сведения лишь для соединений на основе лиганда 4-Bphz [17, 42, 43], что мотивировало наши исследования. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) для исходных лигандов 3-Bphz и 4-Bphz (рис. 7а) и КП I–V (рис. 7б, 7в) регистрировали в твердом теле при комнатной температуре. Спектры ФЛ имеют сложную структуру, что указывает на суперпозицию нескольких излучательных процессов. Все КП демонстрируют свечение от умеренной (для I–III, рис. 7б) до слабой (для IV, V, рис. 7в) интенсивности в сине-зеленой области спектра с максимумами излучения при 530 (I), 425 (II), 440 (III), 515 (IV) и 520 и 580 нм (V). Интенсивность излучения падает в ряду: III > I  $\gg$  II > IV > V. Одинаковые профили спектров для II и III коррелируют с идентичностью кристаллических структур этих соединений. В сравнении с соответствующими лигандами, спектры соединений I–IV демонстрируют нетривиальный для КП выраженный гипсохромный сдвиг максимумов излучения, что по аналогии с литературными данными [42] можно объяснить существенным вкладом дестабилизирующих  $\pi$ – $\pi$ -стэкинг-взаимодействий между пиридиновыми кольцами соседних лигандов. Из-за закрытой  $d^{10}$ -электронной конфигурации катионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , наиболее вероятный механизм излучательных процессов базируется на внутрилигандных  $\pi^*$ – $\pi$ -переходах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janiak C. // Dalton Trans. 2003. P. 2781.
2. Robin A.Y., Fromm K.M. // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2127.
3. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. // Microporous Mesoporous Mater. 2004. V. 73. P. 3.
4. Croitor L., Coropceanu E., Masunov A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9217.
5. Coropceanu E., Rija A., Lozan V. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. P. 814.
6. Croitor L., Coropceanu E., Chisca D. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3015.
7. Coropceanu E.B., Croitor L., Wicher B. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. P. 2151.

8. Croitor L., Coropceanu E., Petuhov O. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 7896.
9. Chisca D., Croitor L., Coropceanu E. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 384.
10. Chen C.-L., Kang B.-S., Su C.-Y. // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. P. 3.
11. Robinson F., Zaworotko M.J. // Chem. Commun. 1995. P. 2413.
12. Sailaja S., Rajasekharan M.V. // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 4586.
13. Du M., Bu X.-H., Huang Z. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 552.
14. Gao E.-Q., Cheng A.-L., Xu Y.-X. et al. // Cryst. Growth Des. 2005. V. 5. P. 1005.
15. MacGillivray L.R., Groeneman R.H., Atwood L. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2676.
16. Liu Y.-Y., Yi L., Ding B. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. P. 517.
17. Zhang G.-Q., Yang G.-Q., Ma J.-S. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1897.
18. Kumar D.K., Das A., Dastidar P. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1903.
19. Huang X.-C., Zhang J.-P., Chen X.-M. // Cryst. Growth Des. 2006. V. 6. P. 1194.
20. Oh M., Stern C.L., Mirkin C.A. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2647.
21. Ciurtin D.M., Dong Y.-B., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 2825.
22. Diskin-Posner Y., Patra G.K., Goldberg I. // Dalton Trans. 2001. P. 2775.
23. Gao E.-Q., Cheng A.-L., Xu Y.-X. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 8822.
24. Withersby M.A., Blake A.J., Champness N.R. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 2259.
25. Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M. // Dalton Trans. 1999. P. 1799.
26. Dong Y.-B., Smith M.D., Layland R.C., zur Loye H.-C. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1156.
27. Yang W., Xiang Lin X. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 23. P. 11067.
28. Granifo J., Moreno Y., Garland M. T. et al. // J. Mol. Struct. 2010. V. 983. P. 76.
29. Jung O.-S., Park S.H., Kim K.M., Jang H.G. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5781.
30. Zaman M.B., Smith M.D., Ciurtin D.M., zur Loye H.-C. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 4895.
31. Chen C.-L., Goforth A.M., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 8762.
32. Patra G.K., Glodberg I. // Cryst. Growth Des. 2003. V. 3. P. 321.
33. Chen C.-L., Kang B.-S., Su C.-Y. // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. P. 3.
34. Dong Y.-B., Layland R.C., Smith M.D. et al. // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 3056.
35. Cui Y., Ngo H.L., Lin W. // Chem. Commun. 2003. P. 1388.
36. Chen C.-T., Suslick K.S. // Coord. Chem. Rev. 1993. V. 128. P. 293.
37. Leong W.L., Vittal J.J. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 688.
38. Song Y., Yu L., Gao Y. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 11603.
39. Miyasaka H., Julve M., Yamashita M., Clérac R. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 3420.
40. Mahmoudi G., Gurbanov A.V., Rodríguez-Hermida S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 9698.
41. Kennedy A.R., Waterson F.R.N. // Acta Crystallogr. C. 2003. V. 59. P. o613.
42. Calahorra A.J., San Sebastian E., Salinas-Castillo A. et al. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 3659.
43. Manna B., Singh S., Ghosh S.K. // J. Chem. Sci. 2014. V. 126. № 5. P. 1417.
44. Croitor L., Coropceanu E.B., Siminel A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2011. V. 11. P. 3536.
45. Croitor L., Coropceanu E.B., Masunov A.E. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3935.
46. Croitor L., Coropceanu E.B., Duca G. et al. // Polyhedron. 2017. V. 129. P. 9.
47. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
48. Paulin S., Kelly P., Williams K.B. et al. // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. P. m420.
49. Wang Q., Liang B., Zhang J.-Y. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. P. 2463.
50. Mahmoudi G., Morsali A., Hunter A.D., Zeller M. // CrystEngComm. 2007. V. 9. P. 704.
51. Метелица А.В., Бурлов А.С., Безуглый С.О. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 12. С. 894 (Metelitsa A.V., Burlov A.S., Borodkina I.G., et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2006. V. 32. № 12. P. 858. doi 10.1134/S1070328406120025).