

УДК 541.49:547.597:547.598:548.736

**СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ Zn(II) И Cd(II)
С ХИРАЛЬНЫМ БИС-ПИРИДИНОМ, СОДЕРЖАЩИМ
ФРАГМЕНТЫ ПРИРОДНОГО (–)- α -ПИНЕНА****Т.Е. Кокина^{1,2}, Л.А. Глинская¹, Е.С. Васильев³, М.И. Рахманова¹, С.В. Макарова²,
Д.А. Пирязев^{1,2}, И.В. Корольков^{1,2}, А.В. Ткачев^{2,3}, С.В. Ларионов^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kokina@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Россия

Статья поступила 22 декабря 2016 г.

Синтезированы комплексы $ZnLCl_2$ (**I**) и $[CdLCl_2]_n$ (**IV**), где L — хиральный бис-пиридин, содержащий фрагменты природного монотерпеноида (–)- α -пинена. Выращены монокристаллы соединений $[ZnLCl_2] \cdot CH_2Cl_2$ (**II**), $[ZnLCl_2] \cdot i\text{-PrOH}$ (**III**) и **IV**. Кристаллические структуры **II** и **III** построены из молекул одноядерного комплекса $ZnLCl_2$ и сольватных молекул CH_2Cl_2 и $i\text{-PrOH}$, координационный полиэдр атома цинка Cl_2N_2 — искаженный тетраэдр. По данным РСА, комплекс **IV** является 1D координационным полимером, координационный узел CdN_2Cl_4 — искаженный октаэдр, атомы Cl являются мостиковыми лигандами. В структурах **II**, **III** и **IV** молекула L выполняет бидентатно-хелатную лигандную функцию. В твердой фазе комплексы **I** и **IV** обладают фотолюминесценцией в видимой области (λ_{\max} 505 и 460 нм соответственно). Интенсивность полос в спектрах фотолюминесценции комплексов **I** и **IV** значительно превышает интенсивность полос в спектре свободного L.

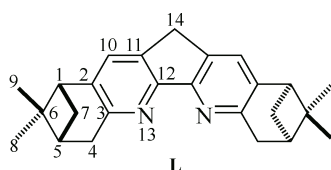
DOI: 10.15372/JSC20170520

Ключевые слова: терпены, бис-пиридин, комплексы Zn(II) и Cd(II), структура, фотолюминесценция.

Исследования по синтезу, изучению строения и свойств комплексов металлов с оптически активными природными органическими веществами являются актуальным направлением химии координационных соединений. В частности, значительный интерес вызывают комплексы с синтезированными на основе природных терпенов хиральными реагентами, обладающими различными донорными функциональными группами [1—5]. По данным РСА, комплексы обладают разнообразным строением: одно-, двух- и трехядерным, могут быть координационными полимерами. Оказалось, что комплексы с такими хиральными лигандами играют важную роль в процессах асимметрического катализа при получении органических веществ [6]. Большое внимание обращено на комплексы с производными терпенов, имеющими в своем составе ядра азотистых гетероциклов, атомы N которых могут координироваться ионами металлов. Ядра азотистых гетероциклов являются флуорофорами, поэтому синтез комплексов металлов с этим типом производных терпенов приводит к получению хиральных люминесцирующих веществ. Синтезированы хиральные комплексы лантанидов [7, 8], Ir(III) [9], Zn(II) и Cd(II)

[10—12], изучено их строение и физические свойства. В настоящее время комплексы Zn(II) и Cd(II) с органическими лигандами, обладающие люминесценцией, активно изучаются как перспективные флуоресцентные материалы и сенсоры [13—20]. Перспективен поиск новых хиральных люминесцирующих комплексов Zn(II) и Cd(II) с производными терпенов, содержащими ядра азотистых гетероциклов, исследование их кристаллической и молекулярной структуры. В частности, в группу таких органических реагентов входят вещества, имеющие пять конденсированных колец, в том числе два ядра пиридина. Ранее мы получили одноядерный комплекс Zn(II) и двухядерный комплекс Cd(II) с хиральным дигидрофенантролином, содержащим фрагменты (–)- α -пинена [21]. Изучены люминесцентные свойства этого лиганда и комплексов.

Цель данной работы — синтез, исследование строения и люминесценции комплексов Zn(II) и Cd(II) с (1*R*,3*R*,8*R*,10*R*)-2,2,9,9-тетраметил-2,3,4,7,8,9,10,12-октагидро-1*H*-1,3:8,10-диметаноциклопента[1,2-*b*:5,4-*b'*]дихинолином (L), в котором центральный цикл — пяти-, а не шестичленный, как в дигидрофенантролине.



(Нумерация атомов приведена для интерпретации спектров ЯМР)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагент L ($[\alpha]_{589}^{25} = -142$, c 0,071, EtOH) получали по методике [22]. Для синтеза комплексов использовали ZnCl₂, CdCl₂·2,5H₂O квалификации ЧДА, EtOH — ректификат, CH₂Cl₂, *i*-PrOH — ХЧ.

Синтез дихлоро((1*R*,3*R*,8*R*,10*R*)-2,2,9,9-тетраметил-2,3,4,7,8,9,10,12-октагидро-1*H*-1,3:8,10-диметаноциклопента[1,2-*b*:5,4-*b'*]дихинолин)цинка(II) ZnLCl₂ (I). К раствору 0,072 г (0,2 ммоль) L в 8 мл смеси *i*-PrOH—CH₂Cl₂ (1:1 по объему) постепенно при перемешивании добавляли раствор 0,056 г (0,4 ммоль) ZnCl₂ в 4 мл *i*-PrOH. Полученный раствор перемешивали, затем испаряли растворитель до минимально возможного объема (~1—2 мл). Белый осадок отфильтровывали с отсасыванием на пористом стеклянном фильтре, промывали охлажденным *i*-PrOH, высушивали в вакуумном эксикаторе. Выход 0,087 г (88 %). Найдено, %: С 60,9, Н 6,0, N 5,3. Вычислено для C₂₅H₂₈N₂Cl₂Zn, %: С 60,9, Н 5,7, N 5,7. ($[\alpha]_{589}^{25} = -164$, c 0,64, CHCl₃.)

Выращивание монокристаллов соединения [ZnLCl₂]·CH₂Cl₂ (II). Монокристаллы II получили при медленном испарении раствора комплекса I в смеси EtOH—CH₂Cl₂ (1:1 по объему), их доставали из раствора и заливали вазелиновым маслом.

Выращивание монокристаллов соединения [ZnLCl₂]·*i*-PrOH (III). Монокристаллы III выделили при медленном испарении раствора, полученного при смешении раствора 0,036 г (0,1 ммоль) L в 4 мл смеси *i*-PrOH—CH₂Cl₂ (1:1 по объему) и раствора 0,020 г (0,15 ммоль) ZnCl₂ в 2 мл *i*-PrOH. Монокристаллы доставали из раствора и заливали вазелиновым маслом.

Синтез катена-поли(μ-дихлоро)((1*R*,3*R*,8*R*,10*R*)-2,2,9,9-тетраметил-2,3,4,7,8,9,10,12-октагидро-1*H*-1,3:8,10-диметаноциклопента[1,2-*b*:5,4-*b'*]дихинолин)кадмия(II) [CdLCl₂]_{*n*} (IV). К раствору 0,046 г (0,2 ммоль) CdCl₂·2,5H₂O в 5 мл EtOH при перемешивании добавляли раствор 0,072 г (0,2 ммоль) L в 5 мл CH₂Cl₂. Далее поступали, как при синтезе I. Выход 0,104 г (96 %). Найдено, %: С 54,2, Н 5,2, N 5,0. Вычислено для C₂₅H₂₈N₂Cl₂Cd, %: С 55,6, Н 5,2, N 5,2. ($[\alpha]_{589}^{25} = -170$, c 0,015, ТГФ.)

Монокристаллы IV получены при медленном испарении раствора этого комплекса в смеси EtOH—CH₂Cl₂ (1:1 по объему).

Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры соединений II—IV

Параметр	II	III	IV
Эмпирическая формула	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ Cl ₄ Zn	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ Cl ₂ OZn	C ₂₅ H ₂₈ N ₂ Cl ₂ Cd
Молекулярная масса	577,69	552,86	539,79
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> , Å	11,0827(6)	11,1432(6)	30,437(4)
<i>b</i> , Å	14,2618(6)	14,1758(9)	7,4791(9)
<i>c</i> , Å	17,1786(6)	17,587(1)	10,2003(13)
<i>V</i> , Å ³	2715,2(2)	2778,1(3)	2322,0(5)
<i>Z</i> ; ρ _{выч} , г/см ³	4; 1,413	4; 1,322	4; 1,544
μ, мм ⁻¹	1,315	1,099	1,185
Размеры кристалла, мм	0,14×0,13×0,12	0,15×0,15×0,03	0,12×0,10×0,08,
Область сканирования, 2θ, град.	3,712—54,998	3,69—67,588	3,994—57,754
Число измер. / независ. отражений	11728 / 6192	40149 / 10030	17381 / 5415
<i>R</i> (int)	0,0371	0,046	0,0426
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4851	8092	4193
Число уточняемых параметров	302	327	277
GOOF по <i>F</i> ²	1,014	1,003	1,051
<i>R</i> -фактор, <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,0486 / 0,1037	0,0356 / 0,0701	0,0379 / 0,0645
<i>R</i> -фактор (по всем <i>I</i> _{<i>hkl</i>}) <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂	0,0706 / 0,1157	0,0553 / 0,0755	0,0655 / 0,0721
Остаточная электронная плотность (max / min), е/Å ³	0,54 / -0,59	0,49 / -0,46	0,72 / -0,61
Абсолютный структурный параметр	0,016(11)	0,007(5)	0,013(17)

Микроанализы на содержание С, Н, N выполнены на анализаторе Euro EA 3000.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллов соединений I, IV проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, диапазон 5—50° 2θ, шаг 0,03° 2θ, накопление 1 с). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм). Индексирование дифрактограмм проводили по данным исследования монокристаллов.

Для монокристаллов соединений II—IV параметры элементарных ячеек и интенсивности рефлексов измеряли при низкой температуре (150 К) на автодифрактометре Bruker X8 Apex CCD, оснащенном двухкоординатным детектором, по стандартной методике (MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор). Кристаллографические характеристики, детали рентгеновских дифракционных экспериментов и уточнение структур II—IV приведены в табл. 1. Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по *F*² в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [23]. Положения всех атомов Н определены из разностных синтезов Фурье и включены в уточнение в изотропном приближении совместно с неводородными атомами. Значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2 и 3. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC № 1523735—1523737) и могут быть получены у авторов.

Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker DRX 500 (¹H 500 МГц и ¹³C 125 МГц) для растворов в CDCl₃ при температуре +30 °С. В качестве внутреннего стандарта использовались

Т а б л и ц а 2

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.)
в структурах соединений II и III

II		III	
Связь	d	Связь	d
Zn(1)—N(13a)	2,118(3)	Zn(1)—N(13a)	2,118(2)
Zn(1)—N(13)	2,138(3)	Zn(1)—N(13)	2,117(1)
Zn(1)—Cl(2)	2,2013(10)	Zn(1)—Cl(2)	2,1902(5)
Zn(1)—Cl(1)	2,2074(14)	Zn(1)—Cl(1)	2,2131(5)
N(13)—C(12)	1,334(5)	N(13)—C(12)	1,337(2)
N(13)—C(3)	1,344(5)	N(13)—C(3)	1,351(2)
N(13a)—C(12a)	1,342(5)	N(13a)—C(12a)	1,339(2)
N(13a)—C(3a)	1,342(5)	N(13a)—C(3a)	1,338(2)
C(2)—C(3)	1,410(6)	C(2)—C(3)	1,413(2)
C(2)—C(10)	1,395(5)	C(2)—C(10)	1,391(3)
C(2a)—C(3a)	1,411(5)	C(2a)—C(3a)	1,409(2)
C(2a)—C(10a)	1,385(6)	C(2a)—C(10a)	1,401(3)
C(10)—C(11)	1,385(6)	C(10)—C(11)	1,394(2)
C(10a)—C(11a)	1,389(5)	C(10a)—C(11a)	1,387(3)
C(11)—C(12)	1,401(5)	C(11)—C(12)	1,392(2)
C(11a)—C(12a)	1,380(5)	C(11a)—C(12a)	1,387(2)
C(11)—C(14)	1,520(5)	C(11)—C(14)	1,524(2)
C(11a)—C(14)	1,526(5)	C(11a)—C(14)	1,524(2)
C(12)—C(12a)	1,425(5)	C(12)—C(12a)	1,426(2)
Угол	ω	Угол	ω
N(13a)—Zn(1)—N(13a)	84,4(1)	N(13a)—Zn(1)—N(13)	84,78(5)
N(13a)—Zn(1)—Cl(2)	115,8(1)	N(13a)—Zn(1)—Cl(2)	112,93(4)
N(13)—Zn(1)—Cl(2)	110,5(1)	N(13)—Zn(1)—Cl(2)	118,75(4)
N(13a)—Zn(1)—Cl(1)	112,9(1)	N(13a)—Zn(1)—Cl(1)	110,79(4)
N(13)—Zn(1)—Cl(1)	113,3(1)	N(13)—Zn(1)—Cl(1)	108,02(4)
Cl(1)—Zn(1)—Cl(2)	115,9(4)	Cl(1)—Zn(1)—Cl(2)	117,10(2)

Т а б л и ц а 3

Основные межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (град.)
в структуре комплекса IV

Связь	d	Связь	d
Cd(1)—N(13)	2,379(4)×2	Cd(2)—N(13a)	2,385(4)×2
Cd(1)—Cl(1)	2,521(1)×2	Cd(2)—Cl(2)	2,532(1)×2
Cd(1)—Cl(2)	2,811(1)×2	Cd(2)—Cl(1)	2,799(1)×2
N(13)—C(12)	1,339(6)	N(13a)—C(12a)	1,342(7)
N(13)—C(3)	1,347(6)	N(13a)—C(3a)	1,334(7)
C(2)—C(3)	1,395(7)	C(2a)—C(3a)	1,413(8)
C(2)—C(10)	1,401(7)	C(2a)—C(10a)	1,391(8)
C(10)—C(11)	1,384(7)	C(10a)—C(11a)	1,388(7)
C(11)—C(12)	1,389(7)	C(11a)—C(12a)	1,382(7)
C(11)—C(14)	1,518(6)×2	C(11a)—C(14a)	1,513(7)×2
C(12)—C(12a)	1,452(8)		

О к о н ч а н и е т а б л . 3

Угол	ω	Угол	ω
N(13)—Cd(1)—N(13')	76,5(2)	N(13a)—Cd(2)—N(13a')	76,9(2)
N(13)—Cd(1)—Cl(1)	97,5(1)	N(13a)—Cd(2)—Cl(1)	72,6(1)
N(13)—Cd(1)—Cl(1')	161,6(1)	N(13a)—Cd(2)—Cl(1')	87,2(1)
N(13)—Cd(1)—Cl(2)	85,5(1)	N(13a)—Cd(2)—Cl(2)	157,8(1)
N(13)—Cd(1)—Cl(2')	76,3(1)	N(13a)—Cd(2)—Cl(2')	96,4(1)
Cl(1)—Cd(1)—Cl(1')	93,2(1)	Cl(1)—Cd(2)—Cl(1')	154,4(1)
Cl(1)—Cd(1)—Cl(2)	86,0(1)	Cl(1)—Cd(2)—Cl(2)	86,1(1)
Cl(1)—Cd(1)—Cl(2')	110,2(1)	Cl(1)—Cd(2)—Cl(2')	111,2(1)
Cl(2)—Cd(1)—Cl(2')	156,9(2)	Cl(2)—Cd(2)—Cl(2')	97,1(1)

Длины связей в шестичленных циклах С—С изменяются в **II**, **III** и **IV** от 1,395(7) до 1,568(8) Å.

Т а б л и ц а 4

П а р а м е т р ы с п е к т р о в Я М Р ^1H л и г а н д а **L** и к о м п л е к с о в **I** и **IV**

<i>i</i>	δH^i , ppm (<i>J</i> , Гц)		
	L (CDCl ₃)	I (8 мг/мл в CDCl ₃ 1:1 v/v, <i>T</i> = 300 К)	IV (4 мг/мл в CDCl ₃ , <i>T</i> = 300 К)
1	2,77 dd (5,9, 5,4)	2,91 t (5,7)	2,88 t (5,8)
4	3,27 d (2,9)	3,41 dd (18,8, 2,8), 3,43 dd (18,8, 2,8)	3,48 dd (18,6, 2,8), 3,57 dd (18,6, 2,8)
5	2,37 tdd (5,9, 3,0, 3,0)	2,44 tt (5,7, 2,8)	2,41 tt (5,8, 2,6)
7	1,29 d (9,5), 2,68 dt (9,5, 5,9)	1,31 d (10,1), 2,77 dt (10,1, 5,7)	1,32 d (9,9), 2,72 dt (9,9, 5,8)
8	0,65 s	0,67 s	0,66 s
9	1,40 s	1,43 s	1,42 s
10	7,31 s	7,62 s	7,56 s
14	3,66 s	3,93 s	3,83 s

Т а б л и ц а 5

П а р а м е т р ы с п е к т р о в Я М Р ^{13}C **L** и к о м п л е к с о в **I** и **IV**

<i>i</i>	L (CDCl ₃)	I (8 мг/мл в CDCl ₃ 1:1 v/v, <i>T</i> = 300 К)		IV (4 мг/мл в CDCl ₃ , <i>T</i> = 300 К)	
	δC^i , ppm	δC^i , ppm	$\Delta\delta\text{C}^i$, ppm*	δC^i , ppm	$\Delta\delta\text{C}^i$, ppm*
1	47,18	47,35	0,17	47,37	0,19
2	140,30	145,54	5,24	144,85	4,55
3	156,60	156,78	0,18	157,19	0,59
4	36,62	34,78	-1,84	35,89	-0,73
5	40,18	39,33	-0,85	39,64	-0,54
6	39,58	39,65	0,07	39,52	-0,06
7	32,22	31,73	-0,49	31,68	-0,54
8	21,37	21,29	-0,08	21,35	-0,02
9	26,23	25,76	-0,47	25,83	-0,40
10	129,80	133,56	3,76	132,75	2,95
11	133,91	133,87	-0,04	134,49	0,58
12	156,74	152,06	-4,68	152,06	-4,68
14	31,75	33,42	1,67	32,25	0,50

* Изменение химических сдвигов при образовании комплексов: $\Delta\delta\text{C}^i = \delta\text{C}^i$ (в комплексе) — δC^i (лиганда).

сигналы растворителя: δ_{H} 7,24 и δ_{C} 76,90 м.д. Отнесение сигналов атомов углерода выполнено с использованием спектров ЯМР ^{13}C , записанных в режиме J -модуляции (шумовая развязка от протонов, противоположная фаза для сигналов атомов с четным и нечетным числом присоединенных протонов с настройкой на константу $J = 140$ Гц), и спектр монорезонанса. Параметры спектров приведены в табл. 4 и 5.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерены на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с 450W ксеноновой лампой и двойным монохроматором для поглощения и испускания. Спектры возбуждения записаны от 300 до 500 нм и скорректированы на спектральный диапазон интенсивности лампы. Спектры эмиссии записаны от 400 до 700 нм и скорректированы на отклик монохроматоров и детектора с использованием спектров коррекции, предоставляемых изготовителем. Первая и вторая гармоника источника возбуждения были блокированы с использованием фильтров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии хлоридов Zn(II) и Cd(II) с **L** в среде $i\text{-PrOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $\text{EtOH}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$ соответственно получены комплексы **I** и **IV** с соотношением $\text{M:L} = 1:1$. Для синтеза комплекса Zn(II) требуется избыток ZnCl_2 (мольное соотношение $\text{ZnCl}_2:\text{L} = 2:1$). Комплекс Cd(II) получен при стехиометрическом соотношении исходных реагентов.

По данным РФА, поликристаллический образец комплекса **I** неизоструктурен монокристаллам соединений **II** и **III**. Кристаллические структуры соединений **II** и **III** построены из молекул одноядерного комплекса ZnLCl_2 и некоординированных молекул CH_2Cl_2 или $i\text{-PrOH}$ соответственно, причем на одну молекулу комплекса приходится одна молекула растворителя. Следовательно, взаимодействие ZnCl_2 как с хиральным производным дигидрофенантролина [21], так и с **L** приводит к получению одноядерных комплексов. В молекуле комплекса ZnLCl_2 атом Zn координирует 2 атома N бидентатно-хелатного лиганда **L**, а также 2 атома Cl в *цис*-положении (рис. 1). Полиэдр Cl_2N_2 — искаженный тетраэдр. В результате координации **L** замыкается пятичленный хелатный цикл ZnN_2C_2 . Фрагмент молекулы ZnLCl_2 , состоящий из хелатного цикла, четырех шестичленных циклов и одного пятичленного карбоцикла, имеет практически плоское строение (без гем-диметильных фрагментов). Отклонения от среднеквадратичных плоскостей, проведенных через атомы плоского фрагмента, составляют 0,018(4) в **II** и 0,025(2) Å в **III**. По данным авторов [22], в лиганде **L** фрагмент, состоящий из четырех шестичленных циклов и одного пятичленного цикла (без гем-диметильных фрагментов), также имеет плоское строение, отклонение от среднеквадратичной плоскости, образованной атомами этого фрагмента, составляет 0,042(1) Å. Небольшое уменьшение величин этих отклонений в **II** и **III** связано с координацией **L** к атому Zn . Атом Zn отклоняется от среднеквадратичных плоскостей на 0,041(1) в **II** и 0,073(1) Å в **III**. Атомы $\text{Cl}(1)$ и $\text{Cl}(2)$ находятся по разные стороны от

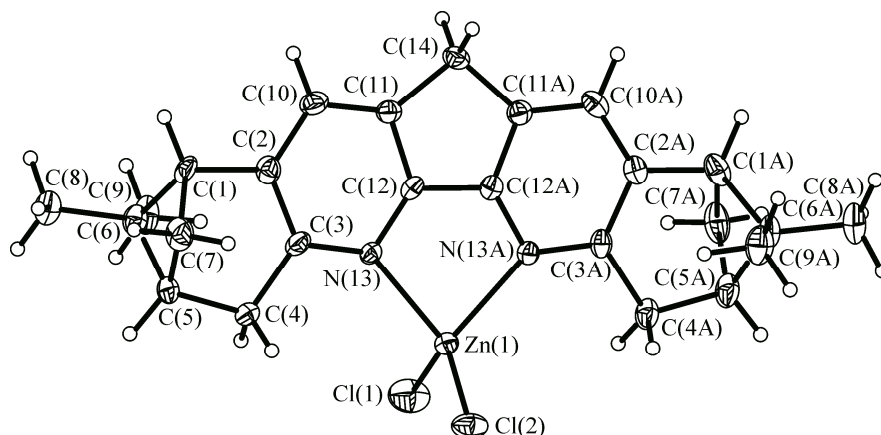


Рис. 1. Строение молекулы комплекса $[\text{ZnLCl}_2]$ с нумерацией неводородных атомов (эллипсоиды представлены с 40%-ой вероятностью)

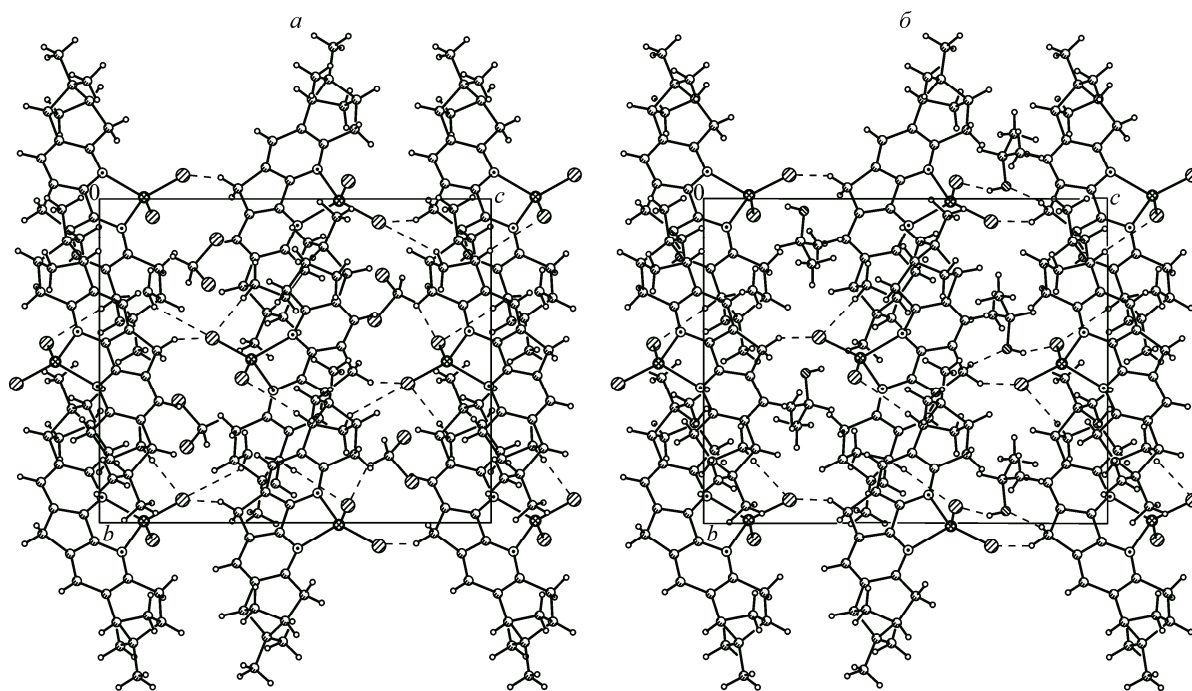


Рис. 2. Упаковка молекул в структурах сольватов II (а) и III (б) на плоскость (100). Штриховыми линиями показаны Н-связи и ближайшие межмолекулярные контакты

этих плоскостей на расстояниях $-1,954(3)$ и $1,776(3)$ Å в II и $-2,101(1)$ и $1,607(1)$ Å в III соответственно. Очевидно, что наличие молекул *i*-PrOH в составе III в большей степени влияет на характер отклонений атомов Zn и Cl от плоского фрагмента комплекса по сравнению с II. Шести-членные терпеновые карбоциклы имеют конформацию *U* с незначительным искажением относительно гем-диметильных фрагментов. Атомы C6, C7 и C6(A) и C(7A) отклоняются от плоскостей атомов C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) и C(1A), C(2A), C(3A), C(4A), C(5A) на $-1,059(6)$, $1,078(6)$ и $1,061(6)$, $-1,084(6)$ Å для II и $1,064(3)$, $-1,089(2)$ и $-1,069(3)$, $1,080(3)$ Å для III соответственно. Углы перегиба в этих шести-членных карбоциклах по линиям C(1)—C(5) и C(1A)—C(5A) равны $38,0(1)$ и $39,2(1)^\circ$ для II и $39,1(2)$ и $38,4(2)^\circ$ для III соответственно.

На рис. 2, а и б представлены проекции кристаллических структур II и III на плоскость (100). Каждая молекула $ZnLCl_2$ с помощью слабых контактов C...Cl (C(1)...Cl(1) = $3,649$, C(7)...Cl(2) = $3,747$ Å в II и C(1)...Cl(1) = $3,590$ Å, C(7)...Cl(2) = $3,805$ Å в III) взаимодействует с двумя соседними молекулами комплекса с образованием зигзагообразной цепочки вдоль оси *b*. Расстояние Zn...Zn между соседними молекулами составляет $8,60$ и $8,80$ Å в II и III соответственно. В полостях между цепочками располагаются молекулы CH_2Cl_2 в II и *i*-PrOH в III, которые имеют с молекулами комплекса контакты и слабые Н-связи. Минимальные контакты Cl(2)...C(14) составляют $3,660$ и $3,712$ Å для II и III соответственно. Кроме того, атомы Cl(1) образуют слабые Н-связи с молекулами *i*-PrOH в III (O(1)...Cl(1) = $3,166$ Å). Все это позволяет отнести соединения II и III к сольватам. Из данных табл. 3 следует, что кристаллы сольватов II и III изоструктурны, имеют близкие параметры элементарной ячейки и одинаковую пространственную группу. Упаковки молекул в их кристаллических структурах также мало отличаются друг от друга. Различие в сольватных молекулах CH_2Cl_2 и *i*-PrOH привело лишь к увеличению параметров элементарной ячейки для III по сравнению с II по оси *a* на $0,06$ Å и по оси *c* на $0,4$ Å.

В отличие от двухъядерного комплекса Cd(II) с производным дигидрофенантролина (КЧ Cd 5) [21], комплекс IV является 1D координационным полимером. Строение фрагмента цепочки вдоль оси *b* представлено на рис. 3. В координационную сферу атома Cd входят 2 атома N бидентатно-хелатного лиганда L (Cd—N $2,379(4)$ Å) и 4 мостиковых атома Cl (Cd—Cl =

Рис. 3. Строение фрагмента 1D координационного полимера **IV**

= 2,521(1) и 2,811(1) Å). Координационный полиэдр Cl_4N_2 — искаженный октаэдр (КЧ Cd 6). Пятичленный хелатный цикл CdN_2C_2 и металлоцикл Cd_2Cl_2 — плоские, среднее отклонение атомов в хелатном цикле 0,006 Å, а в металлоцикле равно 0,024(1) Å. Расстояния Cd...Cd в металлоцикле составляют 3,902(1) Å, углы CdClCd равны 93,7(1) и 94,2(1)°. Плоскости металлоциклов Cd_2Cl_2 в цепочке развернуты относительно друг друга на 92,5°. Отклонение от среднеквадратичных плоскостей, проведенных через атомы фрагмента комплекса, состоящего из хелатного цикла, четырех шестичленных циклов и одного пятичленного цикла, равно 0,053(3) Å. Шестичленные терпеновые карбоциклы комплекса **IV** также имеют конформацию *U* с незначительным искажением относительно гем-диметильных атомов: атомы C6, C7 и C6(A) и C(7A) отклоняются от плоскостей атомов C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) и C(1A), C(2A), C(3A), C(4A), C(5A) на -1,067(5), 1,078(5) и -1,035(6), 1,104(6) Å. Углы перегиба в этих шестичленных карбоциклах по линиям C(1)—C(5) и C(1A)—C(5A) равны 38,1(3) и 39,6(3)°.

Упаковка молекул 1D координационного полимера **IV** представлена на рис. 4. На элементарную ячейку приходится одна цепочка, следующая — трансляционно идентичная. Расстояния Cd...Cd между трансляционно идентичными цепочками вдоль оси *c* составляют 10,200(1) Å. Между полимерными цепочками наблюдаются лишь слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

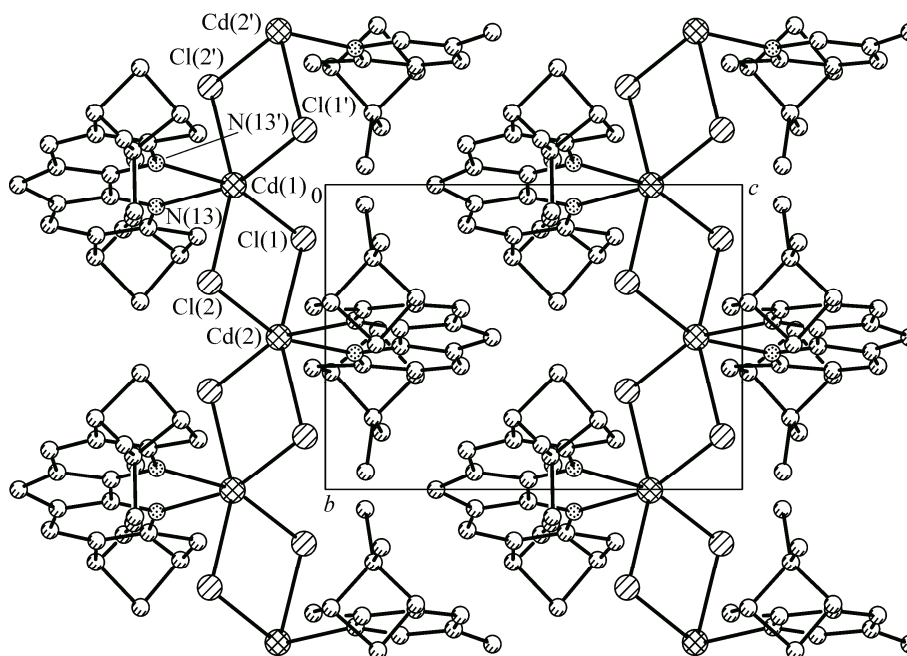


Рис. 4. Упаковка полимерных цепочек в кристаллической структуре комплекса **IV** на плоскость (100).

Атомы водорода не показаны

РФА для соединения **IV** показал идентичность монокристалла и синтезированной поликристаллической фазы. Порошковый образец однофазный.

В случае лиганда — производного дигидрофенантролина — два пиридиновых цикла развернуты относительно друг друга, двугранный угол NCCN равен 12° [21], а в лиганде **L** эти циклы находятся под углом 3° [22]. Очевидно, что замена шестичленного карбоцикла в производном дигидрофенантролина на пятичленный приводит к более плоскому строению молекулы лиганда **L**. При образовании комплекса Zn(II) с **L** пиридиновые циклы находятся в одной плоскости, двугранный угол NCCN равен $\sim 0^\circ$. В комплексе Cd(II) **IV** этот угол составляет $\sim 2^\circ$. По-видимому, более плоское строение лиганда **L** по сравнению с производным дигидрофенантролина позволило иону Cd^{2+} координировать 4 иона Cl^- с образованием 1D координационного полимера.

Анализ спектров ЯМР растворов комплексов **I** и **IV** и сравнение полученных данных со спектрами исходного лиганда **L** показали, что в спектрах растворов обоих комплексов наблюдается "половинный" набор сигналов, характерный также и для **L** ввиду C_2 -симметрии молекулы **L** (см. табл. 4 и 5). Спектры растворов комплексов **I** и **IV** как по величинам химических сдвигов, так и по значениям констант спин-спинового взаимодействия, подобны. Изменения химических сдвигов сигналов атомов C при переходе от свободного **L** к комплексам **I** и **IV** близки между собой. Характер изменений в спектрах ЯМР при переходе от **L** к комплексам **I** и **IV** аналогичен тому, который наблюдался в работе [21] при переходе от лиганда — хирального производного дигидрофенантролина к комплексам хлоридов Zn(II) и Cd(II) с ним. Таким образом, в растворе $CDCl_3$ соединения **L** с $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ представляют собой одноядерные C_2 -симметричные комплексы, в которых молекула **L** координирована двумя атомами N к MCl_2 ($M = Zn, Cd$). Очевидно, что при растворении комплекса **IV** в $CDCl_3$ его полимерное строение не сохраняется. По-видимому, приведенное значение $[\alpha]$ для раствора комплекса **IV** в ТГФ относится к мономерной форме этого соединения.

В спектре возбуждения люминесценции твердого образца **L** (рис. 5) имеется полоса в видимой области спектра с $\lambda_{max} \sim 445$ нм. В спектрах возбуждения комплексов **I** и **IV** наблюдаются полосы с положением максимумов в более коротковолновой области по сравнению со спектром **L** ($\lambda_{max} = 405$ и 375 нм для **I** и **IV** соответственно). На основании этих данных мы выбрали длину волны возбуждения для записи спектров фотолюминесценции, равную 400 нм.

Спектр фотолюминесценции **L** имеет широкую полосу со слабо выраженным максимумом при ~ 535 нм (рис. 6). В спектрах комплексов **I** и **IV** наблюдаются широкие полосы с $\lambda_{max} = 505$ и 460 нм соответственно (см. рис. 6), положение полос в спектрах комплексов значительно смещено в коротковолновую область спектра по сравнению с положением полосы в спектре **L**. Такое же гипсохромное смещение полос зафиксировано для комплексов Zn(II) и Cd(II) с произ-

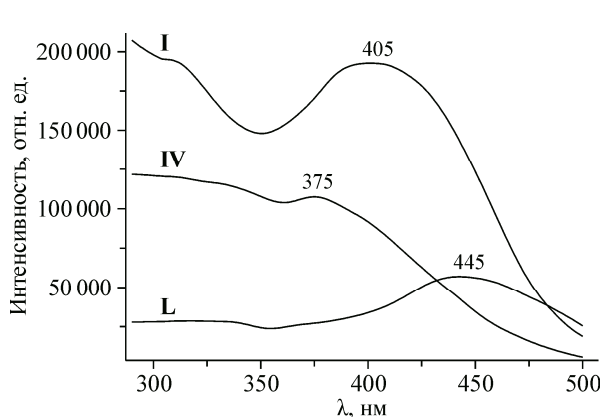


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции твердых фаз соединений **L**, **I** и **IV**

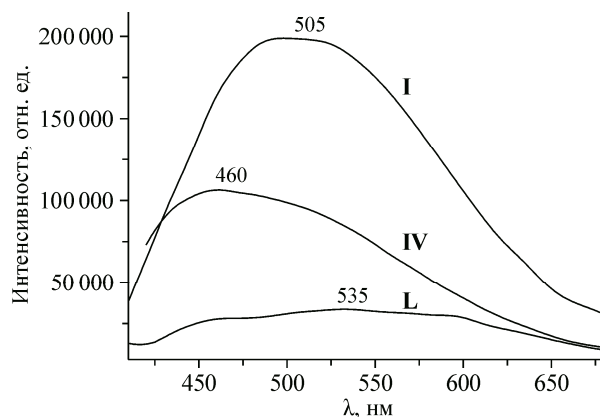


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции твердых фаз соединений **L**, **I** и **IV** при $\lambda_{возб} = 400$ нм

водным дигидрофенантролина на основе α -пинена [21]. Интенсивность полос в спектрах люминесценции комплексов **I** и **IV** значительно превышает интенсивность полос в спектре свободного **L**, наибольшей интенсивностью обладает комплекс **I**. В данном случае проявляется известный CHEF-эффект [18, 24] — явление повышения интенсивности фотолюминесценции комплексов Zn(II) и Cd(II) по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции свободного лиганда, вызванного хелатообразованием, в котором участвуют неподеленные электронные пары донорных атомов N лиганда **L**. По-видимому, низкая интенсивность люминесценции свободного лиганда **L** вызвана его плоским строением, приводящим к фотоиндуцированному переносу электронов неподеленных электронных пар атомов N в π -систему пиридиновых циклов **L**, при комплексообразовании этот перенос уменьшается. Полимерная структура комплекса **IV** и сравнительно небольшое расстояние Cd...Cd (3,90 Å), по-видимому, в меньшей степени влияют на фотоиндуцированный перенос электронной плотности от донорных атомов N лиганда в π -систему флуорофорных фрагментов по сравнению с **I** [24, 25]. Это обуславливает меньшую интенсивность люминесценции комплекса **IV** по сравнению с интенсивностью люминесценции одноядерного комплекса ZnLCl₂, в котором расстояние Zn...Zn, по-видимому, близко к расстояниям Zn...Zn в **II** и **III** (приведены выше) и значительно больше расстояния Cd...Cd.

В результате проведенного исследования получены хиральные люминесцирующие комплексы ZnLCl₂ (**I**) и [CdLCl₂]_n (**IV**) с производным бис-пиридина, содержащим фрагменты природного (–)- α -пинена. Методом PCA показано, что в сольватах **II** и **III** молекулы одноядерного комплекса ZnLCl₂ за счет слабых водородных связей и контактов образуют цепочки, комплекс **IV** является 1D координационным полимером. При изучении люминесцентных свойств **L** и комплексов **I** и **IV** обнаружено, что для комплексов проявляется CHEF-эффект.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-03828), Гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-7178.2016.3 и Программы совместных лабораторий НГУ (Лаборатория молекулярной фотоники).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Von Zelewsky A., Mamula O. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – N 3. – P. 219 – 231.
2. Mamula O., von Zelewsky A. // Coord. Chem. Rev. – 2003. – **242**, N 1-2. – P. 87 – 95.
3. Ткачев А.В. // Рос. хим. журн. – 1998. – **42**, № 1-2. – С. 42 – 67.
4. Ларионов С.В., Ткачев А.В. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 4. – С. 154 – 166.
5. Ларионов С.В. // Координац. химия. – 2012. – **38**, № 1. – С. 3 – 25.
6. Kwong H.-L., Yeung H.-L., Yeung C.-S. et al. // Coord. Chem. Rev. – 2007. – **251**, N 17-20. – P. 2188 – 2222.
7. Muller G., Bünzli J.-C.G., Riehl J.P. et al. // Chem. Comm. – 2002. – N 14. – P. 1522 – 1523.
8. Liu J., Zhang X.-P., Wu T. et al. // Inorg. Chem. – 2012. – **51**, N 16. – P. 8649 – 8651.
9. Yang L., Von Zelewsky A., Nguyen H.P. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2009. – **362**, N 10. – P. 3853 – 3856.
10. Ларионов С.В., Савельева З.А., Клевцова Р.Ф. и др. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 3. – С. 547 – 553.
11. Ларионов С.В., Савельева З.А., Клевцова Р.Ф. и др. // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 1. – С. 3 – 9.
12. Oyler K.D., Coughlin F.J., Bernhard S. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**, N 1. – P. 210 – 217.
13. De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T. et al. // Chem. Rev. – 1997. – **97**, N 5. – P. 1515 – 1566.
14. Lim N.C., Freaake H.C., Brückner C. // Chem. Eur. J. – 2005. – **11**, N 1. – P. 38 – 49.
15. Yang W., Schmider H., Wu Q. et al. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**, N 11. – P. 2397 – 2404.
16. Sano T., Nishio Y., Hamada Y. et al. // J. Mater. Chem. – 2000. – **10**, N 1. – P. 157 – 161.
17. Yu G., Yin S., Liu Y., Shuai Z., Zhu D. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – **125**, N 48. – P. 14816 – 14824.
18. Kimura E., Koike T. // Chem. Soc. Rev. – 1998. – **27**, N 3. – P. 179 – 184.
19. Czarnik A.W. // Acc. Chem. Res. – 1994. – **27**, N 10. – P. 302 – 308.
20. Valeur B., Leray I. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – **205**, N 1. – P. 3 – 40.
21. Kokina T.E., Glinskaya L.A., Tkachev A.V. et al. // Polyhedron. – 2016. – **117**. – P. 437 – 444.
22. Vasilyev E.S., Bagryanskaya I.Yu., Tkachev A.V. // Mendeleev Comm. – 2017. – **27**, N 2. – P. 128 – 130.
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. – 2008. – **64**, N 1. – P. 112 – 122.
24. Williams N.J., Gan W., Reibenspies J.H., Hancock R.D. // Inorg. Chem. – 2009. – **48**, N 4. – P. 1407 – 1415.
25. De Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T. et al. // Chem. Rev. – 1997. – **97**, N 5. – P. 1515 – 1566.