

УДК 541.49:548.736:535.376

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА КАДМИЯ(II) С БИС(БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

© 2010 Е.В. Лидер^{1*}, Д.А. Пирязев^{1,2}, А.В. Вировец¹, Л.Г. Лавренова^{1,2}, А.И. Смоленцев¹, Е.М. Усков¹, А.С. Потапов³, А.И. Хлебников³

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Алтайский государственный технический университет им. И.Н. Ползунова, Барнаул

Статья поступила 29 апреля 2009 г.

Разработана методика синтеза комплекса хлорида кадмия(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном (L) состава $[Cd_2L(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n \cdot 1,5nH_2O$. Соединение исследовано методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. По данным РСА, комплекс имеет ленточно-полимерное строение, обусловленное координацией L к атомам кадмия(II) по бидентатно-мостиковому типу атомами N(3), N(3'). В структуре можно выделить тетрамеры атомов кадмия(II), связанных между собой четырьмя мостиковыми μ_2 - и двумя μ_3 -координированными атомами Cl. Координационный полиэдр атомов кадмия(II) — искаженный октаэдр. Изучены люминесцентные свойства L и дегидратированного исходного комплекса состава $[Cd_2L(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n$. Показано, что L обладает фотолюминесценцией с $\lambda_{max} = 477$ нм в голубой области спектра, а комплекс в желто-оранжевой области с $\lambda_{max} = 577$ нм при 300 К и $\lambda_{возб} = 365$ нм.

Ключевые слова: кадмий, бис(бензотриазол-1-ил)метан, комплекс, синтез, кристаллическая и молекулярная структура, люминесцентные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Бис(бензотриазол-1-ил)алканы являются лигандами с широкими координационными возможностями. Они потенциально могут координироваться к металлу по бидентатно-циклическому типу атомами азота обоих триазольных циклов N(2) и N(2'). Кроме того, благодаря наличию в их составе еще двух донорных атомов азота, N(3) и N(3'), они координируются по бидентатно-мостиковому типу с образованием комплексов, имеющих цепочечное или слоистое строение. Интерес к бис(бензотриазол-1-ил)алканам вызван еще и тем, что различные производные бензотриазола и их комплексы с металлами проявляют биологическую активность широкого спектра действия и могут быть использованы в качестве антидепрессантов, анальгетиков и антигипертонических средств [1], УФ-фотостабилизаторов [2].

Авторы работы [3] синтезировали комплексы меди(II) и серебра(I) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном (L), имеющие полимерно-цепочечное строение (N(3), N(3') координация 1,2,3-триазольных циклов). В работе [4] сообщалось о синтезе и исследовании комплекса роданида кадмия(II) с бис(бензотриазол-1-ил)этаном (L¹) состава $[Cd_{1,5}(L^1)_{1,5}(NCS)_3]_n$, который имеет полиядерное цепочечное строение и обладает люминесцентными свойствами.

Авторы [5] синтезировали комплексы роданида кобальта(II) с L¹ в различных растворителях, в результате чего был получен моноядерный комплекс $[Co(L^1)_2(MeOH)_2(NCS)_2]$ и поли-

* E-mail: lisalider@ngs.ru

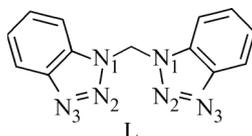
ядерные — $[Co(L^1)(DMF)_2(NCS)_2]_n$ и $[Co(L^1)_3(NCS)_2]_n$. Анализ рентгеноструктурных данных показал, что в соединении $[Co(L^1)_2(MeOH)_2(NCS)_2]$ две молекулы L^1 координируются монодентатно атомами N(3) бензотриазольных циклов. Два других соединения образуют различные цепочечные структуры за счет бидентатно-мостиковой координации лиганда атомами N(3), N(3'). В работе [6] получено два комплекса серебра(I) с L^1 — $\{[Ag(L^1)(NO_3)] \cdot H_2O\}_n$ и $[Ag(L^1)(NO_3)]_2$. Строение первого — полимерно-цепочечное, а второе представляет собой димер.

Авторы [7] получили комплексы кобальта(II), меди(II) и меди(I) с бис(бензотриазол-1-ил)пропаном (L^2) и бис(бензотриазол-2-ил)пропаном (L^3). Данные РСА показали, что комплекс $[Co(L^2)Cl_2]_n$ в кристалле представляет собой спиралевидную полимерную цепь. Структура $[Cu(L^2)Cl_2]_n$ — более сложная двумерная сетка, которая образуется за счет объединения димеров Cu_2Cl_4 молекулами L^2 . В комплексе $[Cu(L^3)Cl]_n$ лиганд координируется бидентатно-мостиковым способом атомами N(1), N(1') бензотриазольных колец, объединяя два атома меди(I) в димеры.

Ранее нами был синтезирован и исследован комплекс бромид меди(II) с бис(бензотриазол-1-ил)метаном состава $(Cu_2L_2Br_4)_n$, имеющий слоистое строение [8]. Атомы меди(II) в димерах связаны двумя мостиковыми бромид-ионами, два бромид-иона являются концевыми. Димеры соединены молекулами L, которые координируются атомами N(3), N(3') с образованием слоистой структуры. Координационный полиэдр — тригональная бипирамида, узел — CuN_2Br_3 . Представлялось целесообразным синтезировать соединение кадмия(II) с L для изучения люминесцентных свойств, а также влияния иона металла на строение координационного узла и структуру комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплекса использовали $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ квалификации Ч. Бис(бензотриазол-1-ил)метан (L) был синтезирован по методике [9].



Синтез $[Cd_2L(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n \cdot 1,5nH_2O$ (1). Навеску лиганда (0,5 ммоль, 0,13 г) растворяли в 15 мл этанола при нагревании, навеску $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ (1 ммоль, 0,23 г) — в 3 мл воды. Раствор металла прибавляли к раствору лиганда при перемешивании, избыток растворителя упаривали на водяной бане до 1/4 первоначального объема. При охлаждении в течение 30 мин из раствора выпадал осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход комплекса — 0,26 г (73 %).

После отделения основного осадка из маточного раствора в течение недели выпадали монокристаллы, пригодные для РСА.

Содержание кадмия в полученном соединении определяли комплексонометрически после разложения проб в смеси концентрированных H_2SO_4 и $HClO_4$. Содержание С, Н, N определяли в Аналитической лаборатории Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на анализаторе Ерго ЕА 3000 по стандартной методике.

Найдено, %: С 25,5, Н 2,6, N 12,3, Cd 31,5. Для $C_{15}H_{21}Cd_2Cl_4N_6O_{3,5}$ вычислено, %: С 25,4, Н 3,0, N 11,9, Cd 31,8.

Люминесцентные свойства. Спектры ФЛМ снимали на спектрометре СДЛ-1 при комнатной температуре в стандартных условиях. Для возбуждения ФЛМ применяли ртутную лампу типа ДРШ-250 с фильтром на 365 нм. Спектры записывали с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62. Образцы готовили в виде таблеток одинаковой площади, используя растертые поликристаллические фазы.

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса 1

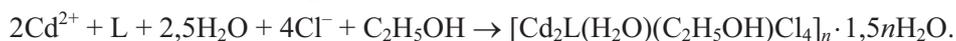
Брутто-формула	$C_{15}H_{21}Cd_2Cl_4N_6O_{3,5}$
Мол. масса	707,98
Сингония	Триклинная
Пр. гр., Z	$P\bar{1}$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	10,4388(3), 10,6410(2), 12,3075(2)
α, β, γ , град.	115,0910(10), 109,6830(10), 93,7460(10)
$V, \text{Å}^3$	1130,49(4)
Температура, К	100,0(2)
μ (MoK_{α}), mm^{-1}	2,386
d_x , g/cm^3	2,080
$2\theta_{max}$, град.	62,78
Измерено отражений	13583
GOOF	1,457
R_1 (по $ F $ для отражений с $I > 2\sigma(I)$)	0,0546
wR_2 (по $ F ^2$ для всех отражений)	0,1242

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW1700, CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, графитовый монохроматор, сцинтилляционный детектор, шаг $0,02^\circ$, диапазон измерений 2θ от 5 до 70° . Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ($a = 5,4309 \text{ Å}$).

Рентгеноструктурный анализ выполняли по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при температуре 100 K с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$) и графитового монохроматора. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 62,8^\circ$. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноатричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ и SHELXTL [11] (табл. 1). Позиции терминальных лигандов C13 и C14 при атомах кадмия заняты статистически хлорид-ионами и атомами кислорода молекул координационной воды с равным весом. При их уточнении накладывалось ограничение на равенство тепловых параметров, при этом позиции атомов Cl и O разделились таким образом, что длина связи Cd—Cl оказалась несколько больше, чем Cd—O. Атомы водорода органических лигандов уточнены в геометрически рассчитанных позициях, на кристаллизационной молекуле воды они найдены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены с фиксированным $U = 0,05 \text{ Å}^2$, а на разупорядоченных координированных молекулах воды они не локализованы. Координаты атомов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депозитарный код CCDC 725539) и могут быть получены у авторов.

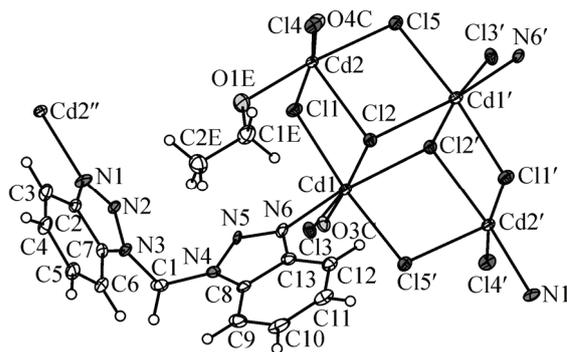
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс хлорида кадмия(II) с L был выделен из водно-этанольного раствора, содержащего $CdCl_2$ ($C_M \approx 0,05 \text{ M}$) и L. Схема реакции:



Для синтеза использовали мольное соотношение металл—лиганд, равное 2:1. Избыток кадмия использовали для предотвращения выпадения из реакционной смеси непрореагировавшего лиганда, что приводило к загрязнению фазы комплекса, а необходимое тщательное промывание полученного соединения в этом случае приводило к частичному растворению фазы и сильно уменьшало выход комплекса.

Рис. 1. Структура и нумерация атомов в **1** (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности)



Синтезированное соединение ограниченно растворяется в воде, этаноле и ацетоне, не растворяется в изопропанолe и хлороформе.

Структура $[Cd_2L(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n \cdot 1,5nH_2O$ (1**).** Комплекс имеет полимерно-ленточное строение. В структуре можно выделить блоки состава $Cd_4(\mu_2-Cl)_4(\mu_3-Cl)_2(EtOH)_2X_4$ (рис. 1), где X обозначает молекулу воды, и терминальный хлорид-ион, которые статистически занимают близкие кристаллографические позиции с равным весом ($X = Cl_{0,5}^-(H_2O)_{0,5}$). Блоки попарно связаны между собой двумя молекулами L, координированными бидентатно-мостиковым способом атомами N(3), N(3') 1,2,3-триазольных циклов с образованием ленты (рис. 2). Координационное окружение атомов кадмия(II) различно. В случае Cd(1) его образуют атом азота L, два μ_2 -Cl, два μ_3 -Cl и X. Координационный узел атома Cd(2) составляют атом азота L, два μ_2 -Cl, μ_3 -Cl, X и атом кислорода молекулы этанола. Координационный полиэдр атомов кадмия(II) в обоих случаях представляет собой искаженный октаэдр.

Длины связей (табл. 2) в L хорошо согласуются с найденными ранее [3, 8], при этом не наблюдается влияние природы атома металла на длины связей в азотном гетероцикле.

В Кембриджском банке структурных данных [12] найден аналог соединения **1** — четырехядерный комплекс кадмия с диэтил(пиридин-2-илметил)фосфонатом [TIKXUH] [13], так-

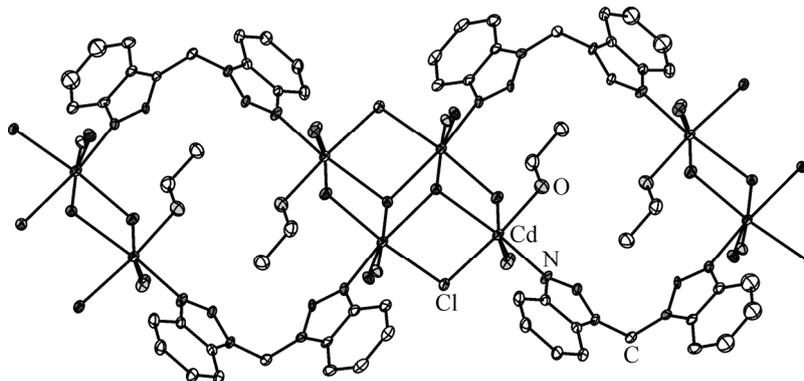
Т а б л и ц а 2

Основные длины связей (Å) в структуре комплекса **1**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
Cd(1)—Cl(1)	2,5830(16)	Cd(2)—Cl(1)	2,6153(16)	Cl(2)—Cd(1')	2,6934(15)	N(3)—C(7)	1,368(8)
Cd(1)—Cl(2)*	2,6934(15)	Cd(2)—Cl(2)	2,6696(15)	Cl(5)—Cd(1')	2,6005(15)	N(4)—N(5)	1,360(7)
Cd(1)—Cl(2)	2,6986(16)	Cd(2)—Cl(4)	2,530(6)	N(1)—Cd(2'')	2,367(5)	N(4)—C(1)	1,463(8)
Cd(1)—Cl(3)	2,573(3)	Cd(2)—O(4C)	2,31(2)	N(1)—N(2)	1,330(7)	N(4)—C(8)	1,356(9)
Cd(1)—O(3C)	2,200(12)	Cd(2)—Cl(5)	2,5914(16)	N(1)—C(2)	1,369(8)	N(5)—N(6)	1,302(8)
Cd(1)—Cl(5')	2,6005(15)	Cd(2)—N(1'')	2,367(5)	N(2)—N(3)	1,356(7)	N(6)—C(13)	1,383(8)
Cd(1)—N(6)	2,387(5)	Cd(2)—O(1E)	2,304(5)	N(3)—C(1)	1,454(8)	C(2)—C(7)	1,399(8)

* Коды симметрии для генерации эквивалентных атомов: (') $-x+1, -y+1, -z+3$; (") $-x+1, -y+1, -z+2$.

Рис. 2. Фрагмент полимерной цепочки в структуре комплекса $[Cd_2L(H_2O)(C_2H_5OH)Cl_4]_n \cdot 1,5n \cdot H_2O$ (эллипсоиды атомных смещений 50%-й вероятности)



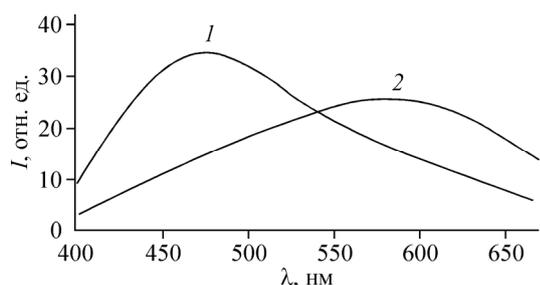


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции L (1) и дегидратированного комплекса 2 (2) при 300 К и $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм

же содержащий фрагмент $\text{Cd}_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_4$. Данный фрагмент, в свою очередь, является частью слоя в кристалле безводного хлорида кадмия [14], при этом расстояния $\text{Cd}\dots\mu_3\text{-Cl}$ в комплексных соединениях увеличиваются. В хлориде кадмия это расстояние составляет $2,637 \text{ \AA}$, в соединении **1** оно достигает $2,699 \text{ \AA}$, а в [13] — $2,877 \text{ \AA}$.

Экспериментальная дифрактограмма поликристаллической фазы соединения **1** хорошо согласуется с рассчитанной по данным РСА.

Люминесцентные свойства. Бис(бензотриазол-1-ил)метан обладает фотолюминесценцией (ФЛМ) с $\lambda_{\text{max}} = 477$ нм в голубой области спектра при 300 К и $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм (рис. 3). Ширина спектра на половине высоты составляет 165 нм.

Для изучения люминесцентных свойств поликристаллическую фазу комплекса **1** выдерживали при $105 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы для удаления кристаллизационной воды, которая значительно гасит люминесценцию. Потеря массы при этом составила 3,6 %, что соответствует $1,42 \text{ H}_2\text{O}$. По данным РФА кристаллическая структура комплекса при этом изменяется. Дегидратированный комплекс $[\text{Cd}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{Cl}_4]_n$ (**2**) обладает ФЛМ с $\lambda_{\text{max}} = 577$ нм в желто-оранжевой области спектра (см. рис. 3). Ширина спектра на половине высоты больше, чем для L, и составляет 215 нм. Сравнение интенсивности ФЛМ для L при $\lambda_{\text{max}} = 477$ нм и комплекса **2** при $\lambda_{\text{max}} = 577$ нм показывает, что интенсивность ФЛМ для L выше примерно в 1,4 раза. Сравнительно низкая интенсивность ФЛМ комплекса **2**, по-видимому, связана с наличием в его структуре координированных молекул воды и этанола.

Таким образом, синтезировано новое комплексное соединение хлорида кадмия с бис(бензотриазол-1-ил)метаном состава $[\text{Cd}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})\text{Cl}_4]_n \cdot 1,5n\text{H}_2\text{O}$, имеющее ленточно-полимерное строение. Исследование люминесцентных свойств лиганда и дегидратированного комплекса показало, что соединения перспективны для создания органических светодиодных устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boido A., Boido C.C., Sparatore F. // *Farmaco*. – 2001. – **56**, N 4. – P. 263 – 275.
2. Carofiglio T., Solari E., Floriani A. et al. // *Polyhedron*. – 1996. – **15**, N 24. – P. 4435 – 4440.
3. Richardson C., Steel P.J. // *Dalton. Trans.* – 2003. – P. 992 – 1000.
4. Zhou J., Peng Y., Zhang Y. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – **7**, N 11. – P. 1181 – 1183.
5. Zhou J., Liu X., Zhang Y. et al. // *J. Mol. Struct.* – 2006. – **788**. – P. 194 – 199.
6. Zhou J., Liu X., Zhang Y. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2006. – **9**. – P. 216 – 219.
7. Borsting P., Steel P.J. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 376 – 380.
8. Лидер Е.В., Потапов А.С., Пересыпкина Е.В. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2007. – **48**, № 3. – С. 543 – 547.
9. Потапов А.С., Хлебников А.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2003. – **46**, № 7. – С. 66 – 71.
10. Sheldrick G.M. // *SADABS. Program for empirical X-ray absorption correction*. Bruker-Nonius. – 1990.
11. Bruker, SHELXTL. Version 6.22. (2003) Bruker AXS Inc. Madison, WI, USA.
12. Allen F.H. // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**. – P. 380 – 388.
13. Zurowska B., Mrozinski J., Ciunik Z. // *J. Mol. Struct.* – 2007. – **843**. – P. 26.
14. Partin D.E., O'Keeffe M. // *J. Solid State Chem.* – 1991. – **95**. – P. 176 – 183.