

УДК 546.47

## МЕТАЛЛ-ОГРАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Cd(II) НА ОСНОВЕ ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И 1,1'-(1,4-БУТАНДИИЛ)-бис-ИМИДАЗОЛА

© 2024 г. М. А. Бондаренко<sup>1, 2</sup>, А. С. Загузин<sup>1, 2</sup>, П. А. Абрамов<sup>1</sup>, И. В. Корольков<sup>1</sup>,  
Д. А. Жеребцов<sup>2</sup>, В. П. Федин<sup>1</sup>, С. А. Адонин<sup>1, 2, 3, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>3</sup>Институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

\*e-mail: adonin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 24.05.2023 г.

Получены два металл-органических координационных полимера на основе Cd(II), 2-иод (2-I-Bdc) и 2,5-ди-иод-(2,5-I-Bdc)терефталата – {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I) и {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II) (Bbi = 1,1'-(1,4-бутандиил)бис(имидазол)). Строение обоих комплексов установлено методом РСА (CCDC № 2258217 (I) и 2257566 (II)).

**Ключевые слова:** кадмий, координационные полимеры, карбоксилаты, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0132344X24020059 EDN: ORJUFU

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF) активно изучаются на протяжении последних двух десятилетий [1–7]. Это обуславливается широким спектром их применения в различных сферах как химии, так и материаловедения; вот лишь некоторые из них – селективное разделение газов [8–10], люминесцентные сенсоры [14–16] и др. Очень большую долю МОКП составляют карбоксилаты металлов (особенно часто ароматические) [17–19]. Ключевое значение имеет дизайн линкерных лигандов, поскольку именно они в значительной степени обеспечивают появление разных видов нековалентных взаимодействий с гостевыми молекулами в порах и, вследствие этого, селективность (сорбции, распознавания и т.д.). Наиболее важную роль в этих процессах играет водородная связь [20]. Тем не менее можно отметить, что в последнее время появляются работы, в которых описываются МОКП, содержащие строительные блоки, способные образовывать и иные супрамолекулярные контакты. К ним относится, в частности, галогенная связь (ГС) [21–29]. Хотя число статей, посвященных ГС в МОКП, пока что не очень велико [30, 31], мы предполагаем, что это направление имеет большой потенциал развития.

В рамках данной работы нами было получено два МОКП на основе Cd(II) и иодзамещенных производных терефталевой кислоты, а именно {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I) и {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II) (2-I-Bdc = 2-иодтерефталат, 2,5-I-Bdc = 2,5-ди-иодтерефталат, Bbi = 1,1'-(1,4-бутандиил)бис(имидазол)), строение которых определено методом РСА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты получали из коммерческих источников. 2-Иод [32] и 2,5-ди-иодтерефталевую [33] кислоты, а также 1,1'-(1,4-бутандиил)-бис(имидазол) [34] получали согласно литературным методикам.

**Синтез {[Cd(2-I-Bdc)(Bbi)]} (I).** 31 мг Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 29 мг 2-иодтерефталевой кислоты (H<sub>2</sub>(2-I-Bdc)), 19 мг Bbi и 7.5 мл ДМФА помещали в ампулу, которую запаивали, подвергали ультразвуковой обработке (10 мин) и выдерживали при 125°C в течение 48 ч с последующим медленным охлаждением. На стенках ампулы образуются бесцветные кристаллы I. Выход – 85%.

**Синтез {[Cd<sub>2</sub>(2,5-I-Bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(Bbi)]} (II)** выполняли аналогично I, используя 42 мг 2,5-ди-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и детали уточнения структур комплексов I, II

Параметр	Значение		Параметр	Значение	
	I	II		I	II
Брутто-формула	$C_{36}H_{34}N_8O_8I_2Cd_2$	$C_{32}H_{32}N_6O_{10}I_4Cd_2$	Число рефлексов		
$M$	1185.31	1393.03	$c$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	3617	3540
Сингония	Триклинная	Триклинная	$R_{int}$	0.025	0.020
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$(\sin \theta / \lambda)_{max}, \text{ \AA}^{-1}$	0.610	0.610
$a, \text{\AA}$	9.1371(2)	9.7866(2)	Диапазоны индексов $h, k, l$	$-11 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 11$ , $-14 \leq l \leq 14$	$-11 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-15 \leq l \leq 15$
$b, \text{\AA}$	9.8545(2)	10.0262(2)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.072, 0.186, 1.17	0.050, 0.148, 1.09
$c, \text{\AA}$	11.9888(3)	12.3614(3)	Остаточная электронная плотность (max/min), $e \text{ \AA}^{-3}$	1.11 / -2.51	2.31 / -2.88
$\alpha, \text{град}$	77.148(1)	75.222(1)			
$\beta, \text{град}$	68.926(1)	67.237(1)			
$\gamma, \text{град}$	84.510(1)	66.939(1)			
$V, \text{\AA}^3$	981.91 (4)	1021.39 (4)			
$Z$	1	1			
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.72	4.12			

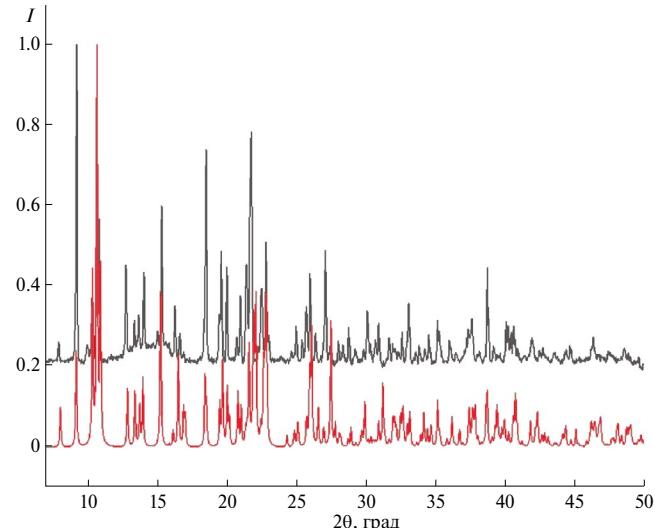
иодтерефталевой кислоты. Образуются бесцветные кристаллы II.

PCA комплексов I и II проведен на дифрактометре Bruker D8 Venture ( $MoK_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) при 150 К. Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$ - и  $\varphi$ -сканирования узких ( $0.5^\circ$ ) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [35] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017-1 [36] в программе ShelXle [37]. Кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры рентгеноструктурных экспериментов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2258217 (I) и 2257566 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или [http://www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения I и II получены сольвентотермальным методом, широко используемым в химии МОКП [38–42]. Согласно данным РФА (рис. 1), комплекс I образуется в однофазном виде, в то время как все попытки получить однофазный образец 2 оказались безуспешными (проводились дополнительные эксперименты с варьированием температуры, объема растворителя и т.д.).



**Рис. 1.** Экспериментальная (вверху) и рассчитанная по данным PCA (внизу) порошковые дифрактограммы для I.

В структуре I Cd(II) образует биядерные строительные блоки (рис. 2). Координационное окружение каждого из атомов Cd состоит из двух атомов азота линкеров Bbi ( $Cd-N = 2.245-2.340 \text{ \AA}$ ), а также трех карбоксилатных групп 2-иодтерефталатных лигандов. Один из них координируется по псевдобидентатному типу: расстояния Cd–O составляют 2.233 и 2.690  $\text{\AA}$ , последнее, наиболее вероятно, соответствует семикоординации. Второй и третий 2-иодтерефталатные лиганды выступают в роли мостиковых: один атом O связывается лишь с одним Cd ( $Cd-O = 2.369 \text{ \AA}$ ), второй же является  $\mu_2$ -мостиковым ( $Cd-O = 2.448-2.523 \text{ \AA}$ ). Атомы I 2-иодтерефталатных линкеров

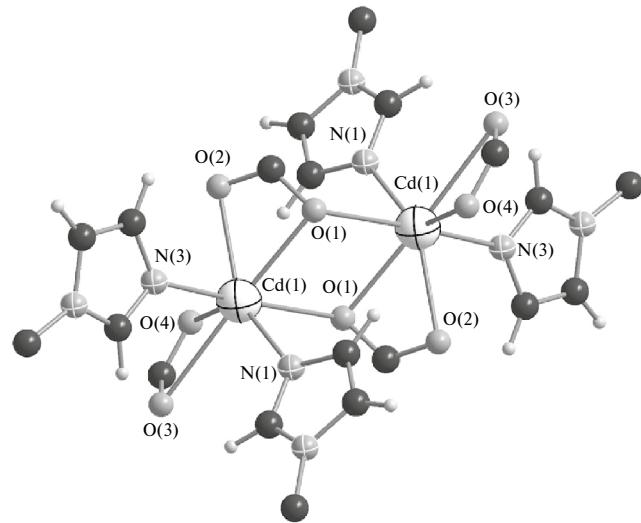


Рис. 2. Строение биядерных строительных блоков в структуре I.

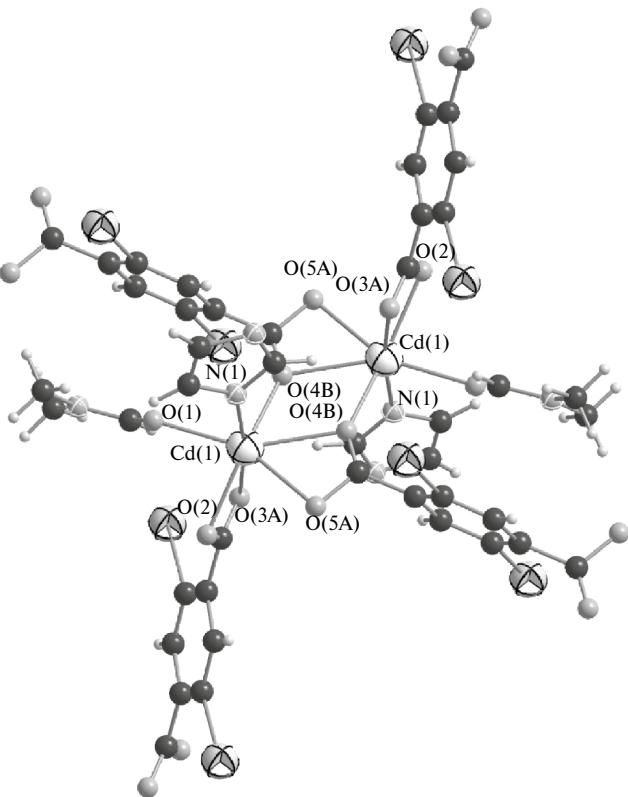


Рис. 4. Строение биядерного строительного блока  $\{\text{Cd}_2(2,5\text{-I-Bdc})\text{Bbi}(\text{DMF})_2\}$  в кристаллической структуре комплекса II.

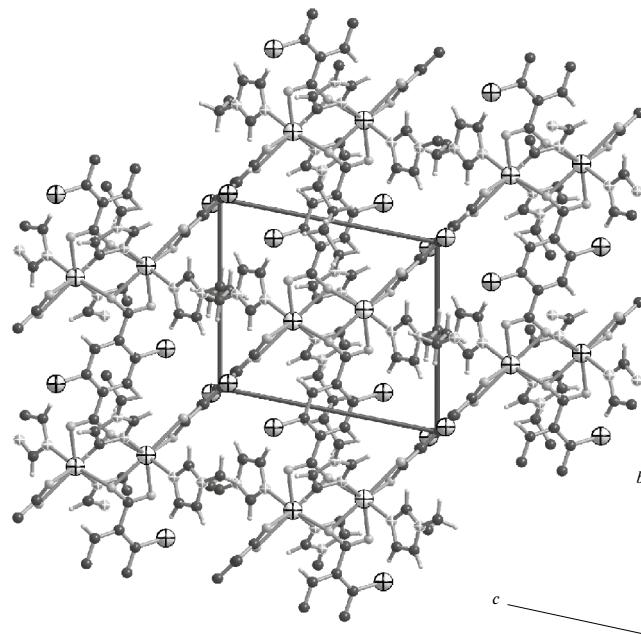


Рис. 3. Трехмерная структура I.

разупорядочены по двум позициям с равной заселенностью. Трехмерная структура I показана на рис. 3.

Строение II существенно отличается от I. Хотя строительные блоки в II также являются биядерными (рис. 4), в координационной сфере каждого из атомов Cd присутствует лишь один Bbi-лиганд ( $\text{Cd}-\text{N} = 2.241 \text{ \AA}$ ). Каждый из метиленовых фрагментов Bbi-лигандов разупорядочен по двум позициям с заселенностью 0.6: 0.4. Мотив связывания карбоксилатных линкеров

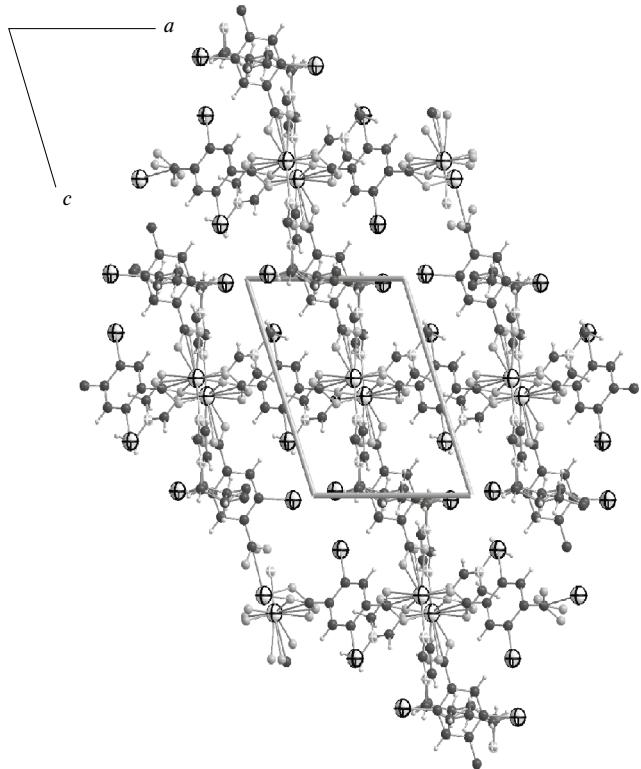


Рис. 5. Кристаллическая упаковка комплекса II.





