

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КАДМИЯ С ДИ(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАН-4,4'-ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2022 г. Е. А. Першина^{1, 2}, Н. П. Бурлуцкий³, Д. И. Павлов¹, А. А. Рядун¹, В. П. Федин¹, А. С. Потапов^{1, 4, *}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

⁴ Некоммерческое акционерное общество “Торайгыров Университет”, Павлодар, Казахстан

*e-mail: potapov@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Синтезированы координационные полимеры кадмия(II) с производными ди(пиразол-1-ил)алканов – бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновой кислотой (H_2L^1) и 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропан-4,4'-дикарбоновой кислотой (H_2L^2). Кристаллическая структура продуктов была установлена методом рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2172853 (I), 2172854 (II)). Ионы Cd^{2+} и дикарбоновая кислота с одной метиленовой группой между пиразольными циклами образуют трехмерный координационный полимер с однократным взаимопроращением координационных сеток, тогда как в случае трех метиленовых групп образуется двухмерный координационный полимер, слои которого связаны водородными связями с участием молекул воды в координационной сфере ионов Cd^{2+} . В спектрах люминесценции полученных координационных полимеров наблюдалось две полосы – с локальным внутрелигандным возбуждением и переносом заряда металл-лиганд.

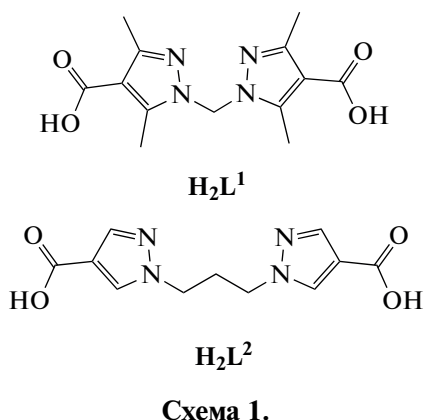
Ключевые слова: координационные полимеры, кадмий, пиразол, дикарбоновые кислоты, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X2210005X

Ди(пиразол-1-ил)алканы являются нейтральными бидентатными лигандами, координационная химия которых изучена достаточно хорошо и охарактеризованы комплексы с большинством ионов металлов [1]. Вместе с тем наличие только двух донорных атомов азота в этих лигандах приводит, как правило, к образованию молекулярных комплексов или непористых координационных полимеров [2]. Введение в пиразольные циклы функциональных групп с донорными атомами, способными образовывать дополнительные координационные связи с ионами металлов, должно существенно расширить разнообразие возможных координационных соединений с такими лигандами. Карбоксильные производные самого пиразола ранее успешно применялись для синтеза пористых металл-органических координационных полиме-

ров с ценными сорбционными, каталитическими и люминесцентными свойствами [3–5]. При этом координационная химия дикарбоксильных производных ди(пиразол-1-ил)алканов еще только начинает изучаться и до сих пор была ограничена производными ди(пиразол-1-ил)метана [6, 7]. Недавно нами были разработаны методики синтеза 4,4'-дикарбоксильных производных ди(пиразол-1-ил)алканов с различной длиной полиметиленового линкера и заместителями в пиразольных циклах [8, 9].

В настоящей работе сообщается о первых примерах синтеза металл-органических координационных полимеров с двумя из таких лигандов – бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновой кислотой (H_2L^1) и 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропан-4,4'-дикарбоновой кислотой (H_2L^2 , схема 1).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные растворители и реагенты марки “х. ч.” использовали без дополнительной очистки. Лиганды H_2L^1 и H_2L^2 синтезировали по разработанным нами ранее методикам [8]. Исходные ди(пиразол-1-ил)алканы получали как описано в [10, 11]. ИК-спектры поглощения в таблетках KBr в диапазоне 4000–400 cm^{-1} записывали на Фурье-спектрометре VERTEX 80. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube. Дифрактограммы порошкообразных образцов регистрировали на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (излучение CuK_{α}). Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов со скоростью 10°C/мин в атмосфере гелия.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции, а также времена жизни фотолюминесценции снимали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенный фотоэлектронным умножителем R2658. Прибор оснащен системой измерения времени жизни флуоресценции на основе технологии времякоррелированного счета единичных фотонов (TCSPC) для измерения кинетики затухания эмиссии. Для измерения времен жизни в наносекундном диапазоне прибор укомплектован набором твердотельных лазеров различных длин волн.

РСА. Кристаллографические данные для соединений I и II получены при 170 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенный двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(MoK_{\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование с шагом 0.5°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro [12]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием пакета SHELXT [13] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) при-

ближении с использованием пакета SHELXL [14]. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры соединений I и II депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2172853 (I), 2172854 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk; www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

Синтез координационного полимера $\{[Cd(L^1)] \cdot DMF\}_n$ (I). В стеклянную вials объемом 4 мл с завинчивающейся крышкой помещали $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (16 мг, 0.052 ммоль) и дикарбоновую кислоту H_2L^1 (15 мг, 0.051 ммоль), добавляли 1 мл смеси ДМФА– H_2O –EtOH (4 : 2 : 1) и выдерживали в термощкафу при 100°C в течение 48 ч. Выпавшие желтоватые кристаллы отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 18 мг (75%).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3022 $\nu(C-H_{алиф})$, 2926 $\nu(C-H_{алиф})$, 1657 $\nu_{ас}(COO^-)$, 1572 $\nu(Pz)$, 1485 $\nu_s(COO^-)$, 1008 $\nu(Pz)$.

Найдено, %: C 40.4; H 4.5; N 14.3.

Для $C_{16}H_{21}N_5O_5Cd$

вычислено, %: C 40.39; H 4.45; N 14.72.

Синтез координационного полимера $\{[Cd(L^2)(H_2O)_2] \cdot DMF\}_n$ (II) выполняли аналогично соединению I из $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (16 мг, 0.052 ммоль) и дикарбоновой кислоты H_2L^2 (14 мг, 0.053 ммоль) в 10 мл смеси ДМФА– H_2O –EtOH (4 : 2 : 1). Выход бесцветных кристаллов 16 мг (64%).

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3287 ш $\nu(O-H)$, 3130 $\nu(C-H_{аром})$, 2941 $\nu(C-H_{алиф})$, 1659 $\nu_{ас}(COO^-)$, 1562 $\nu(Pz)$, 1429 $\nu_s(COO^-)$, 1004 $\nu(Pz)$.

Найдено, %: C 34.6; H 4.0; N 14.1.

Для $C_{14}H_{21}N_5O_7Cd$

вычислено, %: C 34.76; H 4.38; N 14.48.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Координационные полимеры I и II были получены при взаимодействии нитрата кадмия с дикарбоновыми кислотами H_2L^1 или H_2L^2 в сольво-термальных условиях в смеси растворителей ДМФА– H_2O –EtOH (4 : 2 : 1) при 100°C. Условия синтеза оптимизировали варьированием температуры и состава растворителя с целью получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Соединение I кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в хиральной пространственной

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры эксперимента и уточнения для соединений I и II

Параметр	Значение	
	I	II
Формула	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₄ Cd	C ₁₄ H ₂₁ N ₅ O ₇ Cd
<i>M</i>	402.69	483.77
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> 4 ₃ 2 ₁ 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>Z</i>	8	4
<i>a</i> , Å	12.4691(5)	11.1572(3)
<i>b</i> , Å	12.4691(5)	12.0791(3)
<i>c</i> , Å	21.1780(12)	13.1659(4)
β, град	90	91.814(2)
<i>V</i> , Å ³	3292.7(3)	1773.47(8)
ρ(выч.), г см ⁻³	1.625	1.812
μ, см ⁻¹	1.35	1.28
<i>F</i> (000)	1600	976
Измеренных отражений	8851	8648
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	3714 (0.046)	3943 (0.020)
Отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3431	3514
Число параметров	203	256
<i>R</i> ₁	0.055	0.023
<i>wR</i> ₂	0.129	0.049
GOOF	1.25	1.040
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e Å ⁻³	1.39/−0.73	0.38/−0.34
Параметр Флэка	0.04(3)	

группе *P*4₃2₁2 (табл. 1). Асимметрическая единица включает одну молекулу лиганда L¹ в депротонированной форме и один ион Cd²⁺. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц. Ион Cd²⁺ находится в искаженном октаэдрическом окружении и координирует три аниона лиганда L¹ – два посредством карбоксильных групп с бидентатной координацией и один за счет атомов азота в положениях 2 пиразольных циклов по бидентатно-циклическому типу координации (рис. 1а). В результате анионы лиганда L¹ связывают ионы Cd²⁺ в трех направлениях с образованием трехмерного координационного полимера (рис. 1б). Связывающие соседние ионы Cd²⁺ лиганды L¹ располагаются по спирали, что обуславливает хиральность структуры в целом. При упаковке две сетки координационного полимера взаимно конкатенированы (рис. 1в).

Соединение II кристаллизуется в моноклинной сингонии, в centrosymmetric пространственной группе *P*2₁/*n* (табл. 1). Асимметрическая единица включает один ион Cd²⁺, одну молекулу ли-

ганда L² в депротонированной форме, две молекулы воды и одну молекулу ДМФА. Элементарная ячейка включает четыре формульных единицы. Ион Cd²⁺ находится в незначительно искаженном октаэдрическом окружении и координирует три аниона лиганда L² – два посредством карбоксильных групп с монодентатной координацией и один за счет атомов азота в положениях 2 пиразольных циклов по бидентатно-циклическому типу координации с образованием восьмичленного хелатного цикла (рис. 2а). Два координационных места иона Cd²⁺ занимают две молекулы воды. В целом соединение II представляет собой двухмерный координационный полимер, слои которого располагаются параллельно кристаллографической плоскости *ab* (рис. 2б). Упаковка слоев приводит к образованию каналов, ориентированных вдоль кристаллографической оси *c*, заполненных сольватными молекулами ДМФА. При упаковке слои связываются водородными связями между координированными молекулами воды (рис. 2в, межатомное расстояние O(5)–O(6) 2.849(2) Å), а также между молекулами воды и

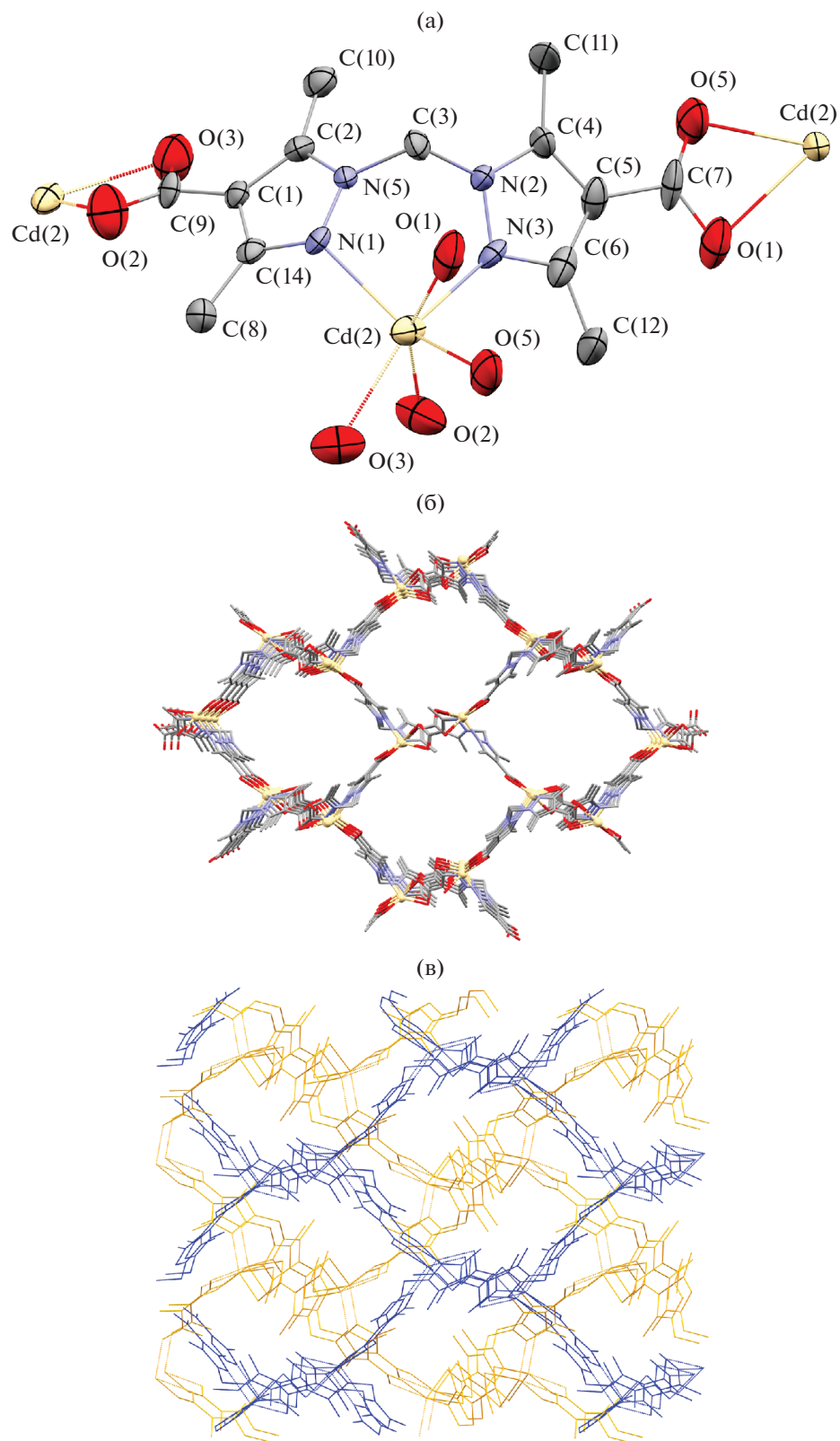


Рис. 1. Элементарное звено координационного полимера I (а); структура трехмерной сетки I (б); фрагмент кристаллической структуры I, показывающий однократное взаимопрорастание координационных сеток. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны.

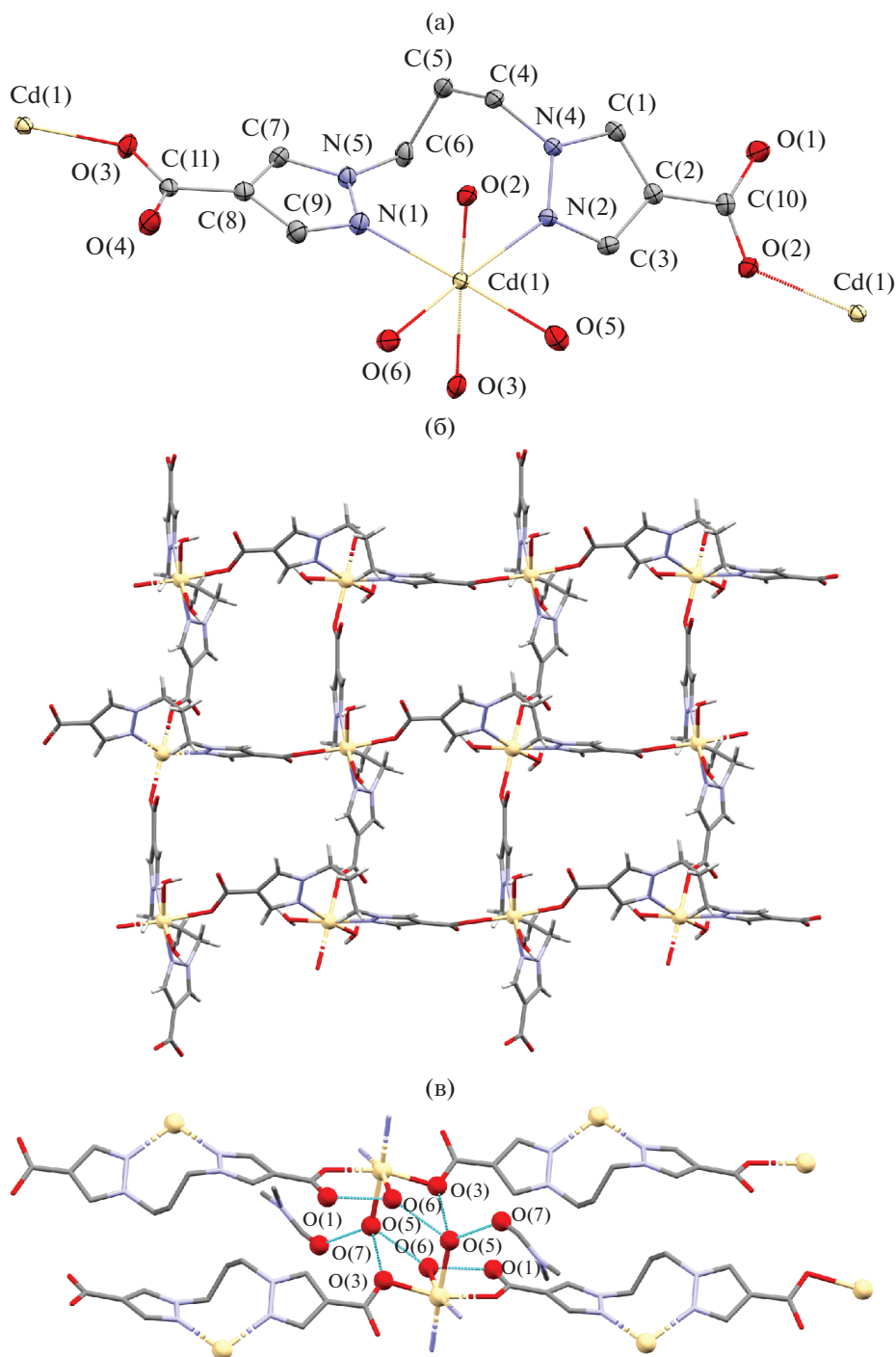


Рис. 2. Элементарное звено координационного полимера II (а); фрагмент двухмерной сетки II (б); фрагмент кристаллической структуры II, показывающий образование водородных связей с участием молекул воды. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%, атомы водорода не показаны, сольватные молекулы ДМФА не показаны.

атомами кислорода карбоксилатных групп (расстояние O(3)–O(5) 2.665(2) Å). Молекулы воды также образуют водородные связи с атомами кислорода сольватных молекул ДМФА (O(5)–O(7) 2.662(2) Å) и атомами кислорода карбоксильных групп в пределах одного слоя (O(1)–O(6) 2.583(2) Å).

Значения длин связей в координационных полиэдрах ионов Cd²⁺ в соединениях I и II приведены в табл. 2.

Фазовая и химическая чистота соединений I и II была подтверждена методами рентгенофазового и элементного анализов, расчетные и экспери-

Таблица 2. Избранные длины связей в структурах соединений I и II

Соединение I		Соединение II	
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Cd(2)–O(5)	2.237(7)	Cd(1)–O(3)	2.2625(14)
Cd(2)–O(2) ⁱ	2.281(8)	Cd(1)–O(2) ⁱⁱⁱ	2.3076(14)
Cd(2)–N(1 ⁱⁱ) ⁱⁱ	2.319(6)	Cd(1)–N(2) ^{iv}	2.3106(16)
Cd(2)–N(3 ⁱⁱ) ⁱⁱ	2.353(7)	Cd(1)–N(1) ^{iv}	2.3322(16)
Cd(2)–O(30) ⁱ	2.372(8)	Cd(1)–O(5)	2.3486(15)
Cd(2)–O(1)	2.487(8)	Cd(1)–O(6)	2.3552(15)
Cd(2)–C(7)	2.678(10)		
Cd(2)–C(9) ⁱ	2.704(9)		

Операции симметрии: ⁱ $-x + 2, -y + 1, z + 1/2$; ⁱⁱ $x + 1/2, -y + 1/2, -z + 5/4$; ⁱⁱⁱ $x + 1, y - 1, z$; ^{iv} $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 3/2$.

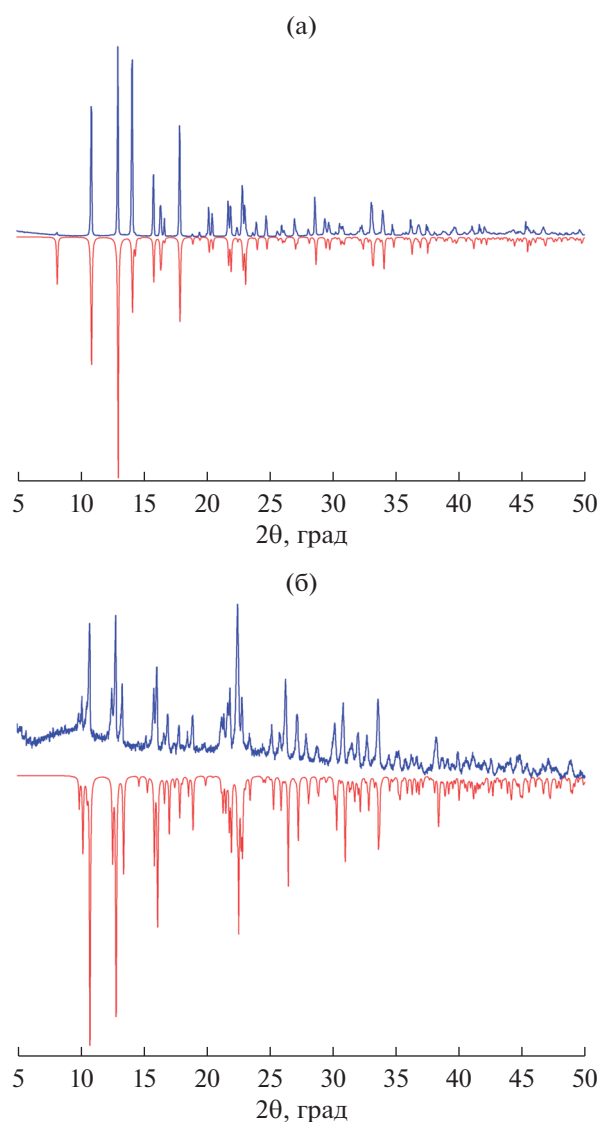


Рис. 3. Экспериментальные (вверху) и расчетные (внизу) дифрактограммы порошков координационных полимеров I (а) и II (б).

ментальные дифрактограммы приведены на рис. 3.

По данным ТГА, соединение I практически не теряет массу при нагревании до 300°C, а затем происходит потеря включенных молекул растворителя, протекающая одновременно с разложением каркаса (рис. 4). Термическое разложение соединения II протекает в несколько ступеней. В интервале 85–125°C происходит потеря двух координированных молекул воды и частично сольватных молекул ДМФА. Полное удаление молекул ДМФА заканчивается при 280°C, а выше этой температуры начинается разложение координационного полимера (рис. 4).

В ИК-спектрах координационных полимеров наблюдаются характеристичные интенсивные полосы валентных колебаний пиразольных циклов вблизи 1560 и 1005 cm^{-1} , а также полосы асимметричных и симметричных валентных колеба-

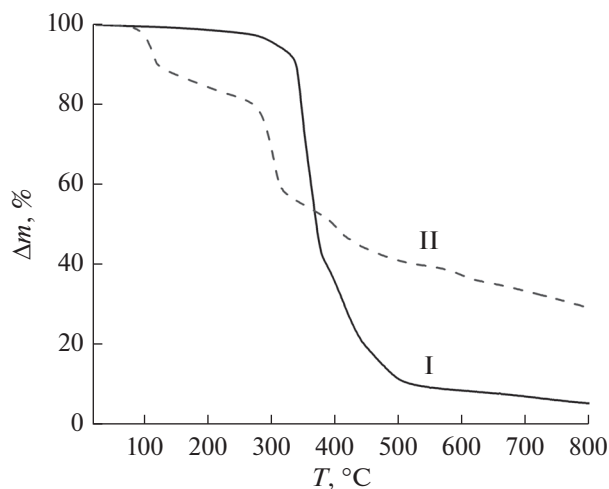


Рис. 4. Термогравиметрические кривые координационных полимеров I и II.

ний карбоксилатных групп. В ИК-спектре соединения I эти полосы расположены на меньшем расстоянии друг от друга ($\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-) = 172 \text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектром соединения II ($\Delta = 230 \text{ см}^{-1}$). Различие в положениях указанных полос согласуется с различным способом координации карбоксилатных групп – бидентатно-циклическим в соединении I и монодентатным в соединении II [15].

Координационные соединения кадмия(II) часто проявляют выраженную люминесценцию [16, 17], в связи с этим нами были исследованы люминесцентные свойства синтезированных координационных полимеров I и II и входящих в их состав лигандов. В спектре возбуждения фотолюминесценции лиганда H_2L^1 наблюдается широкая полоса с максимумом поглощения при 272 нм и плечом около 310 нм, соответствующими $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -переходам в пиразольных циклах. Полоса эмиссии имеет колебательную структуру с максимумом 380 нм, положение которого не зависит от длины волны возбуждения (рис. 5а). Спектры возбуждения и эмиссии лиганда H_2L^2 содержат по одной полосе с максимумами 277 и 343 нм.

Спектры возбуждения люминесценции соединений I и II имеют сложный вид и состоят из нескольких полос с максимумами 376, 291 нм для соединения I и 376, 309, 274 нм для соединения II (рис. 5б). В спектре эмиссии соединения I наблюдается полоса при 370 нм и плечо около 460 нм. Аналогично, в спектре эмиссии соединения II присутствует полоса с максимумом 340 нм, а длинноволновая полоса вместо плеча имеет выраженный максимум при 470 нм (рис. 5б). Близость положений максимумов поглощения и эмиссии коротковолновых полос к соответствующим полосам в спектрах свободных лигандов позволяет отнести их к внутрелигандной флуоресценции, а появляющиеся в спектрах эмиссии координационных полимеров I и II длинноволновые полосы следует связывать с переходами металл–лиганд (MLCT).

Таким образом, были синтезированы и структурно охарактеризованы координационные полимеры кадмия с дикарбоксильными производными ди(пиразол-1-ил)алканов, демонстрирующих потенциал этих новых лигандов для построения координационных полимеров различной размерности. Координационный полимер II является первым примером координационного соединения с дикарбоновой кислотой H_2L^2 , а I – лишь вторым примером с анионами кислоты H_2L^1 в качестве лигандов.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

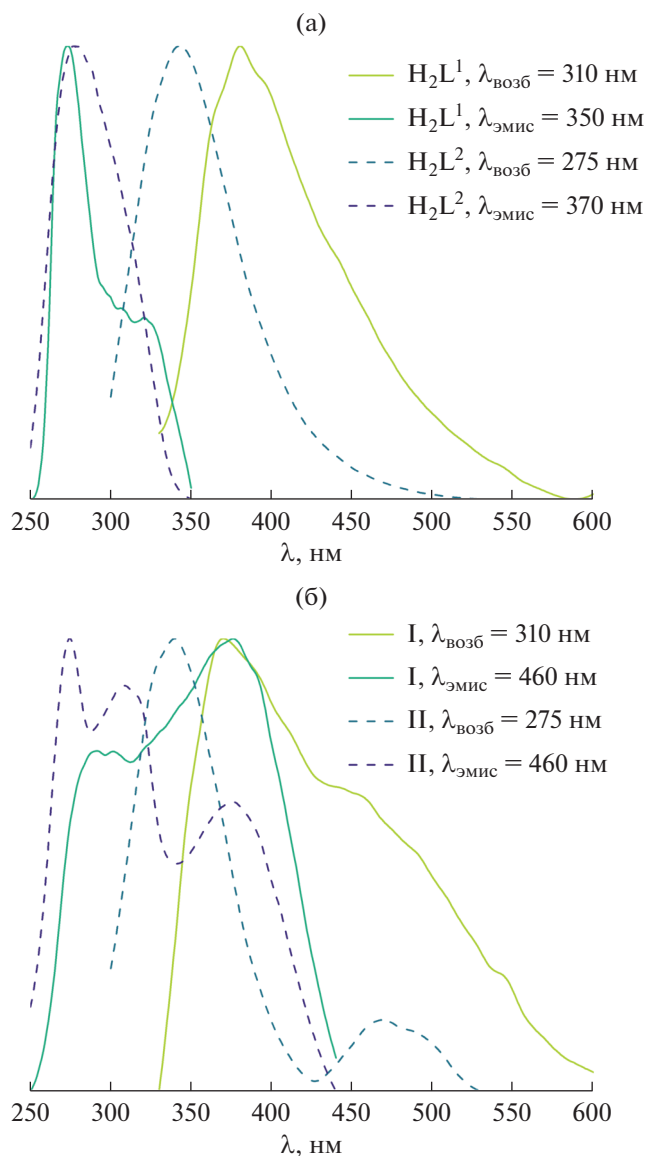


Рис. 5. Спектры возбуждения и эмиссии фотолюминесценции дикарбоновых кислот H_2L^1 , H_2L^2 (а) и координационных полимеров I и II (б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08856049). Физико-химическая характеристика синтезированных соединений осуществлялась в центре коллективного пользования ИНХ СО РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 663.

2. Potapov A.S., Domina G.A., Petrenko T.V. et al. // Polyhedron. 2012. V. 33. P. 150.
3. Liu Q., Song Y., Ma Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 488.
4. Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I.V. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 445. Art 214084.
5. Wu T., Huang S., Yang H. et al. // ACS Mater. Lett. 2022. V. 4. P. 751.
6. Kivi C.E., Gelfand B.S., Dureckova H. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 14104.
7. Gimeno-Fonquernie P., Liang W., Albalad J. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 957.
8. Burlutskiy N.P., Potapov A.S. // Molecules. 2021. V. 26. 413.
9. Pershina E.A., Pavlov D.I., Burlutskiy N.P., Potapov A.S. // Molbank. 2021. № 4. Art. M1298.
10. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. // European J. Org. Chem. 2007. P. 5112.
11. Potapov A.S., Khlebnikov A.I. // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 2683.
12. CrysAlisPro. Agilent Technologies. Version 1.171.34.49 (release 20-01-2011 CrysAlis171.NET).
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
14. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
15. Deacon G.B., Phillips R.J. // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. P. 227.
16. Ковалев В.В., Кокунов Ю.В., Шмелев М.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 4. С. 237 (Kovalev V.V., Kokunov Y.V., Shmelev M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. P. 272).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421040047>
17. Павлов Д.И., Рядун А.А., Самсоненко Д.Г. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 5. С. 857 (Pavlov D.I., Ryadun A.A., Samsonenko D.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2021. V. 70. P. 857).
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3159-6>