

УДК 546.48, 546.02

КАДМИЙ(II)-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ПОЛИЯДЕРНЫМ БЛОКОМ: КОНТРОЛЬ РАЗМЕРНОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ОТКЛИК НА ПИРИДИН

© 2024 г. В. А. Дубских¹, А. А. Лысова¹, Д. Г. Самсоненко¹, Д. Н. Дыбцев^{1,*}

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

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

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.24 г.

Новые металл-органические пористые координационные полимеры $[Cd_7(Btdc)_7(Bra)_2(Dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15Dmf \cdot 2H_2O$ (I) и $[Cd_7(Btdc)_7(Bpe)_2(Dmf)_2] \cdot 15Dmf \cdot 3H_2O$ (II) ($H_2Btdc = 2,2'$ -бифтиофен-5,5'-дикарбоновая кислота, $Bra = 1,2$ -бис(4-пиридил)этан, $Bpe = 1,2$ -бис(4-пиридил)этилен, $Dmf = N,N$ -диметилформамид) синтезированы в сольватотермальных условиях. Структура и состав соединений установлены с помощью монокристаллографического рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2364290 (I), CCDC № 2364289 (II)) и подтверждены методами рентгенофазового, элементного и термogravиметрического анализов, а также ИК-спектроскопией. Соединение I имеет двухмерную структуру, основанную на семиядерном дискретном строительном блоке $\{Cd_7\}$ с линейной структурой. Соединение II представляет собой трехмерный металл-органический координационный полимер, в котором строительные блоки $\{Cd_7\}$ соединяются в непрерывный цепочечный мотив за счет дополнительных взаимодействий. Показано, что образование дискретных или непрерывных цепочек непосредственно связано с природой N-донорного мостикового лиганда (Bpe или Bra). Соединения I и II обладают открытыми структурами с доступным объемом около 50%. Проведена замена сольватных молекул на тиофен, бензол и пиридин и изучены люминесцентные свойства полученных аддуктов. Показано тушение люминесценции в присутствии тиофена, а также увеличение интенсивности люминесценции в присутствии пиридина, сопровождающееся изменением квантового выхода в 4–5 раз.¹

Ключевые слова: металл-органические координационные полимеры, рентгеноструктурный анализ, люминесценция, пиридин

DOI: 10.31857/S0132344X24090047, **EDN:** LXOZCY

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) активно изучаются на протяжении последних двух десятилетий. Сочетая ионы металлов и политопные органические лиганды, МОКП образуют обширный класс соединений, с разнообразным составом и строением [1]. Помимо рекордных адсорбционных характеристик [2–3], к наиболее интересным свойствам пористых МОКП относят изменение люминесценции каркаса в зависимости от состава гостевых молекул, что открывает перспективы для создания простых сенсорных устройств с высокой чувствительностью и селективностью [4–6]. Наиболее изучаемые пори-

стые МОКП, такие как HKUST-1, MOF-5, MIL-101 или UiO-66, содержат в своей структуре симметричные полиядерные строительные блоки, связанные мостиковыми лигандами одного типа в достаточно простые топологии, среди которых сложно ожидать новых ярких примеров [7]. Принципиальное развитие данной области невозможно без усложнения состава МОКП, в частности увеличения нуклеарности неорганических блоков, а также за счет использования органических лигандов разных типов. И если составом органических молекул в реакционной смеси можно управлять, то образование полиядерного блока, за редкими исключениями [8], происходит спонтанно, непосредственно в ходе кристаллизации. Таким образом, систематическая работа по поиску новых МОКП, оптимизации усло-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0132344X24090047

вий их кристаллизации, изучению влияния различных факторов на состав и строение продукта является одной из первостепенных задач в данной области.

Кадмий является одним из часто используемых катионов для синтеза МОКП. Катион Cd(II) имеет относительно высокое сродство и к карбоксилатным, и к N-донорным лигандам [9]. Полностью заполненная d^{10} -оболочка запрещает внутренние электронные переходы, что выгодно сказывается на люминесцентных свойствах соответствующих МОКП. Катион Cd(II) обладает увеличенным, по сравнению с переходными металлами 3d-ряда, ионным радиусом и заметно более вариативным координационным окружением лигандов [10]. С одной стороны, это приводит к большому разнообразию соответствующих координационных полимеров [11–14], с другой — становится трудно предсказать геометрию и нуклеарность строительных блоков и делает маловероятным направленный дизайн МОКП. На текущем этапе получение и структурная характеристика новых кадмий-органических координационных полимеров важно для накопления первичной экспериментальной информации. Особенно ценными становятся работы, где выявляются и изучаются факторы, влияющие на состав и строение таких соединений.

В настоящей работе синтезированы два новых кадмий(II)-органических координационных полимера на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2Btdc) и мостиковых N-донорных лигандов, содержащих семиядерные неорганические блоки. Установлено влияние лигандов на размерность пористых каркасов, изучены люминесцентные свойства в зависимости от типа гостевых ароматических молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез H_2Btdc проводили по описанной ранее методике [15]. Остальные исходные вещества и растворители использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки.

Синтез катена-гептакис(2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоксилат)-диаква-бис(N,N-диметилформамид)-бис(1,2-ди(4-пиридил)этан)-гептакадмий дигидрат-пентадекакис(N,N-диметилформамид)-сольвата $[Cd_7(Btdc)_7(Bpa)_2(Dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15Dmf \cdot 2H_2O$ (I). $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (30.9 мг, 0.1 ммоль), H_2Btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 1,2-бис(4-пиридил)этилена (**Bpa**) (5.2 мг, 0.028 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида (**Dmf**, или ДМФА). Реак-

ционную смесь выдерживали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. Раствор в стеклянной запаянной ампуле нагревали при 110°C в течение 48 ч. Образовавшиеся бесцветные пластинчатые кристаллы промывали ДМФА (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 36.3 мг (60%). Состав и структуру координационного каркаса определяли с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Гостевой состав уточняли с использованием химического и термогравиметрического анализов, а также данных SQUEEZE. ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 421 сл, 506 сл, 550 сл, 598 сл, 662 сл, 695 сл, 771 ср, 813 ср, 887 сл, 917 сл, 1021 сл, 1045 сл, 1065 сл, 1107 сл, 1199 сл, 1252 сл, 1382 с, 1435 с, 1516 с, 1561 с, 1654 с, 2806 сл, 2932 сл, 3071 сл, 3389 ш. ср.

Найдено, %: C 40.6; H 4.6; N 7.2; S 9.8.

Для $C_{151}H_{201}N_{23}O_{55}S_{14}Cd_7$ вычислено, %: C 40.6; H 4.5; N 7.2; S 10.0.

Синтез катена-гептакис(2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоксилат)-бис(N,N-диметилформамид)-бис(1,2-ди(4-пиридил)этилен)-гептакадмий тригидрат-пентадекакис(N,N-диметилформамид)-сольвата $[Cd_7(Btdc)_7(Bpe)_2(Dmf)_2] \cdot 15Dmf \cdot 3H_2O$ (II). осуществляли в условиях, идентичным соединению I, с использованием Bpe (5.1 мг, 0.028 ммоль). Образовавшиеся бесцветные игольчатые кристаллы промывали ДМФА (3 × 5 мл) и сушили на воздухе. Выход 37.3 мг (62%). Состав и структуру координационного каркаса определяли с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Гостевой состав уточняли с использованием химического и термогравиметрического анализов, а также данных SQUEEZE. ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 413 сл, 548 сл, 660 сл, 766 с, 816 ср, 878 сл, 973 сл, 1006 сл, 1039 сл, 1101 сл, 1218 сл, 1247 сл, 1375 с, 1431 с, 1509 с, 1565 с, 1604 с, 1661 с, 2855 сл, 2922 сл, 2960 сл, 3076 сл, 3424 ш. ср.

Найдено, %: C 42.3; H 4.4; N 7.4; S 10.3.

Для $C_{154}H_{184}N_{24}O_{49}S_{14}Cd_7$ вычислено, %: C 42.0; H 4.2; N 7.6; S 10.2.

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 cm^{-1} регистрировали в таблетках с KBr на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов в атмосфере He или Ar со скоростью 10 град/мин. Элементный анализ (ЭА) проводили на CHNS-анализаторе VarioMICROcube. Данные рентгенофазового анализа (РФА) получали на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD

7000S (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$ (I) и CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ (II)). Спектры фотолюминесценции регистрировали на приборе Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оборудованном ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, монохроматором возбуждения/испускания и детектором FL-1073 PMT. Квантовый выход измеряли с помощью интегрирующей сферы.

Синтез образцов I и II для записи спектров фотолюминесценции с "гостями". Навески свеже-синтезированных кристаллических образцов I и II (по 50 мг) помещали в 5 мл соответствующей жидкости — тиофена (Т), бензола (В), пиридина (Р) на 5 сут. После этого кристаллы быстро отфильтровывали на воронке Бюхнера и помещали в пробирку с герметичной крышкой.

РСА. Дифракционные данные для монокристаллов I и II получены на синхротронной станции "БЕЛОК/РСА" [16–17] Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD (φ -сканирование с шагом 1.0°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ XDS [18]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [19] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программ SHELXL [20] и ShelXle [21]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели "наездника". Остаточная электронная плотность определена с помощью процедуры SQUEEZE/PLATON [22] и составила $617 e^-$ в 2313 \AA^3 для I, $58 e^-$ в 252 \AA^3 для II. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2364290 (I), 2364289 (II); <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бесцветные кристаллы соединений $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpa})_2(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 15 \text{ Dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpe})_2(\text{Dmf})_2] \cdot 15\text{Dmf} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) были получены нагреванием смеси $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, H_2Btdc и N-донорного мостикового лиганда

(Bpa или Bpe соответственно) в растворе ДМФА. Кристаллы II имеют игловидную форму, а кристаллы I — форму пластин. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, оба соединения кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Состав каркасов отличается природой мостикового N-донорного лиганда и наличием координированных лигандов H_2O в I. В основе обоих соединений лежит линейный семиядерный строительный блок $\{\text{Cd}_7\}$ схожего строения, поэтому более детально его структура будет рассмотрена на примере соединения I. Асимметричная часть I содержит четыре независимых катиона кадмия(II) с отличающейся геометрией и координационным окружением. Атом Cd(1) находится в центросимметричном октаэдрическом окружении, состоящем из четырех атомов кислорода, принадлежащих четырем карбоксилатным группам, и двух атомов кислорода двух координированных молекул ДМФА. Длины связей $\text{Cd}(1)-\text{O}_{\text{Btdc}}$ находятся в диапазоне от $2.234(4)$ до $2.327(3) \text{ \AA}$, в то время как длина связи $\text{Cd}(1)-\text{O}_{\text{ДМФА}}$ составляет $2.284(4) \text{ \AA}$. Координационное окружение Cd(2) состоит из двух атомов кислорода хелатной карбоксилатной группы и четырех атомов кислорода, принадлежащих четырем мостиковым карбоксилатным группам. Координационное число Cd(2) равно 6, а координационное окружение имеет форму сильно искаженного октаэдра. Длины связей $\text{Cd}(2)-\text{O}$ находятся в диапазоне от $2.168(3)$ до $2.562(4) \text{ \AA}$. Координационное окружение атома Cd(3) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп (при этом один атом кислорода в каждой из COO-групп является мостиковым между Cd(2) и Cd(3)), двух атомов кислорода двух карбоксилатных групп, хелатирующих Cd(4), и атома кислорода мостиковой карбоксилатной группы, соединяющей Cd(2) и Cd(3). Длины связей $\text{Cd}(3)-\text{O}$ находятся в диапазоне от $2.168(3)$ до $2.562(4) \text{ \AA}$. Координационное число Cd(3) равно 7 и имеет форму, близкую к пентагональной бипирамиде. Координационное окружение атома Cd(4) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп, двух атомов азота, принадлежащих двум молекулам Bpa, а также атома кислорода координированной молекулы воды. Длины связей $\text{Cd}(4)-\text{O}_{\text{Btdc}}$ находятся в интервале от $2.441(4)$ до $2.484(4) \text{ \AA}$, а длина связи $\text{Cd}(4)-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ составляет $2.332(5) \text{ \AA}$. Длины связей $\text{Cd}(4)-\text{N}$ составляют $2.257(5) \text{ \AA}$ и $2.273(5) \text{ \AA}$. Координационное число Cd(4) равно 7, а окружение катиона имеет форму искаженной пятиугольной бипирамиды. Семь атомов кадмия образуют семиядерный линейный блок

Таблица 1. Кристаллографические параметры и детали дифракционного эксперимента для соединений I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{145}H_{179}N_{21}O_{49}S_{14}Cd_7$	$C_{145}H_{166}N_{21}O_{48}S_{14}Cd_7$
M	4235.72	4206.62
T, K	210(2)	100(2)
λ , Å	0.75270	0.79313
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, Å	13.812(6)	13.708(3)
b, Å	13.880(2)	13.9540(15)
c, Å	25.221(6)	23.225(2)
α , град	87.675(16)	92.866(9)
β , град	79.66(4)	92.237(10)
γ , град	83.60(5)	90.722(8)
V, Å ³	4726(3)	4433.1(11)
Z	1	1
ρ (выч.), г/см ³	1.488	1.576
μ , мм ⁻¹	1.158	1.421
F(000)	2148	2127
Размер кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.07	0.15 × 0.05 × 0.03
Область сканирования по θ , град	1.74–30.93	1.86–29.31
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18,$ $-34 \leq l \leq 34$	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17,$ $-28 \leq l \leq 28$
N_{hkl} измеренных/независимых	91 616/24 160	73 551/16 951
R_{int}	0.0890	0.0483
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	20 139	15 091
Добротность по F^2	1.078	1.028
R-факторы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0644, wR_2 = 0.1739$	$R_1 = 0.0423, wR_2 = 0.1111$
R-факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0710, wR_2 = 0.1772$	$R_1 = 0.0474, wR_2 = 0.1138$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0.976/–1.672	1.052/–1.178

$\{Cd_7(R-COO)_{14}(N-R)_4(Dmf)_2(H_2O)_2\}$ (R–COO = карбоксилатный остаток лиганда Btdc, N–R = пиридиновый фрагмент лиганда Bpa) с последовательностью катионов в цепочке Cd(4)–Cd(3)–Cd(2)–Cd(1)–Cd(2)–Cd(3)–Cd(4) (рис. 1а). Цепочка симметрична относительно центра (катион Cd(1)), а на ее краях располагаются координированные аквалиганды, расстояние между которыми составляет ~27 Å. Органические лиганды связывают цепочечные блоки $\{Cd_7\}$ друг с другом в двух перпендикулярных направлениях, причем в направлении кристаллографической оси *a* в связывании участвуют три лиганда Btdc²⁻ и два лиганда Bpa, а в направлении оси *b* — четыре лиганда Btdc²⁻. В итоге реализуются слоистые мотивы с немного иска-

женной плоскоквдратной топологией с размером окошек около 6 × 8 Å (рис. 1б–1г). Из семи лигандов Btdc²⁻ только один имеет вытянутую *анти*-конформацию, с противоположной ориентацией атомов серы в битиофеновом остове, а остальные шесть находятся в слегка изогнутой *син*-конформации. Интересно, что среди ~40 известных на момент работы структур координационных комплексов и полимеров, содержащих мостиковый анион Btdc²⁻, лишь у ~10% Btdc²⁻ находятся в изогнутой *син*-конформации, где оба атома серы тиофеновых фрагментов направлены в одну сторону (CDS V. 2023.3.0, июнь 2024 г.). Слои $\{Cd_7(Btdc)_7(Bpa)_2(Dmf)_2(H_2O)_2\}$ укладываются друг над другом с небольшим сдвигом (рис. 1д), образуя достаточно просторные кана-

лы, позволяющие заполнять около 49% объема кристаллической структуры [22]. Данные каналы заполнены гостевыми сольватными молекулами, причем из-за сильного разупорядочения визуализировать молекулы растворителя напрямую из рентгеноструктурных данных не представляется возможным. Гостевой состав в I был определен путем согласования данных SQUEEZE/PLATON, а также данных микроэлементного анализа, ТГА, ИК-спектроскопии.

Как и в соединении I, кристаллическая структура II построена на основе семиядерных блоков $\{Cd_7\}$ (рис. 2а). Важным отличием соединения II является отсутствие аквалигандов на концах этих цепочек, хотя при этом пентагонально-бипира-

мидальная геометрия с КЧ 7 для периферийных атомов Cd(4) сохраняется. Недостающая позиция в полиэдре катиона Cd(4) реализуется за счет дополнительной координации кислорода карбоксильной группы, связанной с аналогичным периферийным катионом Cd(4), принадлежащим соседнему блоку с образованием ромбов $\{Cd_2O_2\}$. Таким образом, в структуре II дискретные фрагменты $\{Cd_7\}$ сцепляются друг с другом с образованием непрерывных 1D-координационных мотивов, тянущихся вдоль кристаллографической оси c . Эти цепочечные мотивы связаны в двух перпендикулярных направлениях через мостиковые органические лиганды с образованием каркасной структуры, внутри которой формируются каналные поры с квадратной геометрией

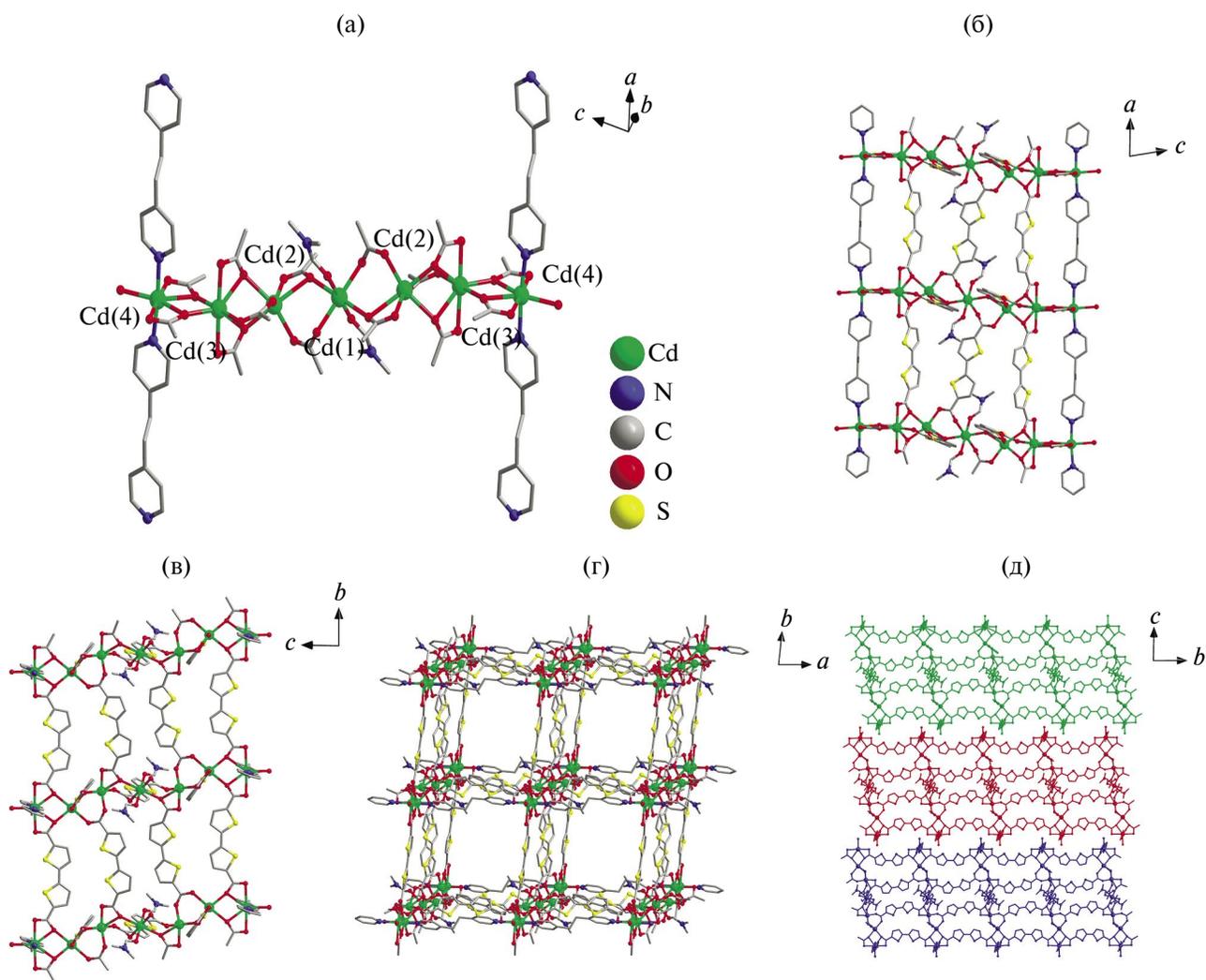


Рис. 1. Структура координационного полимера I: строение вторичного строительного блока (а); проекция трехмерного координационного полимера в разных направлениях (б–г); вид упаковки слоев вдоль кристаллографической оси a (д). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

(рис. 2б–2г). Размер каналов составляет около $7 \times 8 \text{ \AA}$, а свободный доступный объем структуры II, рассчитанный программой PLATON [22], составляет 48%. Каналы заполнены гостевыми молекулами ДМФА и H_2O , часть из которых удалось локализовать из данных монокристаллической рентгеновской дифракции. Окончательный гостевой состав в II был определен путем согласования данных РСА, SQUEEZE/PLATON, ЭА, ТГА и ИК-спектроскопии.

Экспериментальные порошковые дифрактограммы для соединений I и II соответствуют теоретически рассчитанным, что подтверждает фазовую чистоту полученных соединений (рис. 3).

ИК-спектры обоих соединений имеют схожий вид и содержат следующие характеристические

полосы (рис. S1). При 771 и 766 см^{-1} в спектрах соединения I и II, соответственно, находятся полосы, относящиеся к деформационным внеплоскостным колебаниям связи C–H тиофеновых фрагментов лиганда Vtde^{2-} . Интенсивные полосы в интервалах от 1375 до 1435 см^{-1} и от 1509 до 1565 см^{-1} относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям связи C–O в карбоксилатных группах соответственно. При 1661 см^{-1} (I) и 1654 см^{-1} (II) находятся характеристические полосы связи C=O в молекуле ДМФА. В области от 2806 до 3076 см^{-1} расположены малоинтенсивные полосы, ответственные за валентные колебания связи C–H в метильных группах молекулы ДМФА. Широкие полосы при 3424 см^{-1} (I) и 3389 см^{-1} (II) отвечают валентным колебаниям связи O–H в молекуле воды.

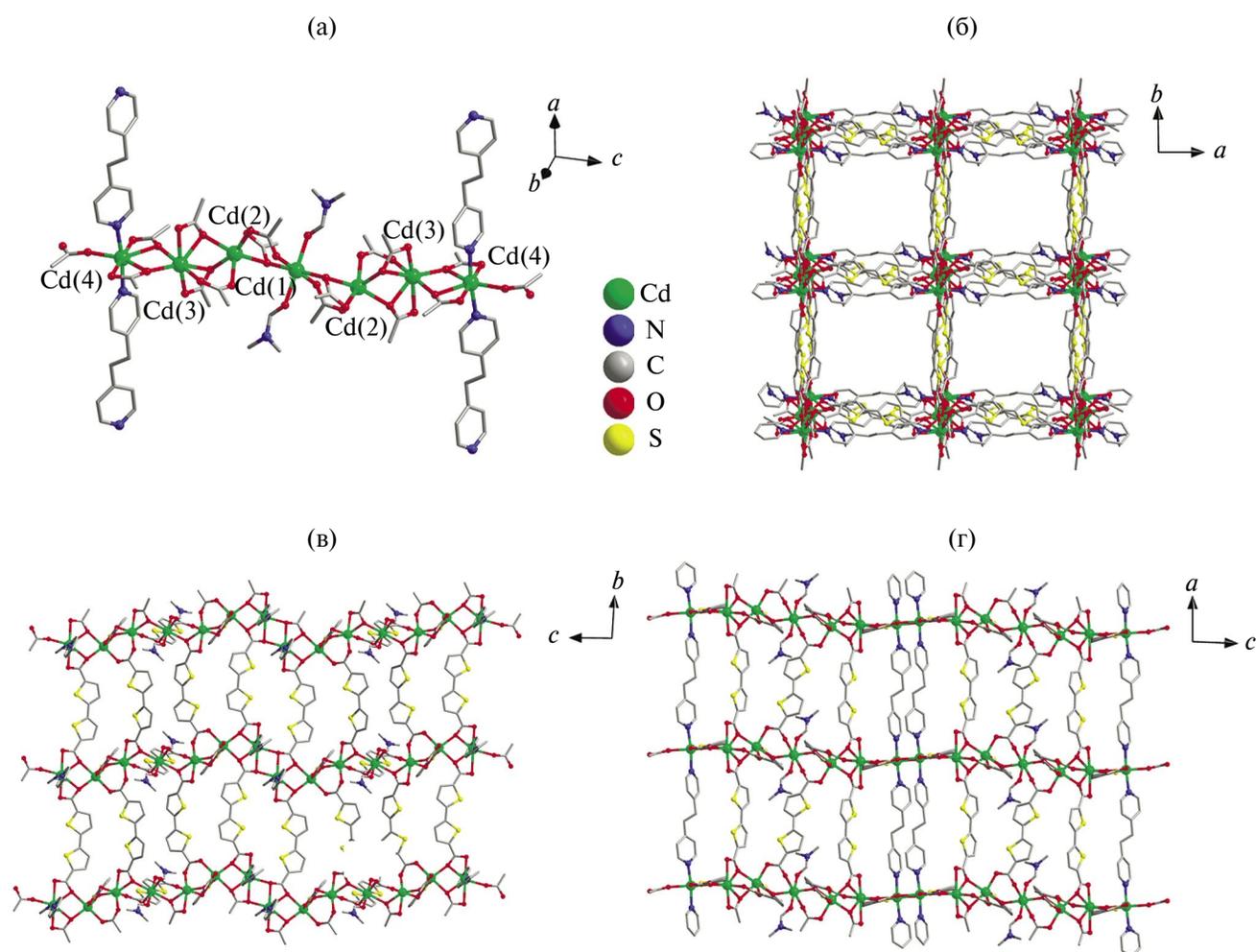


Рис. 2. Структура координационного полимера II: строение вторичного строительного блока (а); проекция двухмерного координационного полимера в разных направлениях (б–г). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

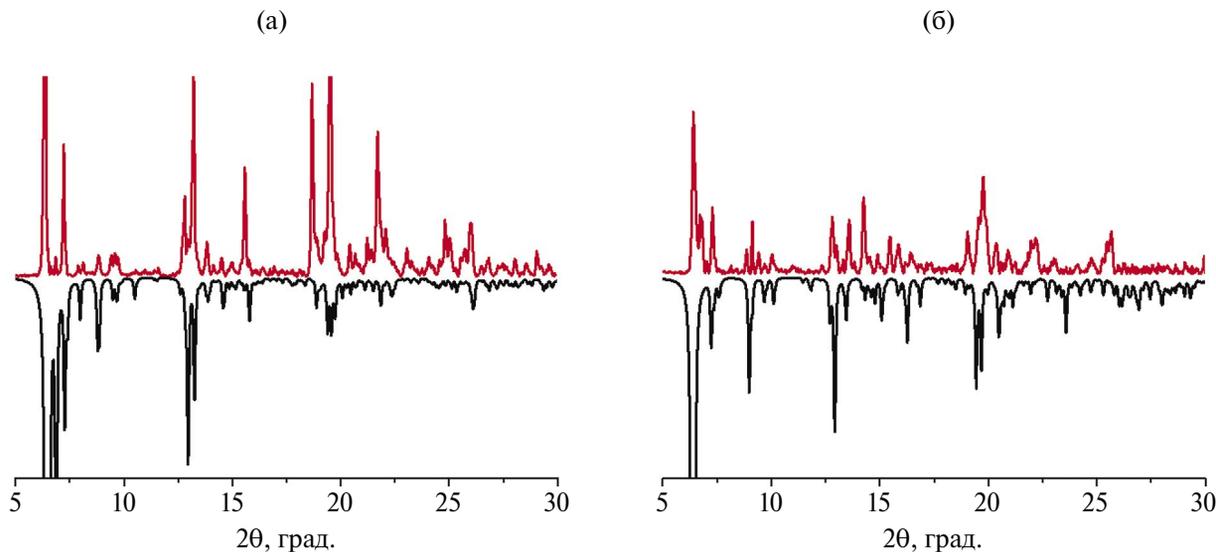


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (красный) и теоретической (черный) порошковых дифрактограмм для соединений I (а) и II (б).

На термогравиметрической кривой соединения I наблюдается значительная ступень потери массы ($\Delta m = 32\%$) в температурном интервале от 25 до 190°C , соответствующая удалению 18 гостевых молекул ДМФА и восьми гостевых молекул H_2O (рассчитано: $\Delta m = 32\%$). После потери гостевых молекул растворителя соединение стабильно до 260°C , после чего начинается его необратимое разрушение (рис. 4). Согласно данным термогравиметрического анализа, соединение II постепенно теряет массу вплоть до 200°C ($\Delta m = 21\%$), что соответствует потере 11 гостевых молекул ДМФА и двух гостевых молекул H_2O (рассчитано: $\Delta m = 21\%$). Далее вплоть до 260°C

масса соединения не изменяется, а затем начинается необратимое разрушение каркаса (рис. 4).

Соединения I и II образуются селективно с высокими выходами в идентичных условиях (концентрации и соотношения компонентов, температура, состав растворителя). В этой связи интересно проанализировать, как небольшое различие в природе N-донорного мостикового лиганда приводит к образованию либо слоистой, либо каркасной структуры. Идентичность условий синтеза приводит к формированию линейных семиядерных строительных блоков, лежащих в основе обеих структур. Фактически, вопрос различий между структурами сводится к наличию или отсутствию возможности соединения этих дискретных блоков $\{\text{Cd}_7\}$ в полимерные цепочечные мотивы. Как было отмечено выше, в соединении II сшивка цепочечных блоков сопровождается образованием ромба $\{\text{Cd}_2\text{O}_2\}$ с расстоянием $\text{Cd}\cdots\text{Cd} = 3.84 \text{ \AA}$. Мостиковые N-донорные лиганды координируются к концевым атомам Cd, соответственно, геометрия и поперечный размер лигандов может повлиять на возможность образования такого короткого контакта между катионами металлов. Рассмотрим подробнее различия в геометрии лигандов Бра и Вре в свободном виде и в структурах соединений I и II соответственно. Прежде всего, очевидно, что молекулы Вре и Бра отличаются подвижностью атомов C_2 -группы, связывающей пиридиновые гетероциклы. Насыщенный фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ обладает большим числом

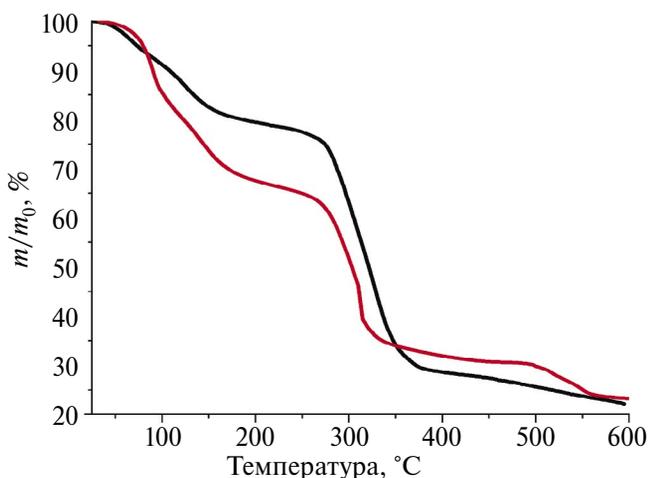


Рис. 4. Термогравиметрические кривые для соединений I (красный) и II (черный).

степеней свободы по сравнению с ненасыщенным $-\text{CH}=\text{CH}-$, ориентация которого дополнительно стабилизируется за счет сопряжения с ароматической системой. Это должно приводить к различиям в длине молекул, как средних значений, так и дисперсий величин. Действительно, согласно имеющейся статистике (CDS V. 2023.3.0, июнь 2024 г.), характерный диапазон расстояний между концевыми атомами азота пиридиновых групп в свободных некоординированных молекулах составляет 9.25–9.42 Å (среднее 9.34 Å) для Бра и 9.39–9.43 Å (среднее 9.41 Å) для Вре. В составе МОКП I и II эти N-донорные лиганды являются мостиками между фрагментами $\{\text{Cd}_7\}$, расстояние между которыми, в свою очередь определяется преимущественно длиной битиофендикарбоксилатных анионов Vtdc^{2-} , находящихся в более короткой, изогнутой *син*-конформации. Это приводит к тому, что фактическое расстояние между атомами азота в кристаллических структурах составляет 9.30 Å для Бра в соединении I и 9.25 Å для Вре в соединении II. Как видно из приведенных значений, лиганд Вре оказывается довольно плотно зажат между цепочечными блоками, в то время как для Бра пространство между соседними блоками $\{\text{Cd}_7\}$ полностью соответствует норме. В результате, лиганд Бра способен проявлять свою конформационную подвижность, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа в виде разупорядочения позиций в особенности атомов фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Отклонения между статистически связанными позициями атомов углерода в лиганде Бра в структуре I составляют до 1.29 Å. Такое разупорядочение заметно увеличивает эффективный поперечный размер молекулы Бра, что, по всей видимости, препятствует образованию контактов $\text{Cd}\cdots\text{Cd}$ между соседними блоками $\{\text{Cd}_7\}$. В результате недостающая координационная позиция у периферийных катионов кадмия насыщается молекулой воды, строительные блоки $\{\text{Cd}_7\}$ остаются дискретными, связываясь в слоистые мотивы при формировании кристаллической структуры I. Напротив, в структуре II разупорядочения N-донорного мостикового лиганда нет, все атомы фиксированы на определенных позициях, соответственно, увеличения эффективного поперечного размера молекулы Вре не происходит. В результате концы цепочечных блоков $\{\text{Cd}_7\}$ могут сближаться на расстояния, допускающие образования дополнительных координационных взаимодействий между катионами Cd^{2+} и атомами кислорода карбоксилатных групп, что приводит к сшивке линейных блоков $\{\text{Cd}_7\}$ в непре-

рывные цепочечные мотивы. Связывание таких 1D-мотивов в перпендикулярных направлениях приводит к образованию каркасной структуры II. Проведенный анализ геометрии мостиковых лигандов в конкретных многокомпонентных МОКП выявляет небольшие, неочевидные, на первый взгляд, различия в фактической длине очень похожих N-донорных молекул, которые определяют наличие или отсутствие их разупорядочения и в конечном счете топологию продуктов.

Ранее было показано, что полиароматические тиофеновые мостиковые лиганды обуславливают наличие выраженных люминесцентных свойств в таких МОКП [23–25]. Поскольку оба координационных полимера I и II обладают открытой пористой структурой, в настоящей работе было проведено исследование влияния различных гостевых молекул на люминесцентные свойства. В качестве субстратов были выбраны простые ароматические молекулы с электронобогатой (тиофен), электрононейтральной (бензол) и электронодефицитной (пиридин) π -системами, которые способны влиять на электронную структуру мостиковых лигандов Vtdc и приводить к изменениям характеристик люминесценции МОКП. В спектре фотолюминесценции свеже синтезированного кристаллического соединения I ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) наблюдается пик с максимумом $\lambda = 430$ нм, соответствующий испусканию аниона Vtdc^{2-} . Для соединения II ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) наблюдается два максимума: $\lambda = 430$ нм, соответствующий аниону btdc , и $\lambda = 410$ нм, по видимости, соответствующий лиганду Вре, обладающего сопряженной ароматической системой. В качестве сравнения был записан спектр испускания свободного лиганда Вре ($\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм), который имеет широкий максимум на $\lambda \sim 405$ нм. Все указанные полосы соответствует внутримолекулярным $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходам и находятся в типичных областях спектра, соответствующих границе фиолетового и УФ-диапазона. Квантовые выходы люминесценции свеже синтезированных МОКП не высоки и соответствуют значениям $\phi = 2.0\%$ для I и $\phi = 1.8\%$ для II.

В спектрах испускания ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) образцов I-Т и I-В, полученных выдерживанием кристаллов I в тиофене и бензоле, соответственно, наблюдается сохранение полосы при $\lambda_{\text{возб}} = 430$ нм, причем для образца I-В интенсивность сигнала практически совпадает с таковой для исходного I, а для I-Т — падает в ~ 4 раза,

что говорит о тушении люминесценции каркаса в присутствии тиофена. В спектре I-P ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм), содержащем пиридин, наблюдается резкое (в ~ 10 раз!) увеличение интенсивности сигналов и появление новой полосы на $\lambda = 410$ нм, помимо плеча на $\lambda = 430$ нм (рис. 5а). Коротковолновая полоса предположительно связана с изменениями в составе и структуре I в присутствии пиридина (см. ниже). Повышение интенсивности люминесценции сопровождается увеличением квантового выхода I-P ($\varphi = 9.5\%$) почти в 5 раз в сравнении с исходным I. Спектры испускания образцов соединения II, выдержанных в тиофене (II-T), бензоле (II-B) и пиридине (II-P), ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) схожи с таковым для исходного МОКП: в них также наблюдается полоса с максимумом на 410 нм и пик/плечо на 430 нм. При этом интенсивность фотолюминесценции увеличивается в ряду $\text{II} < \text{II-T} < \text{II-B} \leq \text{II-P}$ примерно в 7.5 раза (рис. 5б), что свидетельствует о заметном разгорании люминесценции каркаса при замене молекул растворителя ДМФА, используемого в синтезе, на ароматические молекулы гостей; причем наиболее значительно это происходит в случае пиридина и бензола. Для образца с пиридином II-P увеличение интенсивности было подтверждено измерением квантового выхода $\varphi = 7.5\%$, что как минимум в 4 раза превышает таковую для исходного соединения.

Сохранение структур пористых каркасов I и II в присутствии бензола и тиофена было под-

тверждено данными РФА (рис. S3). Молекула пиридина является потенциальным лигандом и способна вызывать изменения состава и структуры координационных соединений. Для определения устойчивости кристаллов МОКП I и II в пиридине были выполнены дополнительные анализы. В ИК-спектрах образцов I-P и II-P, по сравнению с образцами исходных I и II (рис. S1), увеличивается интенсивность полосы при 1038 см^{-1} , отвечающей за валентные колебания связи C-N. Также появляется новая полоса в районе 767 см^{-1} , ответственная за поперечные деформационные колебания связей C-N в молекуле пиридина. Помимо этого, наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос молекулы ДМФА, в частности полосы валентного колебания связи C=O (1680 см^{-1}), что согласуется с частичным замещением сольватных молекул ДМФА на пиридин. По данным РФА образца II-P, основные рефлексы кристаллической структуры II в целом сохраняют свое положение при выдерживании в пиридине. Наблюдается уменьшение интенсивности или исчезновение ряда менее интенсивных малоугловых рефлексов. Для рефлексов $2\theta > 20^\circ$ наблюдается заметное перераспределение их интенсивностей в сравнении с дифрактограммой исходного каркаса II. Подобные различия можно интерпретировать изменением заселенности соответствующих плоскостей при замене сольватных молекул ДМФА на пиридин. Незначительные изменения в положении части интенсивных

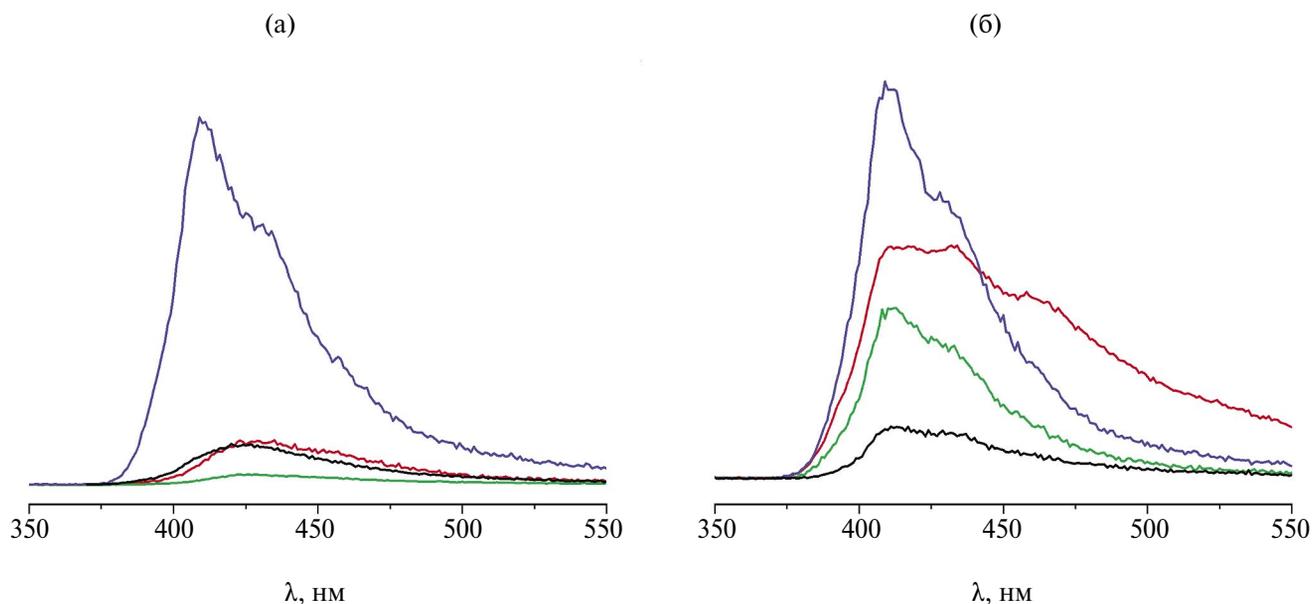


Рис. 5. Спектры испускания фотолюминесценции соединений I (а) и II (б) для образцов: свеже синтезированного (черный) и выдержанных в тиофене (зеленый), бензоле (красный), пиридине (синий).

рефлексов говорят о небольшом искажении параметров элементарной ячейки, которые часто наблюдаются в пористых МОКП при активации или замене гостя. Для I-P изменения в положении и числе рефлексов, в том числе наиболее интенсивных, становятся более заметными и значимыми по сравнению с дифрактограммой исходного образца I. Очевидно, что кристаллическое соединение не разлагается и не аморфизуется в пиридине, однако происходят изменения его структуры. Можно предположить, что одной из причин более низкой устойчивости I являются координированные аквалиганды, способные относительно легко замещаться на молекулы пиридина. Кроме того, в сравнении с трехмерными каркасами слоистые МОКП могут быть подвержены структурным изменениям по причине отсутствия сильных химических взаимодействий между слоями. Вероятно, эти и другие причины приводят к существенным изменениям в спектре люминесценции при выдерживании соединения I в пиридине.

Таким образом, синтезированы и структурно охарактеризованы два новых металл-органических координационных полимера на основе ионов кадмия(II) и двух типов органических мостиковых лигандов. Обнаружено и рационально обосновано влияние природы N-донорных молекул на размерность структуры образующихся координационных полимеров. Соединения имеют канальную пористую структуру, свободный объем достигает почти 50%. Для полученных каркасов продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на тиофен (тушение люминесценции) и на пиридин (разгорание люминесценции), причем увеличение интенсивности эмиссии в присутствии пиридина сопровождается увеличением квантового выхода в несколько раз.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-13-00310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 671.
2. Amooghin A.E., Sanaeepur H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 7427.
3. Chen K., Mousavi S.H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2022. V. 51. P. 1139.
4. Shen Y., Tissot F., Serre C. // Chem. Sci. 2022. V. 13. P. 13978.
5. Fang X., Zong, B., Mao, S. // Nano-Micro Lett. 2018. V. 10. P. 63.
6. Sohrabi H., Ghasemzadeh S., Ghoreishi Z. et al. // Mater. Chem. Phys. 2023. V. 299. P. 127512.
7. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keefe M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1257.
8. Sopianik, A.A., Fedin, V.P. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 443.
9. Borsari M. // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2014. P. 1.
10. Borsari M. // Encyclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd., 2006. P. 1.
11. Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. et al. // Cryst-EngComm. 2024. V. 26. P. 3077.
12. Guo X.-Z., Chen S.-S. et al. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 11540.
13. Guo Z., Cao R., Li X. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 5. P. 742.
14. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. P. 1831.
15. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. et al. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1800.
16. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // Crystal Research and Technology. 2020. V. 55. P. 1900184.
17. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y. et al. // Crystals. 2017. V. 7. P. 325.
18. Kabsch W. // XDS Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. P. 125.
19. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
20. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
21. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281.
22. Speck A.L. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9.
23. Yudina Y.A., Samsonova A.M., Bolotov V.A. et al. // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. P. 1599.
24. Einkauf J.D., Ortega R.E. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 10929.
25. Zhao J., Wang X.-L., Shi X. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 3198.

Cadmium(II)-Organic Frameworks with the Polynuclear Unit: Dimensionality Control and Luminescence Response to Pyridine

V. A. Dubskikh^a, A. A. Lysova^a, D. G. Samsonenko^a, and D. N. Dybtsev^{a, *}

^a Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

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

New porous metal-organic frameworks (MOF) $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpa})_2(\text{Dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 15\text{Dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) and $[\text{Cd}_7(\text{Btdc})_7(\text{Bpe})_2(\text{Dmf})_2] \cdot 15\text{Dmf} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) (H_2Btdc is 2,2'-bithiophene-5,5'-dicarboxylic acid, Bpa is 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, Bpe is 1,2-bis(4-pyridyl)ethylene, and Dmf is *N,N*-dimethylformamide) are synthesized under solvatothermal conditions. The structures and compositions of the compounds are determined by single-crystal X-ray diffraction (XRD) (CIF files CCDC nos. 2364290 (I) and 2364289 (II)) and confirmed by powder XRD, elemental analysis, thermogravimetry, and IR spectroscopy. Compound I has a 2D structure based on the heptanuclear discrete building unit $\{\text{Cd}_7\}$ with the linear structure. Compound II is a 3D MOF in which the $\{\text{Cd}_7\}$ building units are linked into a continuous chain motif due to additional interactions. The formation of discrete or continuous chains is directly related to the nature of the N-donor bridging ligand (Bpe or Bpa). Compounds I and II have open structures with the accessible volume about 50%. The solvate molecules are replaced by thiophene, benzene, and pyridine, and the luminescence properties of the prepared adducts are studied. Luminescence quenching in the presence of thiophene and an increase in the luminescence intensity in the presence of pyridine accompanied by a change in the quantum yield by 4–5 times are shown.

Keywords: metal-organic frameworks, XRD, luminescence, pyridine

REFERENCES

1. Agafonov M.A., Alexandrov E.V., Artyukhova N.A. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 671.
2. Amooghini A.E., Sanaeepur H. *et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 7427.
3. Chen K., Mousavi S.H. *et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2022. V. 51. P. 1139.
4. Shen Y., Tissot F., Serre C. // *Chem. Sci.* 2022. V. 13. P. 13978.
5. Fang X., Zong, B., Mao, S. // *Nano-Micro Lett.* 2018. V. 10. P. 63.
6. Sohrabi H., Ghasemzadeh S., Ghoreishi Z. *et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2023. V. 299. P. 127512.
7. Tranchemontagne D.J., Mendoza-Cortes J.L., O'Keefe M. *et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1257.
8. Sopianik A.A., Fedin V.P. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. P. 443.
9. Borsari M. // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd., 2014. P. 1.
10. Borsari M. // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd., 2006. P. 1.
11. Trofimova O.Y., Meshcheryakova I.N. *et al.* // *CryStEngComm.* 2024. V. 26. P. 3077.
12. Guo X.-Z., Chen S.-S. *et al.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. P. 11540.
13. Guo Z., Cao R., Li X. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 5. P. 742.
14. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 63. P. 1831.
15. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2020. V. 61. P. 1800.
16. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Crystal Research and Technology.* 2020. V. 55. P. 1900184.
17. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y. *et al.* // *Crystals.* 2017. V. 7. P. 325.
18. Kabsch W. // *XDS Acta Crystallogr. D.* 2010. V. 66. P. 125.
19. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3.
20. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3.
21. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1281.
22. Speck A.L. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 9.
23. Yudina Y.A., Samsonova A.M., Bolotov V.A. *et al.* // *J. Struct. Chem.* 2021. V. 62. P. 1599.
24. Einkauff J.D., Ortega R.E. *et al.* // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 10929.
25. Zhao J., Wang X.-L., Shi X. *et al.* // *Inorg. Chem.* 2011. V. 50. P. 3198.