

УДК 546.04+548.315

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КАДМИЙ(II)-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

© 2023 г. Б. Сюй¹, В. Яо¹, С. Юй^{2, 3}, Д. Г. Самсоненко², В. П. Федин^{2, 3, *}, Э. Гао^{1, *}

¹Китайско-российский институт химии инженерных материалов, Школа химической инженерии, Университет науки и технологий Ляонин, Аньшань, Китай

²Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

В условиях сольвотермального синтеза с высоким выходом получен новый металл-органический координационный полимер состава $Cd[H_2L]$ (I), где $H_4L = 4,4'-(2,2'$ -бипиридин)-6,6'-диил-бис(окси)дифталева кислота). По данным рентгеноструктурного анализа, каждый катион Cd(II) связывает четыре органических лиганда: один посредством координации хелатного бипиридинного фрагмента, два посредством бидентатной координации депротонированных СОО-групп и еще один посредством монодентатной координации протонированной карбоксилатной группы. Полученный трехмерный металл-органический каркас не содержит свободного пространства, способного включать гостевые молекулы. Соединение I охарактеризовано методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, элементного (С, Н, N) и термогравиметрического анализов, а также для него записаны спектры люминесценции.

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, синтез, рентгеноструктурный анализ, поликарбоксилатные лиганды, комплексы кадмия(II), люминесценция

DOI: 10.31857/S0132344X23600133, **EDN:** LPTJNX

Растущий интерес к металл-органическим координационным полимерам (МОКП, MOF) в первую очередь обусловлен перспективами их применения для разработки функциональных материалов с уникальными или улучшенными характеристиками, что позволит создать, например новое поколение мембран и сенсоров, гетерогенных катализаторов, протонпроводящих материалов [1, 2]. Очевидно, что свойства МОКП определяются топологией каркаса, а также природой неорганических и органических строительных блоков. Типичными примерами политопных лигандов для получения МОКП являются анионы поликарбоновых кислот, и терефталат является наиболее широко распространенным лигандом в этой химии.

Особое внимание уделяется в последнее время функционализированным МОКП, содержащим в органическом фрагменте свободные функциональные группы такие как $-COOH$, $-SO_3H$,

$-NH_2$, $-SH$ [3]. Такие каркасы можно получить или прямым синтезом, или с использованием постсинтетической модификации уже полученного каркаса. Металл-органические координационные полимеры, содержащие свободные карбоксилатные группы (MOF-COOH), демонстрируют значительный прогресс и перспективы в таких приложениях как адсорбция, катализ, протонная проводимость, сенсоры [4–7].

В настоящей работе описаны синтез, строение и свойства нового МОКП $Cd[H_2L]$, построенного на основе Cd(II) и дианионов 4,4'-([2,2'-бипиридин]-6,6'-диил-бис(окси)дифталева кислота) (H_4L). В полученном трехмерном каркасе присутствуют свободные карбоксильные группы, каркас термически и гидролитически стабилен, однако не является пористым. Структурная формула H_4L представлена на схеме 1.

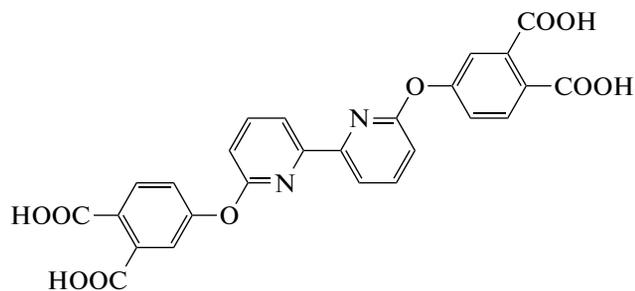


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты и растворители были чистоты не ниже “х. ч.” и использовались без дополнительной очистки. Лиганд H_4L ($C_{26}H_{16}N_2O_{10}$) был предоставлен Jinan Henghua Sci.& Tec.Co. Ltd.

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000 в таблетках KBr в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе VarioMICROcube. Данные рентгенофазового анализа (РФА) получали на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$). Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris при линейном нагревании образцов в диапазоне температур $30\text{--}850^\circ\text{C}$ со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в атмосфере He. Спектры твердотельной люминесценции записывали на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащенный 450 Вт Хе-лампой и детектором PM-1073 PMT. Электропроводность образцов измеряли методом электрохимической импедансной спектроскопии в двухэлектродной ячейке на приборе Precision LCR Meter IPU-1RLC-1/2008 в диапазоне частот переменного тока $1\text{--}3.3\text{ МГц}$ и Instek (диапазон частот $12\text{ Гц--}200\text{ кГц}$). Измерение электропроводности при температуре 300°C проводили в атмосфере аргона. Электропроводность (σ) рассчитывали по следующему уравнению: $\sigma = lR^{-1}S^{-1}$, где l толщина; R – сопротивление электролита, S – эффективная площадь электролита.

Синтез 4,4'-([2,2'-бипиридин]-6,6'-диилбис(окси))дифталат кадмия(II), $Cd[H_2L]$ (I). Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (30.8 мг, 0.1 ммоль), H_4L (51.6 мг, 0.1 ммоль) и 20 мл смеси ацетонитрил–вода ($v : v = 1 : 3$) обрабатывали 10 мин в ультразвуковой ванне. Полученную смесь переносили в стеклянную ампулу объемом 30 мл, которую запаивали и выдерживали 96 ч при температуре 120°C до образования пластинчатых кристаллов желтого цвета. После охлаждения до комнатной температуры кристаллы отфильтровывали, промывали смесью ацетонитрил–вода (об./об. = 1 : 3) и высушивали на воздухе. Выход I 73%.

ИК-спектр, (KBr; ν , см^{-1}): $3082\text{ } \nu(C-H)$, $1748\text{ } \nu(COOH)$, $1718\text{ } \nu(COOH)$, $1583\text{ } \nu_{as}(C=O)$, $1541\text{ } \nu_{as}(C=O)$, $1438\text{ } \nu_{as}(COO^-)$, 1143, 1012.

Найдено, %: C 49.51; H 2.22; N 4.61.
Для $C_{26}H_{14}N_2O_{10}Cd$
вычислено, %: C 49.82; H 2.25; N 4.47.

РСА для двойникового кристалла соединения I проведен при 150 К на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенный двухкоординатным детектором PHOTON III и микрофокусным источником рентгеновского излучения ($\lambda(MoK\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$). Учет поглощения проведен с использованием программы SADABS [8]. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT [9] и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием программы SHELXL [10]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2241352; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислота H_4L содержит четыре карбоксильные группы (схема 1), которые могут координировать катионы металлов и образовывать молекулярные комплексы или координационные полимеры. Кроме того, лиганд содержит бипиридинный фрагмент, который может связывать атомы переходных металлов и эфирные группировки, обеспечивающие конформационную лабильность лиганда. Такой интересный, на наш взгляд, лиганд коммерчески доступен, однако в литературе отсутствуют сведения о каких-либо его молекулярных комплексах или МОКП.

Пластинчатые кристаллы желтого цвета соединения I получены с высоким выходом в условиях сольвоотермального синтеза при нагревании стехиометрических количеств нитрата кадмия(II) и кислоты H_4L в смеси ацетонитрила и воды. При изменении экспериментальных условий (соотношение реагентов, температура, растворитель, время синтеза) не удается получить I или же его выход уменьшается.

Строение I установлено методом РСА. По данным РСА, независимая часть структуры I содержит катион кадмия(II) и дианион H_2L^{2-} . Координационное окружение Cd(II) состоит из двух атомов

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры утонения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{26}H_{14}N_2O_{10}Cd$
M	626.79
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	14.3665(9)
$b, \text{Å}$	17.9515(12)
$c, \text{Å}$	8.6639(6)
β , град	93.248(2)
$V, \text{Å}^3$	17.9515(12)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1.866
μ , мм ⁻¹	1.049
$F(000)$	1248
Размер кристалла, мм	$0.14 \times 0.13 \times 0.03$
Область сканирования по θ , град	2.61–27.48
Диапазон индексов hkl	$0 \leq h \leq 18, -23 \leq k \leq 0, -11 \leq l \leq 11$
N_{hkl} измеренных/независимых	56796/5141
R_{int}	0.0638
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	4777
Добротность по F^2	1.199
R -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0329, wR_2 = 0.0750$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0434, wR_2 = 0.0791$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.547/–0.708

азота бипиридилного фрагмента и пяти атомов кислорода трех СОО-групп, две из которых координированы бидентатно (O(1), O(2) и O(9), O(10)), а одна — монодентатно (O(7)). Бидентатно связанные СОО-группы координированы несимметрично, что выражается в образовании двух коротких (O(1) и O(10)) и двух удлинённых (O(2) и O(9)) связей Cd–O (рис. 1). Короткие расстояния Cd–O составляют 2.296(4) и 2.206(3) Å, удлинённые расстояния Cd–O равны 2.732(4) и 2.768(4) Å. Расстояние Cd–O для монодентатно координированной СОО-группы составляет 2.447(3) Å. Расстояния Cd–N равны 2.298(3) и 2.302(4) Å. Таким образом, координационное число Cd(II) можно описать как 5 + 2. Согласно данным расчетов в программе SHELXL [11], координационный полиэдр катиона кадмия(II) лучше всего описывается как искаженный одношапочный октаэдр (СОС-7). Органический лиганд содержит четыре карбоксилатные группы, две из которых протонированы (O(3) и O(8)), образуя дианион H_2L^{2-} . При этом образуются две внутримолекулярные водородные связи между протонированной и депротонированной карбоксилатными группами (рис. 1). Расстояния

O...O составляют 2.458(5) и 2.454(6) Å. Катионы Cd(II) связываются органическими дианионами в зигзагообразные полимерные цепи, простирающиеся параллельно кристаллографической оси a . При этом в связывании участвуют только атомы азота (N(1) и N(2)) бипиридилного фрагмента и депротонированные СОО-группы (O(1), O(2) и O(9), O(10)). Полимерные цепи связываются друг с другом посредством координации атома кислорода (O(7)) одной из протонированных карбоксилатных групп одной цепи к катиону Cd(II) соседней цепи, образуя при этом металл-органический каркас (рис. 2). Топологическое представление металл-органического каркаса показано на рис. 3. Полимерные цепи чередуются вдоль кристаллографических осей b и c в шахматном порядке, при этом каждая цепь связана с четырьмя соседними вдоль направления оси b . Каждый органический лиганд связывает четыре катиона Cd(II) посредством атомов азота бипиридилного фрагмента и атомов кислорода трех из четырех карбоксилатных групп (две депротонированные и одна протонированная). Одна протонированная карбоксилатная группа остается незадействованной в координации.

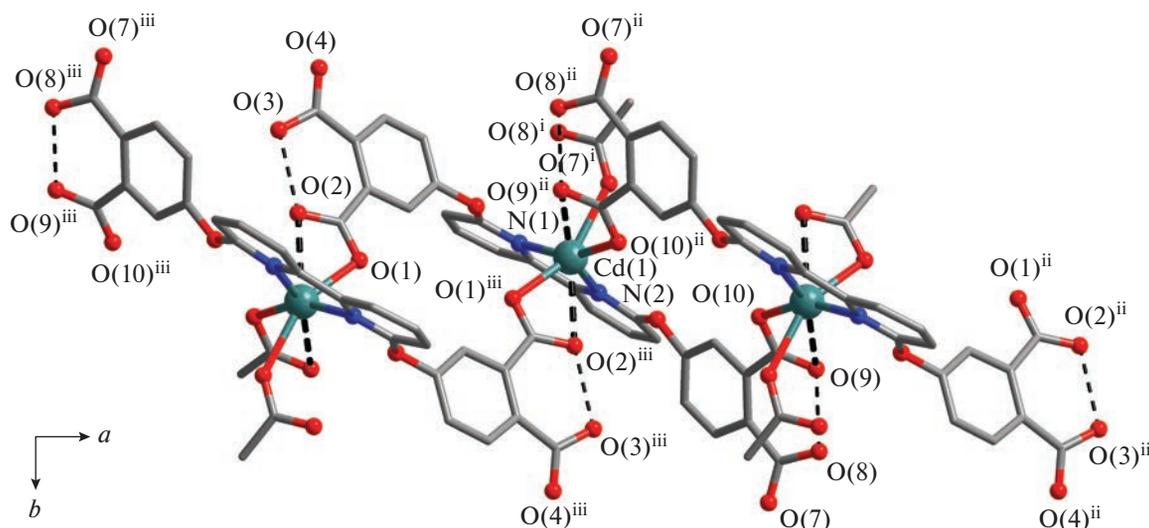


Рис. 1. Фрагмент цепи в структуре I (атомы водорода не показаны). Удлиненные связи Cd—O показаны толстым пунктиром, водородные связи — тонким пунктиром. Позиции зависимых атомов получены следующими операциями симметрии: i) $2 - x, y - 1/2, 3/2 - z$; ii) $2 - x, 1 - y, 1 - z$; iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

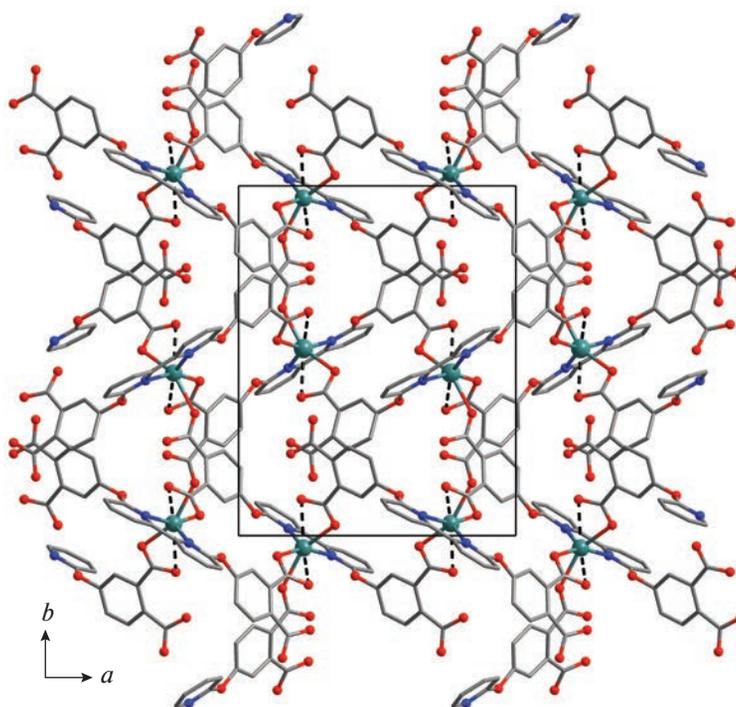


Рис. 2. Фрагмент металл-органического каркаса в структуре I (проекция на плоскость ab ; атомы водорода не показаны). Позиции атомов металла показаны крупными шарами. Удлиненные связи Cd—O показаны пунктиром.

Каждый катион Cd(II) связывает четыре органических лагинда: один посредством координации хелатного бипиридилного фрагмента, два посредством бидентатной координации депротонированных COO-групп и еще один посредством монодентатной координации протонированной карбоксилатной группы. Получающийся металл-

органический каркас не содержит свободного пространства, способного включать гостевые молекулы.

Соединение I охарактеризовано методами рентгеновской дифракции на порошке, ИК-спектроскопии, ТГ- и элементного анализа. Было показано, что порошкограмма образца I полностью соответ-

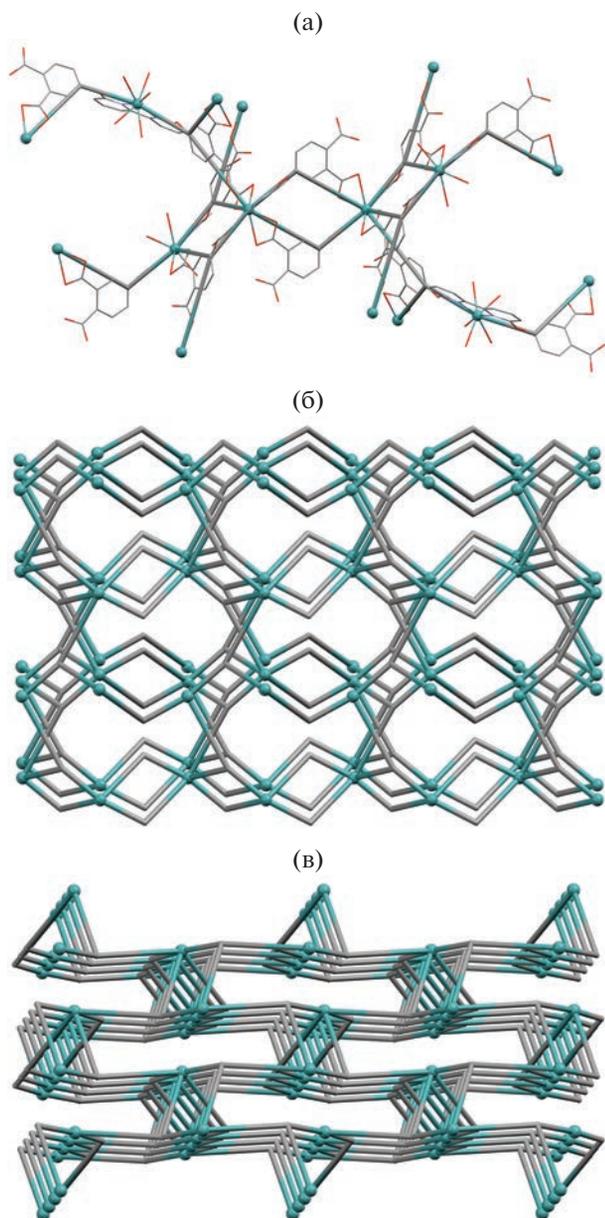


Рис. 3. Представление топологии металл-органического каркаса в структуре I: выбор узлов и ребер топологической сетки (а), вид вдоль кристаллографической оси *c* (б), вид вдоль кристаллографической оси *a* (в). Позиции атомов металла показаны шарами.

ствуется порошкограмме, рассчитанной из данных монокристалльного РСА (рис. 4). Более того, соединение показало высокую гидролитическую стабильность и сохраняет свою структуру при выдерживании в воде в течение 24 ч. По данным термического анализа была доказана высокая термическая стабильность I. При нагревании до температуры 320°C не происходит изменение массы образца. При более высокой температуре наблюдается значительное уменьшение массы образца за счет разложения органического лиганда.

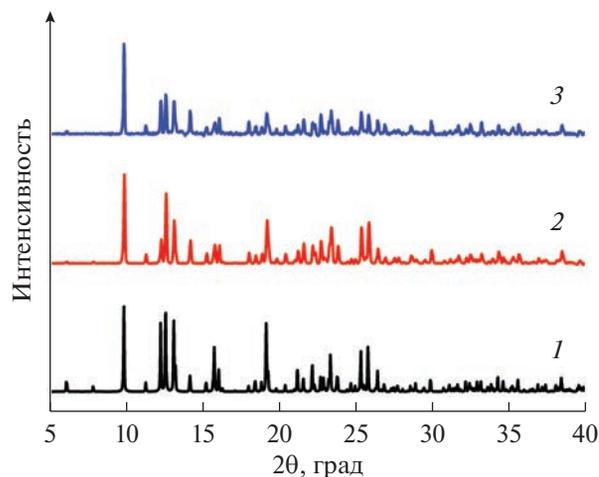


Рис. 4. Рентгенограмма I: рассчитанная из данных РСА (1) и экспериментальная для образца после синтеза (2) и для образца, выдержанного в воде в течение 24 ч (3).

Для комплекса I и H_4L исследованы фотофизические свойства. В спектре возбуждения тетракарбоновой кислоты наблюдаются широкие полосы с максимумами 340, 380 и 410 нм, а в спектре эмиссии образец кислоты демонстрирует синее излучение с широкой полосой с максимумом 482 нм (рис. 5). Комплексы Cd(II) с электронной конфигурацией d^{10} не являются редокс-активными, для них не реализуется механизм переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) или от лиганда к металлу (LMCT). В нашем случае для МОКП I реализуется лиганд-центрированная люминесценция, и наблюдаемая эмиссия с максимумом полосы 486 нм может быть отнесена к внутрилигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ и/или $\pi^* \rightarrow n$ в органическом лиганде. Затухание люминесценции металл-органического каркаса I подчиняется биэкспоненциальному закону с временами жизни возбужденного состояния 1.72 и 5.33 нс. Малые времена жизни в возбужденном состоянии подтверждают, что люминесценция каркаса является лиганд-центрированной флуоресценцией.

МОФ-СООН могут быть потенциальными материалами для протонной проводимости. Интересными особенностями I является высокая термическая стабильность, присутствие протонированных карбоксилатных групп и отсутствие пористости. Протонная проводимость здесь, в принципе, возможна при повышенной температуре, так как СООН-группы могут быть источниками протонов. Образцы I были спрессованы при комнатной температуре, а также горячим прессованием при 150°C. Измерения проводимости проводили как на воздухе, так и в инертной атмосфере аргона. Образцы были прогреты до 300°C и выдержаны около часа при этой температуре. К сожалению,

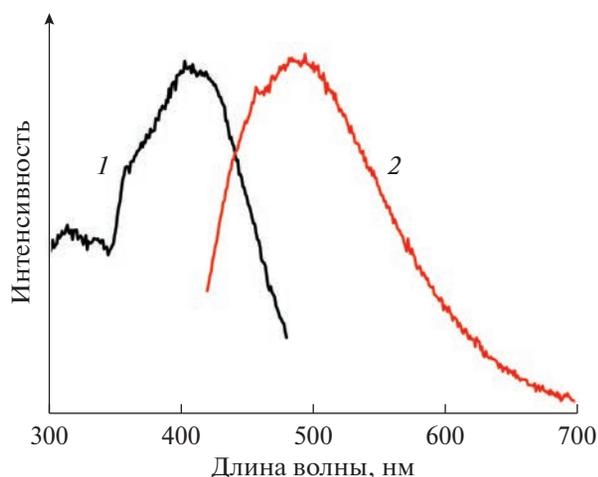


Рис. 5. Спектры твердотельного возбуждения (1) и твердотельной эмиссии (2) для I.

проводимость образца при 300°C оказалась низкой и не превышала 10^{-7} См/см.

Пористые каркасные структуры со свободными COOH-группами рассматриваются как перспективные для разработки материалов с суперпротонной проводимостью. Однако в известных в литературе примерах [12–16] поры MOF-COOH заполнены молекулами воды, которые и являются переносчиками протонов уже при относительно невысокой температуре. Таким образом, дальнейшие исследования с целью получения соединений с суперпротонной проводимостью будут направлены на синтез новых гидролитически стабильных и пористых МОКП на основе H_4L .

Таким образом, в настоящей работе в условиях сольвотермального синтеза с высоким выходом получен новый металл-органический координационный полимер состава $Cd[H_2L]$ (I , $H_4L = 4,4'$ -(2,2'-бипиридин)-6,6'-диил-бис(окси)дифталевая кислота). Это первый пример координационного соединения на основе этого тетракарбоксилатного лиганда. Полученный 3D-металл-органический каркас не содержит свободного пространства, способного включать гостевые молекулы, демонстрирует высокую гидролитическую и термическую стабильность, а также лиганд-центрированную флуоресценцию.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят В.Г. Пономареву (ИХТТМ СО РАН) за измерение протонной проводимости. Сюй Баотун и Юй Сяолинь выражают благодарность Стипендиальному совету Китая (China Scholarship Council, CSC) за финансовую поддержку (грант № 202110340003 и № 202008090088).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Аналитическая характеристика полученных соединений проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700321-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 671.
2. Kirchon A., Feng L., Drake H.F. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. P. 8611.
3. Bhadra B.N., Ahmed I., Lee H.J., Jung S.H. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 450. Art. 214237.
4. Yin H.-Q., X.-B. Yin // *Acc. Chem. Res.* 2020. V. 53. P. 485.
5. Ji Z., Wang H., Canossa S. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. Art. 2000238.
6. Mandal S., Natarajan S., Mani P., Pankajakshan A. // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. Art. 2006291.
7. Razavi S.A.A., Morsali A. // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 399. Art. 213023.
8. Bruker Apex3 Software Suite: Apex3, SADABS-2016/2 and SAINT. Version 2018.7-2. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2017.
9. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
10. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.
11. Llunell M., Casanova D., Cirera J. et al. SHAPE. Version 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools. Barcelona: Universitat de Barcelona, 2013.
12. Shigematsu A., Yamada T., Kitagawa H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 2034.
13. He T., Zhang Y.Z., Wu H. et al. // *ChemPhysChem.* 2017. V. 18. P. 3245.
14. Sun Z., Yu S., Zhao L. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 2018. P. 10829.
15. Qin Y., Xue M.-H., Dou B.-H. et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 2741.
16. Su J., He W., Li X.-M. et al. // *Matter.* 2020. V. 2. P. 711.