

УДК 546.47/.49

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ С МОСТИКОВЫМ 3-АМИНОХИНОЛИНОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО И ПОЛИМЕРНОГО СТРОЕНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА¹

© 2021 г. В. В. Ковалев^{1, *}, Ю. В. Кокунов¹, М. А. Шмелев¹, Ю. К. Воронина¹, М. А. Кискин¹, Л. Д. Попов², И. Л. Еременко^{1, 3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Южный федеральный университет, Ростов-на Дону, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: kovavlad@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 29.09.2020 г.

Принята к публикации 02.10.2020 г.

При взаимодействии $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с 3-аминохинолином (3-Aq), в зависимости от соотношения реагентов и состава среды, получены молекулярный и полимерный комплексы $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(3\text{-Aq})] \cdot 2\text{MeCN}$ (I) и $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(3\text{-Aq})_2] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (II) соответственно. Соединения I, II изучены методами элементного анализа, РСА (CIF files CCDC № 2015059 (I), 2015060 (II)), РФА и люминесценции. В обоих случаях окружение атома кадмия представляет собой пентагональную бипирамиду. Молекулы 3-Aq в димере I являются мостиковыми лигандами, в полимере наряду с указанной функцией имеет место монодентатный характер связывания с Cd(II). Наличие Н-связей между атомами Н NH_2 -группы и атомом N сольватной молекулы MeCN и атомом О NO_3 -группы приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной сетки, которая дополнительно усилена межмолекулярными стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами 3-Aq соседних молекул. Оба соединения люминесцируют в красной области спектра. По сравнению со свободным 3-Aq смещение полос эмиссии димера I и полимера II в этой области составляет 93 и 38 нм соответственно.

Ключевые слова: нитрат кадмия, 3-аминохинолин, димер, полимер, структура, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X21040046

В последние годы синтез новых координационных полимерных соединений вызывает повышенный интерес. Основные цели в этой области — получение соединений с полезными физическими свойствами и построение корреляций структура—свойства. Топология комплексов во многом зависит от координационного поведения ионов металлов, природы противоионов, электронных и геометрических параметров лигандов, поэтому особый интерес представляет ион кадмия, координационные числа (КЧ) которого изменяются от 4 до 8. При выборе органического лиганда основное внимание уделяется N- и N,O-донорным гетероциклическим соединениям, в частности производным пиридина, что обусловлено устойчивостью образующихся соединений и высокой вероятностью реализации лиганд-центрированной люминесценции.

Хинолин и его производные часто используются для получения соединений, обладающих люминесцентными свойствами [1–3]. 3-Аминохинолин (3-Aq) способен связываться ионами металла обеими N-донорными функциональными группами (атомами N гетероцикла и аминогруппы). Два объединенных ароматических цикла могут участвовать в образовании π – π -стекинг-взаимодействий. Богатая π -система хинолина создает условия для реализации люминесцентных свойств координационных соединений с его участием. Слабые нековалентные взаимодействия (π – π -стекинг и водородные связи) существенно влияют на образование структуры, растворимость, термическое поведение, электронные и оптические свойства соединения. Наличие NH_2 -группы и π -системы в комплексах с 3-Aq создает условия для образования межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, придавая им и нелинейно-оптические свойства.

Комплексы кадмия(II) вызывают повышенный интерес из-за его способности одновременно об-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0132344X21040046 для авторизованных пользователей.

разовывать связи с различными донорами, проявляющими разнообразные способы координации. Данные о соединениях кадмия с 3-Аq ограничены работой, в которой описаны синтез и строение комплекса $[CdI_2(3-Aq)_2]$ с тетраэдрической координацией иона кадмия с монодентатно связанными молекулами 3-Аq [4]. Аналогичное строение имеет комплекс $[ZnCl_2(3-Aq)_2] \cdot H_2O$ [5]. В обоих случаях координация 3-Аq осуществляется через гетероциклический атом азота. Значительно больше информации о соединениях 3-аминопиридина (3-Аmpу) с ионами кадмия, в которых 3-Аmpу проявляет как монодентатную, так и бидентатно-мостиковую функции, координируясь к иону Cd^{2+} обоими атомами азота. Характер присоединения 3-Аmpу зависит от состава соединения, координационной сферы иона металла и соотношения 3-Аmpу : Cd в реакционной смеси.

В некоторых координационных полимерах соотношение связывающий лиганд : металл сопровождается изменением его размерности [6]. Ранее мы на примере координационных полимерных соединений нитрата кадмия с 2-амино-5-бромпиридином (Аbp) [7] показали, что изменение соотношения Аbp : Cd приводит к росту размерности продукта реакции от биядерного комплекса к 1D-координационному полимеру.

С целью расширения информации о получении и строении соединений кадмия с 3-Аq и определения факторов, влияющих на характер его координации, мы синтезировали димерный и полимерный соединения нитрата кадмия с 3-Аq с разным соотношением металл : лиганд, определили их состав, структуру и изучили спектры люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (“х. ч.”) и 3-аминохиолин (97%; Aldrich), ацетонитрил и метиловый спирт без дополнительной очистки (Химмед).

Синтез $[Cd(NO_3)_2(H_2O)(3-Aq)] \cdot 2MeCN$ (I). навески $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.68 г, 2.22 ммоль) и 3-Аq (0.32 г, 2.22 ммоль) отдельно растворяли в 10 и 8 мл MeCN соответственно. Растворы смешивали, нагревали до 30–35°C и после охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали. Полученный фильтрат выдерживали 2 ч в условиях медленной кристаллизации продукта реакции, затем образовавшиеся призматические кристаллы отделяли декантацией жидкой фазы и высу-

шивали на воздухе. По данным элементного анализа, кристаллы отвечали составу I.

Найдено, %: N 15.25; C 30.07; H 3.07.
Для $C_{11}H_{13}N_5O_7Cd$
вычислено, %: N 15.92; C 30.02; H 2.95.

Синтез $\{[Cd(NO_3)_2(3-Aq)_2] \cdot MeCN\}_n$ (II). Реакцию нитрата кадмия с двукратным избытком 3-Аq и выделение продукта реакции проводили аналогичным для I образом, но в качестве растворителя использовали смесь ацетонитрила с метанолом в объемном соотношении 3 : 1. После окончания реакции раствор фильтровали и выдерживали фильтрат в течение 3 сут в условиях медленного удаления растворителя. Выделенные кристаллы, по данным элементного анализа, отвечали составу комплекса II.

Найдено, %: N 17.28; C 42.35; H 3.90.
Для $C_{20}H_{19}N_7O_6Cd$
вычислено, %: N 17.28; C 42.32; H 3.37.

РСА монокристалла соединений I и II выполнен на дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) [8]. Введена полуэмпирическая поправка на поглощение [9]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода при атомах углерода органических лигандов генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены по комплексу программ SHELX-2014/2018 [10]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур для I и II приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных данных депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2015059 (I), 2015060 (II); http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА мелкокристаллических образцов I и II выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α , Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение).

Спектры возбуждения и эмиссии твердых образцов регистрировали при комнатной температуре в видимом диапазоне спектра с использованием спектрометра Perkin-Elmer LS-55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I кристаллизуется в виде сольвата с двумя молекулами MeCN в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$, центр инверсии лежит между двумя атомами кадмия, связанными в би-

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Брутто-формула	$C_{22}H_{26}N_{10}O_{14}Cd_2$	$C_{20}H_{19}N_7O_6Cd$
M	879.33	565.82
T , К	150(2)	
Сингония	Триклинная	
Пр. гр.	$P\bar{1}$	
Размер кристалла, мм	$0.24 \times 0.20 \times 0.18$	$0.40 \times 0.34 \times 0.28$
Цвет	Бесцветные	Бесцветные
a , Å	8.3365(2)	6.5810(12)
b , Å	10.4583(3)	9.2749(18)
c , Å	10.4888(3)	17.932(6)
α , град	111.0900(10)	80.779(11)
β , град	94.8920(10)	89.001(9)
γ , град	112.9110(10)	87.983(10)
V , Å ³	758.41(4)	1079.6(4)
Z	1	2
ρ (выч.), г/см ³	1.925	1.741
μ , мм ⁻¹	1.487	1.066
$F(000)$	436	568
Область сбора данных по θ , град	2.34–28.99	2.66–30.56
Интервалы индексов отражений	$-11 \leq h \leq 11$, $-14 \leq k \leq 14$, $-14 \leq l \leq 14$	$-8 \leq h \leq 9$, $-13 \leq k \leq 11$, $-25 \leq l \leq 25$
T_{\min}/T_{\max}	0.410/0.494	0.608/0.746
Число измерено отражений	9191	12664
Число независимых отражений	4062	6536
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3158	6101
R_{int}	0.0214	0.0217
Количество переменных уточнения	234	324
GOOF	0.996	1.080
R -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0220$ $wR_2 = 0.0490$	$R_1 = 0.0317$ $wR_2 = 0.0728$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0245$ $wR_2 = 0.0499$	$R_1 = 0.0355$ $wR_2 = 0.0744$
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, e/Å ³	-0.531/0.475	-1.179/1.099

ядерную молекулу двумя мостиковыми молекулами 3-Aq (рис. 1a). Каждый атом кадмия достраивает свое окружение (CdN_2O_5) до пентагональной бипирамиды координацией двух хелатных анионов NO_3^- и молекулы воды (табл. 2). Экваториальные позиции заняты атомами O NO_3 -групп и пиридинового атома N молекулы 3-Aq. Между атомами H NH_2 -группы и атомом N сольватной молекул MeCN и

атомом O NO_3 -группы соседней молекулы комплекса образованы H-связи (табл. 2). Координированная молекула образует две H-связи с атомами O NO_3 -групп соседних молекул комплекса. Такое H-связывание приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной сетки, которая дополнительно усилена межмолекулярными стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами 3-Aq соседних молекул (расстояние между центроида-

Таблица 2. Основные длины связей (Å), углы (град) и параметры водородных связей в I и II*

I		II	
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Cd(1)-O(4)	2.2771(14)	Cd(1)-O(1)	2.466(2)
Cd(1)-O(21)	2.3969(13)	Cd(1)-O(2)	2.510(2)
Cd(1)-O(22)	2.5439(14)	Cd(1)-O(4)	2.3552(17)
Cd(1)-O(31)	2.3765(14)	Cd(1)-O(5)	2.5026(18)
Cd(1)-O(32)	2.4525(14)	Cd(1)-N(1)	2.3426(17)
Cd(1)-N(1)	2.3240(15)	Cd(1)-N(2) ^a	2.3818(19)
Cd(1)-N(4) ^a	2.3877(16)	Cd(1)-N(4)	2.419(2)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
O(4)Cd(1)N(1)	108.73(5)	N(1)Cd(1)O(4)	140.91(6)
O(4)Cd(1)O(31)	89.10(5)	N(1)Cd(1)N(2) ^a	92.80(6)
N(1)Cd(1)O(31)	127.63(5)	O(4)Cd(1)N(2) ^a	89.27(6)
O(4)Cd(1)N(4) ^a	160.95(6)	N(1)Cd(1)N(4)	89.71(7)
N(1)Cd(1)N(4) ^a	88.52(5)	O(4)Cd(1)N(4)	84.81(6)
O(31)Cd(1)N(4) ^a	86.43(5)	N(2)Cd(1)N(4) ^a	173.21(6)
O(4)Cd(1)O(21)	82.83(5)	N(1)Cd(1)O(1)	95.95(6)
N(1)Cd(1)O(21)	99.23(5)	O(4)Cd(1)O(1)	122.05(6)
O(31)Cd(1)O(21)	132.32(5)	N(2)Cd(1)O(1) ^a	100.32(7)
N(4)Cd(1)O(21) ^a	86.52(5)	N(4)Cd(1)O(1)	85.68(7)
O(4)Cd(1)O(32)	80.53(5)	N(1)Cd(1)O(5)	88.06(6)
N(1)Cd(1)O(32)	80.85(5)	N(2)Cd(1)O(5) ^a	86.56(6)
N(4)Cd(1)O(32) ^a	111.04(5)	N(4)Cd(1)O(5)	87.23(7)
O(21)Cd(1)O(32)	162.41(5)	O(1)Cd(1)O(5)	171.83(6)
O(4)Cd(1)O(22)	81.61(5)	N(1)Cd(1)O(2)	147.00(6)
N(1)Cd(1)O(22)	149.16(5)	O(4)Cd(1)O(2)	71.88(6)
O(31)Cd(1)O(22)	80.18(5)	N(2)Cd(1)O(2) ^a	90.90(7)
N(4)Cd(1)O(22) ^a	79.38(5)	N(4)Cd(1)O(2)	90.42(7)
O(32)Cd(1)O(22)	129.96(4)	O(5)Cd(1)O(2)	124.91(6)
<i>d</i> (H...A), <i>d</i> (D...A), ∠DHA			
O(4)-H...O(21) ^b	2.18, 2.901, 176.7	N(2)-H...N(3) ^b	2.30, 3.172, 173.5
O(4)-H...O(33) ^c	2.00, 2.785, 167.6	N(2)-H...N(1S)	2.19, 3.001, 171.8
N(4)-H...O(23) ^d	2.10, 2.948, 159.6	N(4)-H...O(2) ^c	2.42, 3.236, 158.0
N(4)-H...N(13)	2.29, 3.093, 166.9		

* Коды симметрии: ^a 1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*; ^b 1 - *x*, -*y*, -*z*; ^c 1 - *x*, -*y*, 1 - *z*; ^d 1 + *x*, 1 + *y*, 1 + *z* (I); ^a 1 + *x*, *y*, *z*; ^b 1 - *x*, 1 + *y*, *z*; ^c 1 - *x*, *y*, *z* (II).

ми пиридинового и бензольного колец составляет 3.686 Å, кратчайшее расстояние - C(4)...C(10) (2 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*) 3.346 Å (рис. 16).

Соединение II кристаллизуется в виде сольвата с одной молекулой MeCN в триклинной про-

странственной группе $P\bar{1}$. Центр инверсии располагается между атомами Cd двух полимерных цепочек. Элементарным звеном координационного полимера является моноядерный фрагмент, состоящий из двух хелатных анионов NO₃⁻, моно-

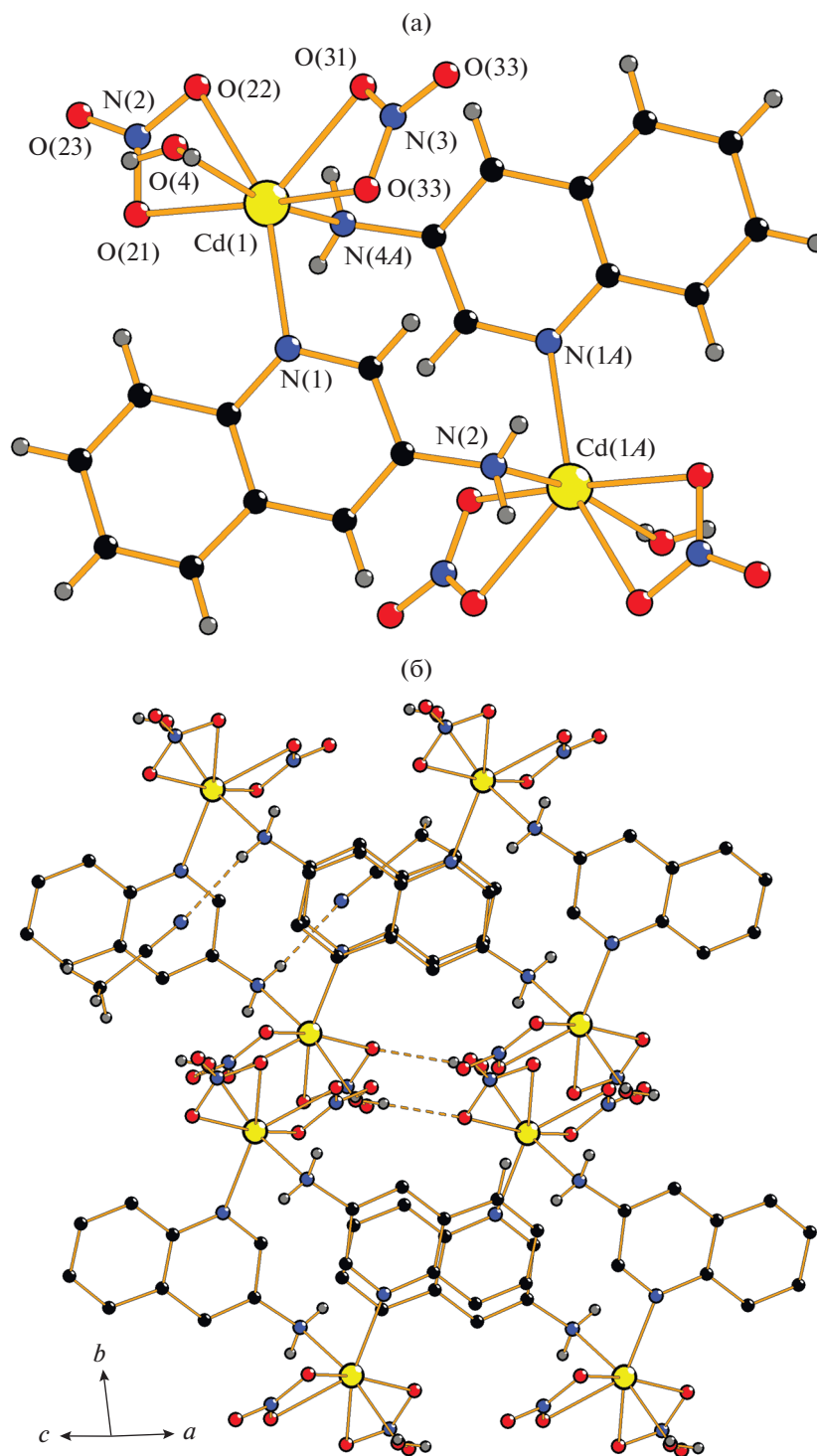


Рис. 1. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) комплекса I. Атомы Н при атомах углерода 3-Аq не показаны, пунктиром обозначены межмолекулярные Н-связи.

дентатной молекулы 3-Аq, координированной атомом NH_2 -группы и двух атомов N двух мостиковых молекул 3-Аq (рис. 2а, табл. 2). Геометрия окружения атома Cd (CdN_3O_4) соответствует пентагональной бипирамиде с атомами O и атомом N

пиридинового цикла в экваториальных позициях. Атомы H NH_2 -группы мостиковой молекулы Аq участвуют в образовании Н-связей с атомами N сольватной молекулы MeCN и некоординированного пиридинового цикла соседней цепочки

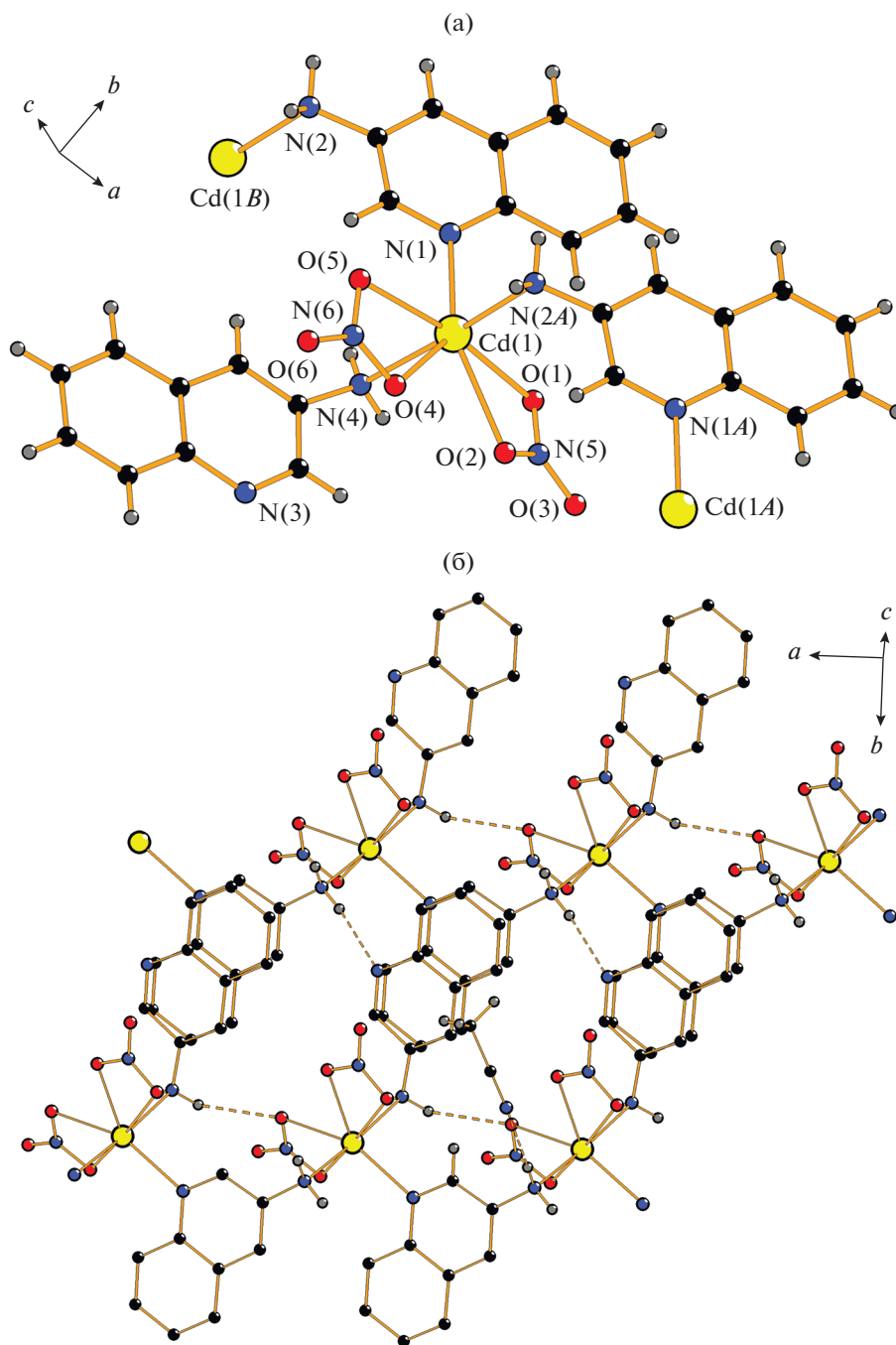


Рис. 2. Фрагменты полимерной цепи (а) и кристаллической упаковки (б) комплекса II. Атомы Н при атомах углерода 3-Аq не показаны, пунктиром обозначены межмолекулярные Н-связи.

(табл. 2); также наблюдается внутримолекулярная Н-связь между атомом Н NH_2 -группы монодентатно координированной молекулы 3-Аq и атомом О NO_3 -группы. Дополнительно цепочки связаны между собой межмолекулярными стекинг-взаимодействиями между ароматическими фрагментами 3-Аq (расстояния между центроидами ароматических колец составляют 3.587–3.778 Å,

кратчайшее расстояние – $\text{N}(3)\dots\text{C}(9)$ ($x, -1 + y, z$) 3.366 Å.

Фазовая чистота образцов I и II подтверждена методом РФА (рис. S1).

На рис. 3 представлены спектры эмиссии и возбуждения лиганда 3-Аq и комплексов I и II. Спектры эмиссии образцов содержат интенсивные широкие несимметричные линии: 417 нм

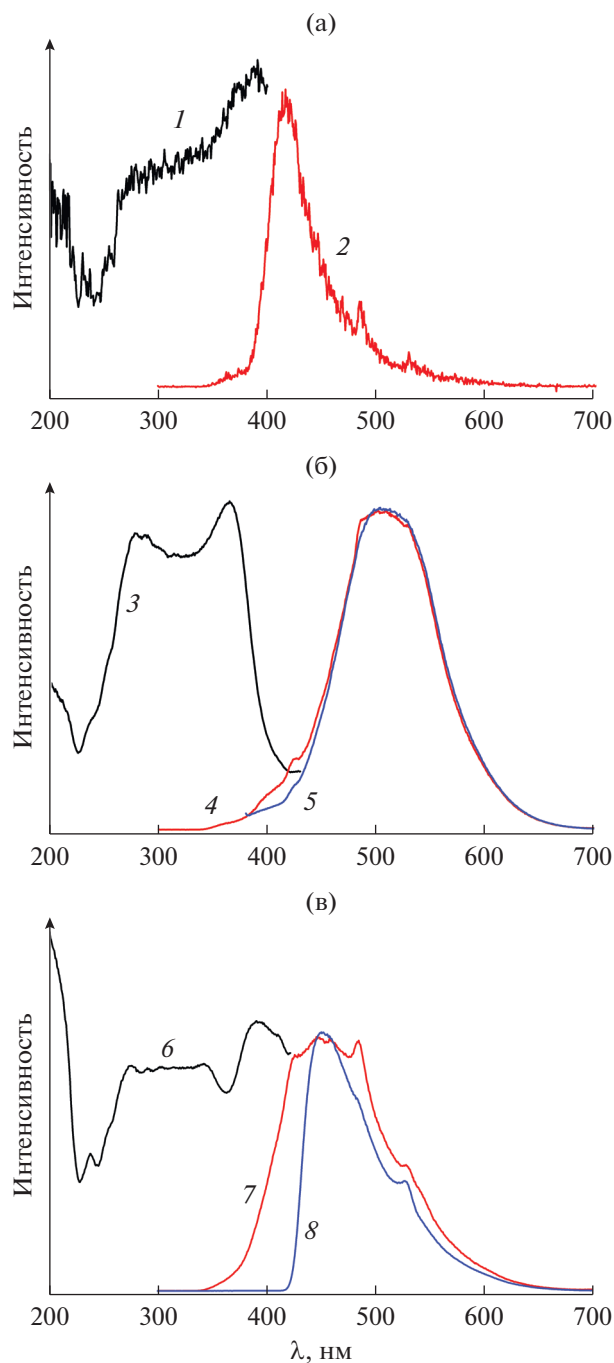


Рис. 3. Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{эм}} = 417$ (1), 510 (3), 455 нм (6)) и эмиссии ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ (2), 280 (4), 365 (5), 275 (7), 390 нм (8)) для твердых образцов 3-Aq (а), I (б) и II (в) соответственно, при комнатной температуре.

($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) для 3-Aq, 510 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ и 365 нм) для I и 455 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 275$ и 390 нм) для II. Отмечено смещение полос эмиссии в красную область для I и II на 93 и 38 нм соответственно, по сравнению со свободным 3-Aq. Подобное красное смещение наблюдалось в спектрах эмиссии соединений d^0 -металлов с 8-аминохинолином [11–13]. Указанная

эмиссия связана с π - π -внутрилигандными переходами. Смещение полосы люминесценции в красную область в спектре димера I больше, чем полимера II. Хотя в обоих случаях КЧ иона Cd равно 7, окружение у них различается: в димере I координационные места у иона Cd занимают аминогруппы 3-Aq, в полимере II – одна NH_2 -группа 3-Aq и один атом O молекулы воды.

Таким образом, при взаимодействии нитрата кадмия с 3-аминохинолином при различных соотношениях реагирующих компонентов и вариации составов растворителей были получены два новых координационных соединения нитрата кадмия, в которых 3-Aq выполняет мостиковую функцию. Полученные соединения представляют собой биядерный комплекс ($L : \text{Cd} = 1 : 1$) и 1D-полимер ($L : \text{Cd} = 2 : 1$). В обоих случаях координационное число атомов кадмия равно семи, геометрия полиэдров соответствует пентагональной бипирамиде. Нитрат-анионы координированы к атомам кадмия по хелатному типу. Оба соединения люминесцируют в красной области спектра.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Соединения получены и исследованы в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. РСА монокристаллов, РФА, люминесценция и элементный анализ выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao S., Fan R.Q., Wang M. et al. // *RSA Advances*. 2015. V. 5. № 54. P. 43705.
2. Mirzaei M., Eshtiagh-Hosseini H., Bolouri Z. et al. // *Cryst. Growth. Des.* 2015. V. 15. № 3. P. 1351.
3. Pairu M.K., Dinda J., Lu T.-H. // *Polyhedron*. 2007. V. 26. P. 4131.
4. Azam M., Al-Resayes S.I., Pallepogu R. et al. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2016. V. 20. P. 120.
5. Azam M., Al-Resayes S.I., Pallepogu R. // *Helv. Chim. Acta*. 2016. V. 99. P. 20.
6. Nather C., Jess I., Germann L.S. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 1245.
7. Ковалев В.В., Кокунов Ю.В., Воронина Ю.В. и др. // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 6. С. 376 (Kovalev V.V., Kokunov Yu.V., Voronina Yu.K. et al. // *Russ. J. Coord.*

- Chem. 2020. V. 46. № 6. P. 420).
<https://doi.org/10.1134/S1070328420060032>
8. SMART (control) and SAINT (integration). Software. Version 5.0. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
 9. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. P. 3.
 10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
 11. Niu C., Wan X., Zheng X. et al. // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. P. 1997.
 12. Bai Y., Gao H., Dang D.-B. et al. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2009. V. 39. P. 518.
 13. Xu H., Xue C., Huang R.-Y. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem. 2015. V. 45. P. 1565.