

На правах рукописи

А. Краюшкина

КРАЮШКИНА АННА ВЯЧЕСЛАВОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
АРЕНДИЛ-БИСФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2015

Работа выполнена в технологической лаборатории Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,
Милуков Василий Анатольевич

Официальные оппоненты: Бокач Надежда Арсеньевна,
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
“Санкт-Петербургский государственный
университет”, г. Санкт-Петербург

Ивкова Гульнара Аскарровна
кандидат химических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования “Казанский
(Приволжский) федеральный университет”,
г. Казань

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита состоится 30 сентября 2015 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал Института.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук и на сайте www.iorg.ru

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах) просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, учёному секретарю диссертационного совета (e-mail: toropchina@iorg.ru)

Автореферат разослан 12 августа 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



А.В. Торопчина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Соединения фосфора получили широкое распространение в качестве лигандов для получения металлокомплексов, обладающих широким набором практически значимых свойств: каталитическая активность, люминесценция, молекулярный магнетизм, молекулярная проводимость, оптическая проводимость и др. При этом выявлены основные закономерности комплексообразования различных производных трёх- и пентавалентного фосфора, приводящие, как правило, к дискретным металлокомплексам или небольшим кластерам.

Значительно меньше изучена возможность применения соединений фосфора, в частности кислот фосфора, для конструирования полимерных систем (координационных полимеров) путём комплексообразования с производными переходных металлов или малыми кластерами на их основе, хотя подобные системы наряду с вышеперечисленными свойствами привлекают пристальное внимание в качестве перспективных адсорбентов малых молекул или нанореакторов. При этом кислоты фосфора, будучи аналогами карбоновых кислот, образуют комплексы с переходными металлами, характеризующиеся большей стабильностью по отношению к воздействию воды или кислот.

Среди ряда кислот фосфора особый интерес представляют фосфиновые кислоты, обеспечивающие значительно большее структурное разнообразие по сравнению с фосфоновыми кислотами. Наличие двух заместителей у атома фосфора позволяет с одной стороны, используя один из заместителей в качестве спейсера, конструировать молекулы, содержащие две и более фосфинатные группы, обеспечивающие координацию с атомом металла, в то время как варьирование второго заместителя у атома фосфора позволяет настраивать кислотно-основные свойства кислот и их гидрофильный/гидрофобный баланс, с другой стороны. Кроме того, с точки зрения инженерии кристаллов для комплексов металлов на основе ди- и трифосфиновых кислот будет характерно образование многочисленных невалентных взаимодействий, определяющих в конечном итоге свойства координационных полимеров как перспективных материалов. При этом решающую роль приобретает выбор связывающего атома фосфора ди- и трифосфиновых кислот спейсера, определяющего конформационное поведение подобных систем и комплексов на их основе.

Вместе с тем, координационные полимеры на основе ди- и трифосфиновых кислот к настоящему времени представлены в значительной степени соединениями, содержащими гибкий спейсер между атомами фосфора, что обеспечивает конформационную подвижность подобных систем. Практически неизученными остаются комплексообразующие свойства арендиил-бисфосфиновых кислот, хотя координационные полимеры на их основе могут быть не только эффективными адсорбентами, но и обладать интересными магнитными свойствами.

Целью настоящей диссертационной работы является получение новых одномерных, двумерных и трёхмерных координационных полимеров на основе арендиил-бисфосфиновых кислот, изучение их строения и свойств для создания перспективных материалов.

Научная новизна работы. Оптимизирован способ получения арендиил-бисфосфиновых кислот, основанный на взаимодействии дилитиевых производных аренов с хлорамидофосфитом, фенилхлорамидофосфонатом или алкилхлорамидофосфитом при температуре -78°C и последующем гидролизе полученных амидов

кислот фосфора, позволяющий получать конечные продукты в граммовых количествах.

Установлено существенное влияние взаимного расположения фосфинатных групп на размерность системы водородных связей в кристалле аммониевых солей арендиил-бисфосфиновых кислот, так в случае цис-ориентации фенильных радикалов фосфинатных групп относительно плоскости спейсера образуется двумерная слоистая структура, в то время как транс-ориентация определяет образование одномерных цепей.

Впервые показано, что на размерность координационных полимеров, образующихся в ходе реакции арендиил-бисфосфиновых кислот с солями переходных металлов, существенное влияние оказывает температура проведения процесса: при комнатной температуре образуются одномерные, а при повышенной температуре двумерные системы.

На основе данных, полученных при изучении статической магнитной восприимчивости, одномерных координационных полимеров арендиил-бисфосфиновых кислот и ионов меди показано наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий, характерных для спиновой цепи Гейзенберга.

Впервые показано, что в трёхкомпонентной системе арендиил-бисфосфиновая кислота – соль металла – 4,4'-дипиридил размерность образующегося координационного полимера зависит от природы кислоты. В случае 4,4'-бифенилдиил-бисфосфиновых кислот имеет место образование дискретных комплексов, в то время как при проведении реакции комплексообразования с использованием 2,5-тиофендиил-бисфосфиновых кислот наблюдается образование двумерных и трёхмерных координационных полимеров.

Получены новые представители трёхмерных микропористых координационных полимеров в результате взаимодействия арендиил-бисфосфиновых кислот с нитратом кобальта или никеля в присутствии 4,4'-дипиридила.

Положения, выносимые на защиту:

- Метод синтеза арендиил-бисфосфиновых кислот
- Строение и свойства координационных полимеров и комплексных солей арендиил-бисфосфиновых кислот
- Зависимость строения координационных полимеров от условий проведения реакции комплексообразования

Практическая значимость работы. Предложен удобный метод синтеза арендиил-бисфосфиновых кислот в граммовых количествах. Выявлены закономерности построения координационных полимеров на основе арендиил-бисфосфиновых кислот, которые могут быть использованы в качестве инструмента для конструирования новых соединений данного класса с заданной архитектурой и обладающих определёнными физическими и химическими свойствами.

Личное участие автора. Соискатель лично выполнил всю экспериментальную часть работы, осуществил анализ и обработку данных физических методов исследования. Соискателем самостоятельно проведён анализ литературы, обобщены результаты проделанной экспериментальной работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Он также принимал участие в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 162 страницах, включает в себя 46 рисунков, 18 таблиц и состоит из введения, трёх

глав, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, содержащего 161 наименование.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались и обсуждались на XV молодёжной школе-конференции по органической химии (г. Уфа, 2012), Всероссийской молодёжной конференции “Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии” (г. Казань, 2012), XXV International Conference on Organometallic Chemistry (Lisbon, 2012), VII Russian Conference on Chemistry of Polynuclear and Cluster Compounds “Cluster-2012” (Novosibirsk, 2012), International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects” (Nizhny Novgorod, 2013), XV Молодёжной школе-конференции по органической химии (г. Пятигорск, 2013), The 20th international conference on phosphorus chemistry (Dublin, 2014), The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Kazan, 2013), III Молодёжной конференции-школе “Физико-химические методы в химии координационных соединений”, проходившей в рамках XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Казань, 2014), 13th Ferrocene Colloquim (Leipzig, 2015), итоговых конференциях Казанского научного центра РАН (г. Казань, 2013-2014).

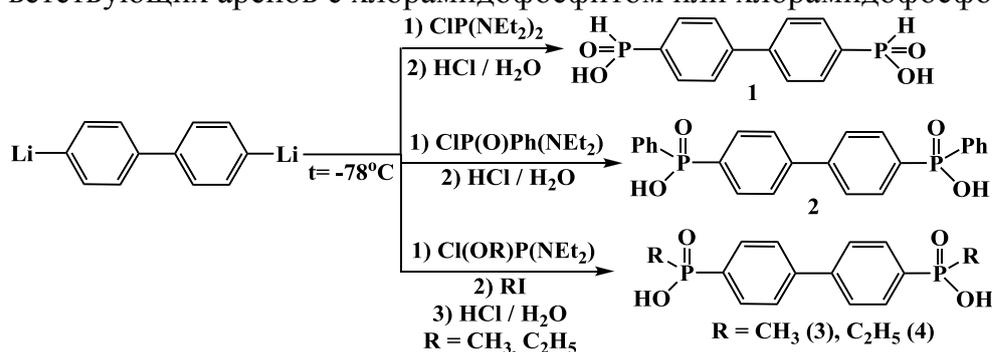
Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертации на соискание учёных степеней.

Работа выполнена в технологической лаборатории Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук. Работа поддержана программой президиума РАН «Разработка фундаментальных принципов создания функциональных материалов с заданными свойствами – полимеров с квадратичной НЛО активностью, компонент фотовольтаических ячеек, каталитических и люминесцентных наноматериалов, материалов для альтернативной энергетики» направление «Исследование корреляций структура-свойства в ряду магнитоактивных материалов, обладающих уникальным сочетанием магнетизма с электропроводностью, оптической активностью и фотореактивностью, на основе комплексов переходных и редкоземельных металлов с фосфорорганическими лигандами» (№ гос. рег. 01201455263), грантом Министерства Образования и Науки РФ (8463), грантом Немецкой службы академических обменов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез арендиил-бисфосфиновых кислот

Наиболее удобным методом синтеза арендиил-бисфосфиновых кислот, представленным в литературе, является взаимодействие дилитиевых производных соответствующих аренов с хлорамидофосфитом или хлорамидофосфонатом.



Нами установлено, что добавление хлорангидридов фосфора к суспензии дилитиевых произ-

водных аренов при низкой температуре (-78°C) позволяет получать амиды и соответственно конечные кислоты **1-14** со значительно более высокими выходами (таблица 1).

Таблица 1. Выход арендиил-бисфосфиновых кислот

Название кислоты	Выход (литературные данные), %	Название кислоты	Выход, %
4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (1)	89	1,3-бензолдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (8)	63
4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (2)	74 (30-40) [1]	2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (9)	67
4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновая кислота) (3)	76 (11) [2]	2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (10)	63
4,4'-бифенилдиил-бис(этилфосфиновая кислота) (4)	75	2,5-тиофендиил-бис(метилфосфиновая кислота) (11)	75
1,3-бензолдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (5)	67 (50,5) [3]	1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(Н-фосфиновая кислота)) (12)	89
1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (6)	51 (38) [4]	1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(фенилфосфиновая кислота)) (13)	74
1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (7)	61 (55) [1]	1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(метилфосфиновая кислота)) (14)	71

Таким образом, нами усовершенствован метод получения арендиил-бисфосфиновых кислот, позволяющий синтезировать их с высоким выходом в граммовых количествах и с высокой чистотой.

2. Соли аммония арендиил-бисфосфиновых кислот

Нами установлено, что медленная диффузия аммиака в раствор 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**10**) в ТГФ приводит к образованию

¹ Baldwin, R.A. Arylenebis(tertiary phosphines) and -(phosphinic acids) [Text] / R.A. Baldwin, M.T. Chen // Journal of Organic Chemistry. – 1967. – V. 32. – N 5. – P. 1572–1577.

² Baldwin, R.A. Organometallic Azides. III. Methylphenylphosphinic Azide and Related Compounds [Text] / R.A. Baldwin, Ch.O.Jr. Wilson, R.I. Wagner // Journal of Organic Chemistry. – 1967. – V. 32. – N. 7. – P. 2172–2176.

³ Schopferer, M. Neue m-Phenylene-bis-disubstituierte Phosphane [Text] / M. Schopferer, G. Schmitt, H. Pritzkow, H.P. Latscha // Z. anorg. allg. Chem. – 1988. – V. 564. – P. 121–126.

⁴ Baranov, Yu.I. Reaction of elementary phosphorus with dihalo-substituted compounds. Direct synthesis of arylene bis(dichlorophosphines) [Text] / Yu.I. Baranov, O.F. Filippov, S.L. Varshavskii, M.I. Kabachnik // Doklady Akademii Nauk SSSR. – 1968. – V. 2. – P. 337–339.

игольчатых кристаллов аммонийной соли кислоты **15**. Аналогично была синтезирована и соль **16** на основе диметиламина и 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**7**).

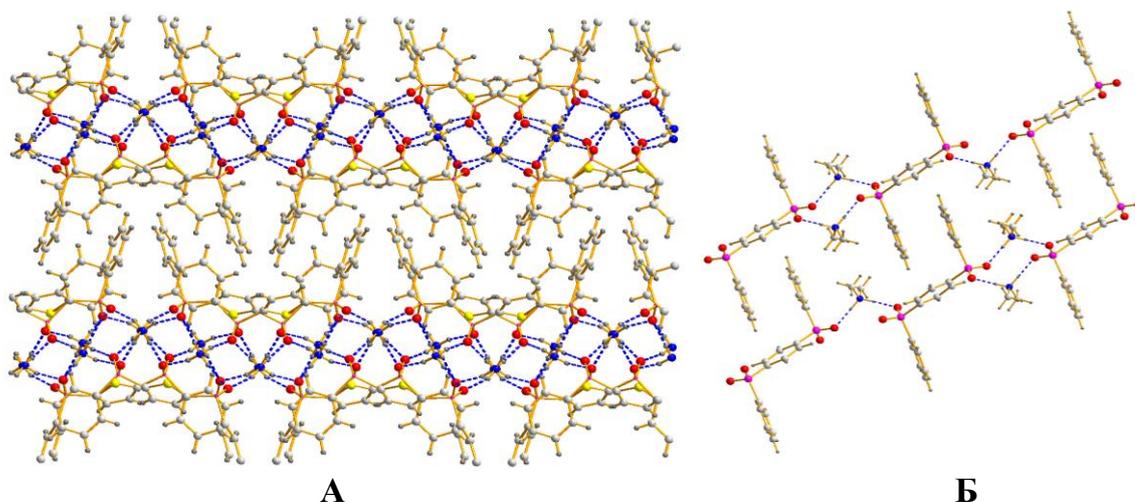


Рисунок 1. Фрагмент кристаллической упаковки соединений **15** (А) и **16** (Б)

Супрамолекулярную структуру солей (**15**, **16**) определяют два основных фактора: практически свободное вращение фосфинатных групп вокруг связей фосфор-углерод ароматического линкера в анионах кислотного остатка, а также способность аммонийного катиона образовывать водородные связи. При этом оба фактора являются взаимосвязанными.

Так, в кристалле соли **15** наблюдаются межмолекулярные водородные связи между атомами кислорода фосфинат-анионов и всеми четырьмя атомами водорода катионов аммония. Фенильные заместители кислотного аниона располагаются с одной стороны относительно плоскости тиофенового фрагмента, что снижает стерические затруднения и предопределяет возможность участия обоих атомов кислорода в образовании водородных связей. Вследствие этого, каждый кислородный атом фосфинатной группы связывается бифуркатной водородной связью с двумя аммонийными катионами, последние в свою очередь связываются с соседними анионами. Параметры водородных связей N-H \cdots O в соли **15** являются типичными для контактов с участием атомов азота и кислорода: расстояния N-H \cdots O находятся в пределах 1.7 – 2.0 Å, углы N-H \cdots O в интервале 161 – 178°.

Таким образом, в кристалле соли **15** формируется трёхслойная сэндвичевая супрамолекулярная структура, образованная из двух анионных слоёв, между которыми располагается слой катионов аммония (Рисунок 1А). Соседние «анионные» слои двух сэндвичных структур формируют гидрофобную область с взаимопроницающими фенильными участками.

В кристаллической структуре соли **16** наблюдается принципиально иная супрамолекулярная структура, что обусловлено возможностью диметиламмонийного катиона в отличие от аммонийного образовывать только две водородные связи. Два фосфинатных аниона связываются водородными связями с диметиламмонийным катионом, в то же время все атомы кислорода фосфинатной группы участвуют в образовании водородных связей.

Строение анионов солей **15** и **16** существенно отличается друг от друга взаимным расположением фенильных заместителей у атомов фосфора – в анионе соли **16** наблюдается транс-ориентация в отличие от цис-ориентации для соли **15**. Вследст-

вие этого, образование бифуркатных водородных связей не имеет места, что приводит к вырождению размерности системы водородных связей до одномерных цепей, а супрамолекулярная организация представляет собой чередование гидрофобных слоёв анионов кислотного остатка и гидрофильных слоёв катионов протонированного диметиламина, связанных водородными связями (Рисунок 1Б).

Таким образом, супрамолекулярная организация аммонийных солей бисфосфиновых кислот говорит об определяющей роли анионов и катионов в способности образовывать водородные связи друг с другом и конформационной лабильности анионов. Кроме того, тетраэдрическое окружение атомов азота аммония в соли задаёт направленность межмолекулярных взаимодействий, а количество атомов водорода в катионах – число межмолекулярных водородных связей. Можно предполагать, что подобная супрамолекулярная организация будет наблюдаться в координационных соединениях бисфосфиновых кислот с ионами металлов, склонных к образованию комплексов с тетраэдрическим окружением. В фрагменте ОРО происходит выравнивание длин связей Р-О, что, по-видимому, будет наблюдаться в координационных полимерах, где оба атома кислорода вступают в координацию с металлом. Также отметим, что центральное кольцо ОРОННОРОНН, имеющееся в соединении **16**, скорее всего, будет реализовываться и в металлокомплексах, в случае включения обоих атомов кислорода в координацию с ионом комплексообразователем.

3. Комплексообразующие свойства арендиил-бисфосфиновых кислот

3.1. Одномерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот (**6**, **9**)

Нами обнаружено, что тип координации фосфиновых кислот (**6**, **9**) с переходными металлами равно как и размерность координационных полимеров, образующихся в ходе взаимодействия кислот с ионами металлов, существенным образом зависит от условий проведения реакции.

Так, смешение водных растворов хлорида меди (II) и 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**6**) и выдерживание полученной смеси при комнатной температуре в течение 12 часов приводит к образованию с практически количественным выходом одномерного координационного полимера **17a**. Образование изоструктурных полимеров имеет место и в ходе взаимодействия кислоты **6** с хлоридами марганца (**17b**) и кобальта (**17c**). Структура всех координационных полимеров **17** была доказана методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 2А).

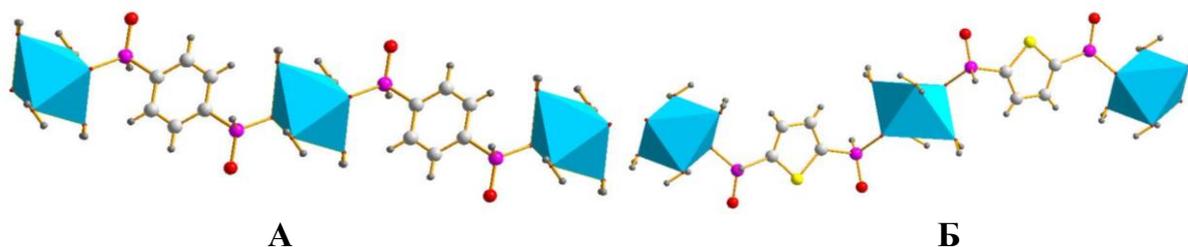


Рисунок 2. Структура координационных полимеров **17a** (А) и **18a** (Б) по данным рентгеноструктурного анализа

Во всех трёх координационных полимерах в связывании с ионом металла принимает участие только один атом кислорода фосфорильной группы. Вследствие этого, атом фосфора является хиральным. В частности, в координационном полимере имеет место чередование R и S-изомеров.

Ион меди (II) полимера **17a** имеет правильно октаэдрическую координационную сферу, образованную двумя молекулами воды в экваториальных позициях, двумя молекулами воды в аксиальных позициях и двумя атомами кислорода двух фосфорильных групп в экваториальных позициях.

Дианион кислоты **6** выступает в качестве бидентантного лиганда, а общее соотношение лиганд-металл составляет 1:1. Каждый фосфинатный лиганд связывается с двумя ионами металла, каждый атом металла в свою очередь также связывается с двумя фосфинатными лигандами, в результате чего образуются 1D цепи. Одномерные полимерные цепи сшиваются в трёхмерную супрамолекулярную структуру многочисленными водородными связями между сольватными молекулами воды и фосфинатными атомами кислорода, не включёнными в связывание с ионами металлов. Длины всех водородных связей меньше 3 Å, а параметры связей М-О являются типичными для фосфинатов переходных металлов.

Наличие сложной системы водородных связей в соединении **17a** обуславливает чередование гидрофильных и гидрофобных областей.

Схожее химическое поведение демонстрируют и другие арендил-бисфосфиновые кислоты. Так, взаимодействие 2,5-тиофендил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**9**) с хлоридом меди (II) или хлоридом кобальта (II) в воде при комнатной температуре протекает с образованием одномерных координационных полимеров **18a** (Рисунок 2Б) и **18b** соответственно, их строение было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

Отметим, что для соединений **18**, в отличие от полимеров **17**, имеет место образование гомохиральных цепей, в которых атом фосфора имеет одинаковую конфигурацию для одной кислоты. Однако в координационной цепи имеет место чередование R,R и S,S-изомеров дианионов кислоты **9**, в результате чего кристалл в целом становится ахиральным.

Таким образом, взаимодействие арендил-бисфосфиновых кислот с хлоридами переходных металлов в воде при комнатной температуре приводит к образованию одномерных координационных полимеров. Наличие молекул воды в координационной сфере металла приводит к чередованию гидрофильных и гидрофобных элементов кристаллической упаковки, в результате чего координационные цепи становятся экранированными друг от друга. Действительно, изучение статической магнитной восприимчивости одномерных координационных полимеров **17a** и **18a**, проведенное в Институте Твёрдого Тела г. Дрездена (Германия) в полях до 7 Тесла на сверхпроводящем магнетометре SQUID показало, что статическая магнитная восприимчивость растёт прямо пропорционально увеличению температуры в соответствии с законом Кюри-Вейса для идеальных парамагнетиков. В обоих полимерах имеет место слабое антиферромагнитное взаимодействие неспаренных электронов ионов меди.

Однако при низких температурах наблюдается чётко определённый максимум при температуре

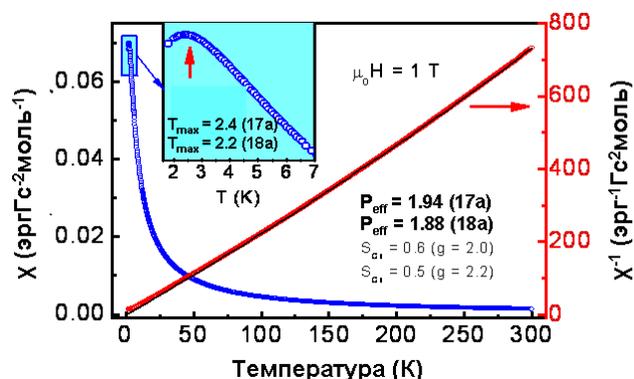


Рисунок 3. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости соединений **17a** и **18a**

около 2К, что является характерным для спиновой цепочки Гейзенберга (Рисунок 3).

Таким образом, арендиил-бисфосфиновые кислоты (**6**, **9**) представляют значение как потенциальные лиганды для синтеза одномерных координационных полимеров, обладающих интересными магнитными свойствами. При этом координационная сфера металлов полимеров (**17a-c**, **18a-b**) состоит из двух атомов кислорода фосфинатных групп и четырёх молекул воды. По всей видимости, именно наличие молекул воды приводит к блокированию двух координационных мест иона металла, вследствие чего атом кислорода фосфинатной группы не участвует в координации с металлом. В связи с этим, представлялось интересным исследовать взаимодействие арендиил-бисфосфиновых кислот (**6**, **9**) с солями переходных металлов при повышенной температуре как потенциальный способ синтеза координационных полимеров более высокой размерности.

3.2. Двумерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот

Нами обнаружено, что нагревание смеси солей переходных металлов с 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислотой) (**1**), а также с 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислотой) (**3**), 4,4'-бифенилдиил-бис(этилфосфиновой кислотой) (**4**) и 4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновой кислотой) (**2**) приводит к образованию комплексов в виде аморфных порошков, непригодных для рентгеноструктурного анализа, хотя согласно данным элементного анализа в полученных соединениях соотношение кислота-металл составляет 1:1.

Вместе с тем, образование двумерных координационных полимеров зафиксировано нами при использовании 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**6**). Так, нагревание смеси водных растворов кислоты **6** и хлорида марганца (II) до 80°C в течение 12 часов позволяет синтезировать двумерный координационный сетчатый полимер **19a** с количественным выходом.

Аналогичный координационный полимер (**19b**) был получен и в ходе реакции кислоты **6** с хлоридом кобальта. Строение координационных полимеров **19a,b** было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 4).

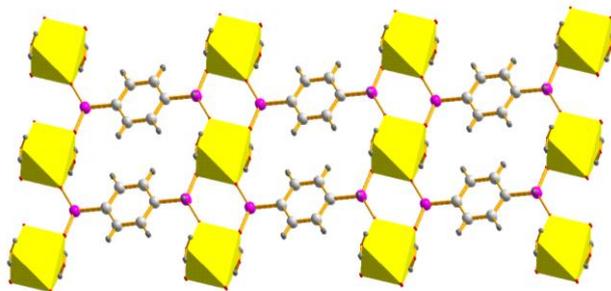


Рисунок 4. Строение координационного полимера **19a** по данным рентгеноструктурного анализа

Оба атома кислорода фосфинатной группы принимают участие в связывании с ионами марганца. Ион марганца (II) имеет октаэдрическое координационное окружение, образованное двумя молекулами воды в аксиальных позициях и четырьмя атомами кислорода четырёх фосфорильных групп в экваториальных позициях. В обоих изоструктурных полимерах общей формулы $[M(O_2P(H)-C_6H_4-(H)PO_2)(H_2O)_2]_n$ кислота **6** выступает в качестве тетрадентантного

лиганда, кратчайшее расстояние $Mn \cdots Mn$ внутри слоя равно 5.645 Å. Соотношение металл-лиганд составляет 1:1. Каждый атом металла связывается с четырьмя фосфинатными лигандами, каждый фосфинатный лиганд в свою очередь взаимодействует с четырьмя ионами металла, в результате такой координации образуются 2D

слои. Двумерные координационные слои сшиваются в трёхмерную супрамолекулярную структуру водородными связями между сольватными молекулами воды и фосфинатными атомами кислорода. Длины всех водородных связей меньше 3 Å, а параметры связей М-О являются типичными для фосфинатов переходных металлов.

Таким образом, варьирование температуры проведения процесса позволяет синтезировать двумерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот.

3.3. Трёхмерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот

С точки зрения инженерии кристаллов, образование трёхмерных координационных полимеров возможно при использовании дополнительных нейтральных лигандов, таких как 4,4'-дипиридил, которые могли бы заместить молекулы воды в координационной сфере металла, давая тем самым дополнительную сшивку двумерных или одномерных координационных полимеров в трёхмерный.

В связи с этим, представляло интерес изучить реакции комплексообразования в трёхкомпонентной системе, состоящей из арендиил-бисфосфиновых кислот, соли металла и вспомогательного лиганда, в качестве которого был выбран 4,4'-дипиридил вследствие его доступности.

Нами показано, что кислоты **1** и **3** образуют с соединениями переходных металлов и 4,4'-дипиридилом либо одномерные координационные полимеры, имеющие солевую структуру, или дискретные комплексы различного состава, охарактеризованные методом рентгеноструктурного анализа.

Так, в ходе реакции комплексообразования водно-метанольного (4:1) раствора смеси 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**1**) и 4,4'-дипиридила с раствором нитрата никеля (II) при комнатной температуре был получен координационный полимер **20** (Рисунок 5), имеющий солевую структуру.

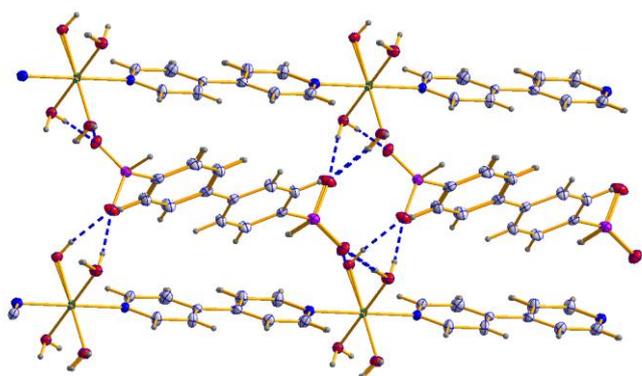


Рисунок 5. Строение координационного полимера **20** по данным рентгеноструктурного анализа

Строение соединения **20** подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Молекула полимера **20** образована никельсодержащими полимерными катионами и анионами кислотного остатка. Катионы представлены в виде одномерного координационного полимера с атомами никеля, которые соединяются дипиридиловыми фрагментами. Катионы никеля (II) имеют октаэдрическое координационное окружение, образованное четырьмя молекулами воды в экваториальных положениях и двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных. Соотношение кислотного остатка к никельсодержащему мономерному звену — 1:1.

В кристалле имеются многочисленные невалентные взаимодействия, в том числе водородные связи между фосфонатными атомами кислорода и молекулами координированной воды. Структуру кристалла можно рассматривать как структуру

ионных каналов, образованных положительно заряженными полимерными цепями, состоящими из катионов Ni^{2+} , окружённых четырьмя молекулами воды и соединённых молекулами 4,4'-дипиридила, между которыми находятся анионы кислоты.

Образование дискретных комплексов имеет место и в ходе реакций 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**3**) с ионами никеля. Так, продолжительное нагревание при 120°C водно-метанольного (4:1) раствора эквимольной смеси кислоты **3**, нитрата никеля (II) и 4,4'-дипиридила приводит к образованию комплекса **21**, строение которого было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

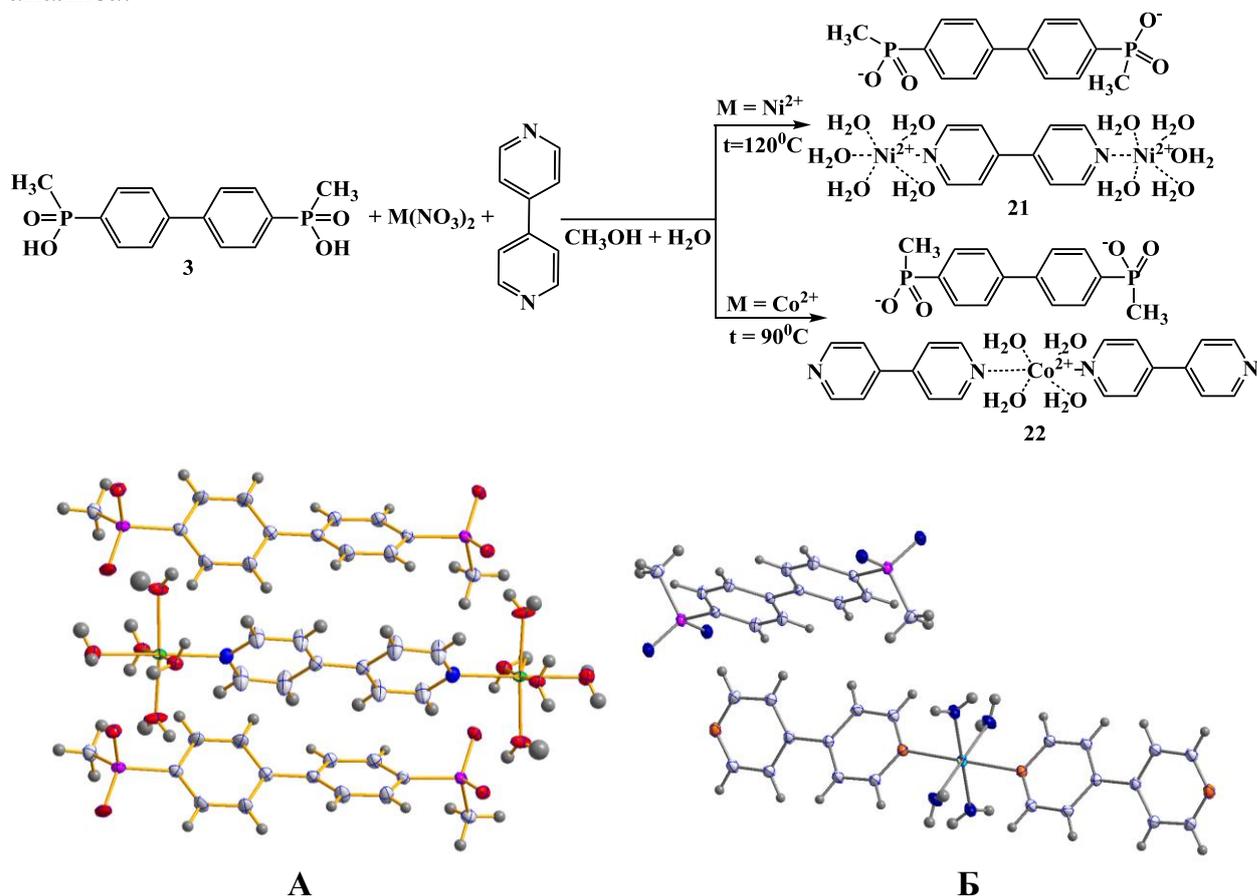


Рисунок 6. Строение комплексных солей **21** (А) и **22** (Б) по данным рентгеноструктурного анализа

Молекулы соединения **21** образованы никельсодержащими катионами и анионами кислотного остатка. Атомы никеля имеют октаэдрическое координационное окружение, состоящее из атома азота в аксиальном положении, четырёх молекул воды в экваториальных положениях и одной молекулы воды в аксиальном положении. Каждая молекула 4,4'-дипиридила связана с двумя ионами никеля (Рисунок 6А).

Другим фактором, определяющим как кристаллическую упаковку, так и конформацию молекулы **21** (в частности, взаимное расположение фениленовых групп бифенильного спейсера), являются многочисленные водородные связи между молекулами воды, координационно связанной с атомами никеля, а также упорядоченной воды в кристалле и фосфинатными атомами кислорода.

Образование дискретных комплексов, хотя и несколько другого строения, имеет место и в ходе реакции кислоты **3** с нитратом кобальта и 4,4'-дипиридилем – нагревание водно-метанольного (4:1) раствора кислоты **3** с двумя эквивалентами

4,4'-дипиридила и одним эквивалентом нитрата кобальта (II) при 90°C в течение 12 часов приводит к образованию комплекса **22**, в котором на один атом металла приходится две молекулы 4,4'-дипиридила.

Строение комплекса **22** установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа. Молекулы соединения **22** образованы кобальтсодержащими катионами и анионами кислотного остатка. Атом кобальта имеет октаэдрическую координационную сферу, состоящую из двух атомов азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, четырёх молекул воды в экваториальных положениях. Каждая молекула 4,4'-дипиридила связывается с атомом кобальта только одним атомом азота, а другой атом азота в это время остаётся свободным (Рисунок 6Б).

В комплексной соли **22** образуются трёхмерные полимерные сетки за счёт многочисленных водородных связей между молекулами воды, находящихся в координационной сфере кобальта, а также сольватной воды в кристалле и фосфинатными атомами кислорода.

Таким образом, нами было показано, что использование дифосфиновых кислот на основе замещённого 4,4'-бифенила не приводит к образованию трёхмерных координационных полимеров – основными продуктами являются либо дискретные молекулы комплексных солей или одномерные координационные полимеры солевого строения, что может быть обусловлено свободным вращением фениленовых колец относительно друг друга.

В связи с этим можно предположить, что для синтеза трёхмерных координационных полимеров в системе 4,4'-дипиридил - соль двухвалентного металла – дифосфиновая кислота необходимо использовать кислоты с более жёсткой структурой.

Вместе с тем, нами установлено, что размерность координационного полимера, образующегося в трёхкомпонентной системе арендиил-бисфосфиновая кислота – соль металла – 4,4'-дипиридил, существенно зависит от условий проведения процесса. Так, при медленной диффузии водно-метанольного (1:1) растворов смеси 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфинной кислоты) (**9**) с 4,4'-дипиридилом и нитрата кобальта (II) был получен двумерный полимер **23**, структура которого была охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.

Катионы кобальта соединения **23** имеют октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, двумя фосфорильными атомами кислорода двух лигандов и двумя молекулами воды в экваториальных положениях. Кислота **9** играет роль бидентантного лиганда. Структуру полимера можно представить как одномерные зигзагообразные полимерные цепи, состоящие из ионов кобальта (II) и дианиона кислоты **9**. В свою очередь цепи связываются молекулами 4,4'-дипиридила в двумерные слои (Рисунок 7А).

Супрамолекулярная структура координационного полимера образована многочисленными водородными связями между некоординированными атомами кислорода фосфинатных групп и атомами водорода молекул воды, находящихся в координационной сфере кобальта.

Образование схожего двумерного координационного полимера имеет место и в ходе реакции 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**10**) с нитратом кобальта (II) в присутствии 4,4'-дипиридила при 120°C. Строение полученного координационного полимера **24** установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 7Б).

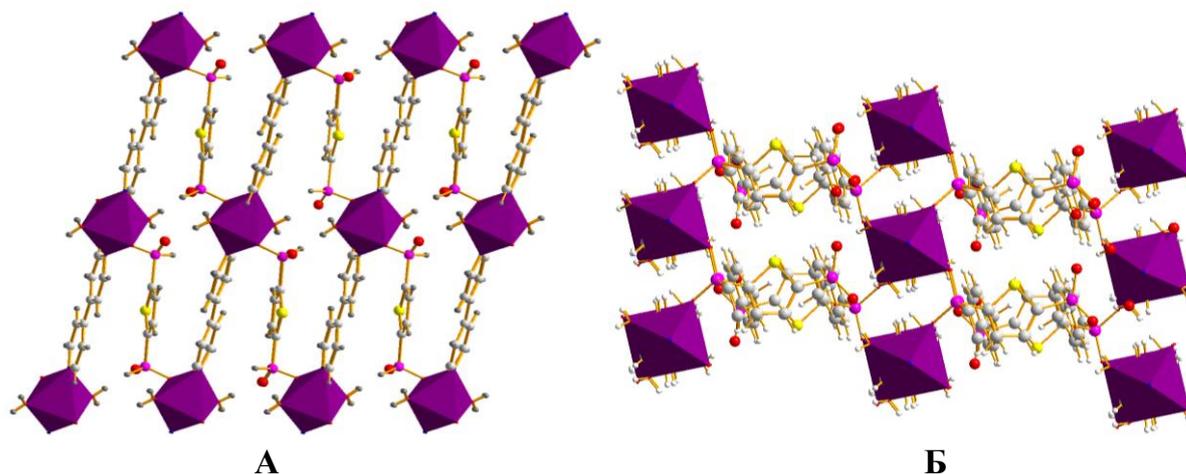


Рисунок 7. Строение координационных полимеров **23** (А) и **24** (Б) по данным рентгеноструктурного анализа

Также, как и в координационном полимере **23**, в соединении **24** катион кобальта имеет октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, двумя атомами кислорода одной фосфинатной группы лиганда и двумя молекулами воды в экваториальных положениях. При этом вторая фосфинатная группа депротонируется, но остаётся некоординированной и уравнивает положительный заряд иона кобальта. При этом тиофенильная часть лиганда вместе со второй фосфинатной группой и фенильным радикалом координированной фосфинатной группы располагаются поочерёдно с двух сторон относительно двумерного слоя.

Некоординированная фосфинатная группа лиганда образует водородные связи с координационными молекулами воды и сокристаллизованной молекулой метанола.

Таким образом, использование дополнительного лиганда и мягкие условия проведения реакции комплексообразования дифосфиновой кислоты и соли металла позволяет синтезировать только двумерные координационные полимеры. Можно предположить, что 1D и 2D координационные полимеры являются продуктами кинетического контроля, а 3D полимеры – термодинамического. Кроме того, необходимо отметить наличие воды в координационной сфере катиона кобальта соединений **23**, **24**, которые занимают два координационных места и препятствуют тем самым образованию трёхмерных полимеров. Для проверки данной гипотезы взаимодействие 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**10**) с нитратом кобальта и 4,4'-дипиридилем было реализовано в неводной среде. В результате нами было синтезировано соединение **25**, являющееся согласно данным рентгеноструктурного анализа трёхмерным координационным полимером (Рисунок 8А).

Атомы кобальта в полимере имеют октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, тремя атомами кислорода фосфинатных групп двух молекул лиганда, а также атомом кислорода молекулы метанола в экваториальных положениях. В полимере имеется два типа лигандов: в первом типе только один депротонированный кислород взаимодействует с ионами кобальта, а во втором типе лиганда оба атома кислорода каждой фосфинатной группы координируются с атомами металла. Строение полимера можно представить в виде начальных одномерных зигзагообразных полимерных цепей, образованных димерами ионов кобальта (II), соединённых фосфинатными группами лиганда первого типа, цепи связываются в двумерные

слои лигандами второго типа, которые сшиваются молекулами 4,4'-дипиридила в трёхмерную структуру.

Структура дополнительно стабилизируется водородными связями между некоординированными фосфинатными атомами, молекулами кристаллизационного метанола и молекулами сокристаллизованной воды. Полимер **25** имеет пористую структуру. При этом каждая пора образована четырьмя молекулами 4,4'-дипиридила и двумя молекулами лиганда. Однако фенильные заместители у атома фосфора обращены в полость поры и занимают практически всё её свободное пространство, что препятствует сорбции малых молекул.

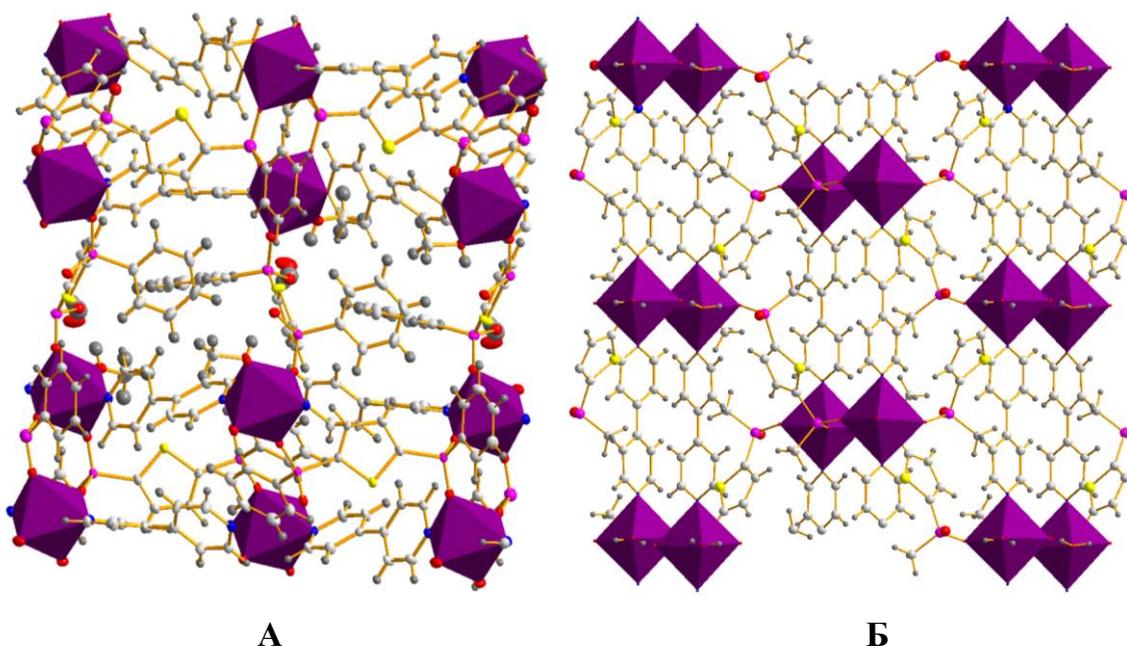


Рисунок 8. Строение координационных полимеров **25** (А) и **26** (Б) по данным рентгеноструктурного анализа

Можно предположить, что уменьшение размера заместителя у атома фосфора приведёт к увеличению свободного пространства поры. Для этого нами путём продолжительного нагревания смеси 2,5-тиофендиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**11**), 4,4'-дипиридила и нитрата кобальта (II) при 120°C было получено соединение **26**, являющееся согласно данным рентгеноструктурного анализа трёхмерным координационным полимером (Рисунок 8Б).

Катионы кобальта полимера **26** имеют октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, тремя атомами кислорода двух молекул лиганда и атомом кислорода воды в экваториальных положениях. Кислота **11** является тридентантным лигандом. Структуру полимера можно представить как одномерные зигзагообразные полимерные цепи, образованные ионами кобальта (II), соединённые фосфинатными лигандами. Цепи посредством дополнительной координации фосфинатных групп соединяются в двумерные слои, которые сшиваются молекулами 4,4'-дипиридила в трёхмерную структуру.

Вместе с тем, для полимера **26** реализуется сверхплотная упаковка, характеризующаяся отсутствием пор. В тоже время микропоровый координационный полимер **27a** был получен нами в результате продолжительного нагревания трёхкомпонентной смеси водно-метанольных (4:1) растворов 1,4-бензолдиил-бис(Н-

фосфиновой кислоты) (**7**), нитрата никеля (II) и 4,4'-дипиридила при 120°C. Структура полимера установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа.

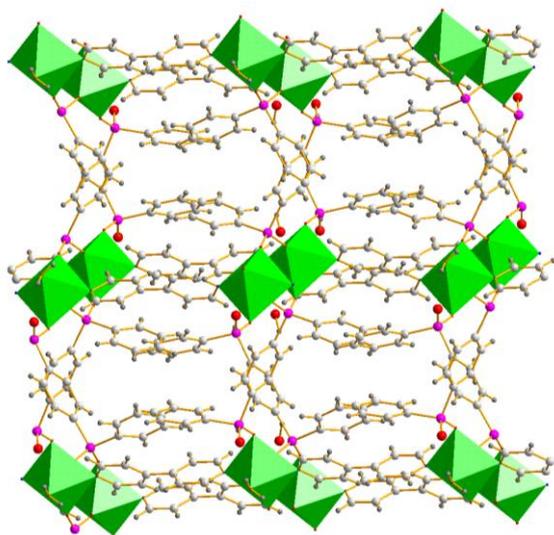


Рисунок 9. Структура координационного полимера **27a** по данным рентгеноструктурного анализа

Аналогичный трёхмерный полимер **27b** был получен с ионами кобальта (II). В полимере **27a** атомы никеля имеют октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, тремя фосфинатными атомами кислорода трёх молекул лиганда и молекулой воды в экваториальных положениях. Кислота **7** в полимере играет роль тридентантного лиганда. Элементарное звено полимера **27a** можно представить как димерные комплексы никеля, в которых два металлических центра соединены фосфинатными группами. В свою очередь димерные единицы соединяются фосфинатными лигандами в двух направлениях в двумерные слои, которые сшиваются молекулами

4,4'-дипиридила в трёхмерную структуру (Рисунок 9).

В полимере имеются поры, боковые грани которых образованы четырьмя молекулами 4,4'-дипиридила, а две другие двумя молекулами лиганда, причём их фенильные радикалы обращены в полость поры и занимают часть её свободного пространства.

Изучение полимера **27a** методом термогравиметрического анализа показало, что при нагревании до 100°C происходит удаление растворителя, а сам полимер сохраняет стабильность до 360°C.

При этом дегидратированная форма полимера **27a** сохраняет структуру начального полимера, что подтверждают данные рентгенофазового анализа образцов полимера **27a** при комнатной температуре и после нагревания до 150°C.

Следовательно, соединение **27a** относится к координационным полимерам второго вида по классификации Китагава, для которых характерно сохранение формы и вида пор при удалении молекул гостя, в данном случае воды.

ВЫВОДЫ

1. Предложена оптимизация способа получения арендиил-бисфосфиновых кислот, заключающаяся в понижении температурного режима реакции дилитиевых производных арендов с хлорамидофосфитом, алкилхлорамидофосфитом или фенилхлоридофосфонатом до -78°C.
2. Показано, что размерность системы водородных связей в кристалле аммониевых солей арендиил-бисфосфиновых кислот существенным образом определяется взаимным расположением фосфинатных групп – образование двумерной слоистой структуры имеет место в случае цис-ориентации фенильных радикалов фосфинатных групп относительно плоскости спейсера, в то время как в случае транс-ориентации образуются одномерные цепи.
3. Впервые показано, что размерность координационного полимера, образующегося в ходе реакции арендиил-бисфосфиновой кислоты с солями переходных

металлов, существенным образом зависит от условий проведения процесса: при комнатной температуре имеет место образование одномерных координационных полимеров, в то время как двумерные системы образуются при проведении реакции при повышенной температуре.

4. Методом статической магнитной восприимчивости показано наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий, характерных для спиновой цепи Гейзенберга, в ряду одномерных координационных полимеров на основе арендиил-бисфосфиновых кислот и ионов меди (II).

5. Впервые показано, что размерность координационных полимеров, образующихся в реакциях в трёхкомпонентной системе арендиил-бисфосфиновая кислота – соль металла – 4,4'-дипиридил зависит от природы кислоты. Образование дискретных комплексов имеет место при использовании 4,4'-бифенилдиил-бисфосфиновых кислот, в то время как в случае реакций комплексообразования с участием 2,5-тиофендиил-бисфосфиновых кислот имеет место образование дву- и трёхмерных координационных полимеров.

6. Получены новые представители микропористых трёхмерных координационных полимеров на основе реакций арендиил-бисфосфиновых кислот с нитратами кобальта (никеля) в присутствии 4,4'-дипиридила.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Краюшкина, А.В.** Синтез и структура координационного полимера на основе бифенилен-4,4'-дифосфинистой кислоты [Текст] / А.В. Краюшкина, Р.П. Шекуров, А.И. Туфатуллин, К.Е. Метлушка, К.А. Никитина, Д.Ф. Сайфина, О.Н. Катаева, В.А. Альфонсов, В.А. Милюков, О.Г. Синяшин // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36. – N 10. – С. 43-47.

2. **Краюшкина, А.В.** Особенности кристаллической упаковки аммониевых солей ариленбис(фенилфосфиновых) кислот [Текст] / А.В. Краюшкина, А.И. Туфатуллин, О.Н. Катаева, В.А. Милюков, О.Г. Синяшин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – N 1. – С. 182–186.

3. **Краюшкина, А.В.** Об образовании необычных комплексных солей в трёхкомпонентной системе $M(NO_3)_2$ ($M = Ni, Co$)—4,4'-бипиридин—бифенилен-4,4'-бис(метилфосфиновая кислота) [Текст] / А.В. Краюшкина, В.А. Милюков, О.Г. Синяшин, П. Лоннике, Е. Хей-Хоккинс // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – N 7. – С. 1599-1605.

4. **Краюшкина, А.В.** Синтез и комплексообразующие свойства арил- и гетероарилдифосфиновых кислот / А.В. Краюшкина, В.А. Милюков, Р.П. Шекуров, О.Н. Катаева, О.Г. Синяшин // XV Молодёжная школа-конференция по органической химии, Уфа, Россия, 31 мая-2июня, 2012, Тезисы докладов, С. 154.

5. **Краюшкина, А.В.** Синтез и свойства координационных соединений переходных металлов и арил- и гетероарилдифосфиновых кислот / А.В. Краюшкина, В.А. Милюков, Р.П. Шекуров, О.Н. Катаева, О.Г. Синяшин // Всероссийская молодёжная конференция “Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии”, Казань, Россия, 2-4 июля, 2012, Тезисы докладов, С. 23-24.

6. Milyukov, V.A. Coordination properties of ferrocenyl(aryl)phosphinic acids / V.A. Milyukov, O.N. Kataeva, R.P. Shekurov, **A.V. Krayushkina**, D.B. Krivolapov, O.G. Sinyashin // VII Russian Conference on Chemistry of Polynuclear and Cluster Compounds “Cluster-2012”, Novosibirsk, Russia, June 17-22, 2012, Book of abstracts, P. 47.

7. Kataeva O. Metal assisted self-assembly of aromatically bridged phosphinic acids / O. Kataeva, R. Shekurov, **A. Krayushkina**, A. Tufatullin, D. Krivolapov, S. Katsyuba, T. Gryaznova, V. Miluykov, O. Sinyashin, Yu. Krupskaya, V. Kataev // XXV International Conference on Organometallic Chemistry, Lisbon, Portugal, September 2-7, 2012, Book of abstracts, O. 6.12.
8. **Krayushkina, A.** Coordination polymers based on aryl- and heteroaryl(poly)phosphinic acid. Synthesis, structure and properties / A. Krayushkina, V. Milyukov, R. Shekurov, O. Kataeva, O. Sinyashin // International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects", Nizhny Novgorod, Russia, September 1-7, 2013, Book of abstracts, Y 20.
9. **Краюшкина, А.В.** Синтез, структура и свойства координационных полимеров на основе арил- и гетероарил(поли)фосфиновых кислот / А.В. Краюшкина, В.А. Милуков, Р.П. Шекуров, О.Н. Катаева, О.Г. Синяшин // XV Молодёжная школа-конференция по органической химии, Пятигорск, Россия, 14-16 сентября, 2013, Тезисы докладов, С. 48.
10. **Krayushkina, A.V.** Arendiylphosphinic Acids: Synthesis and Complexing Properties / A.V. Krayushkina, V.A. Miluykov, O.N. Kataeva, O.G. Sinyashin // The 20th International Conference on Phosphorus Chemistry, O'Brien Centre for Science, UCD, Ireland, 28th June-2nd July, 2014, Book of Abstract, P. 146.
11. **Kraiushkina A.V.** Synthesis, structure and magnetic properties of complex of arylenebis(phosphinic) acid with transition metals / A.V. Kraiushkina, V.A. Miluykov, O.N. Kataeva, O.G. Sinyashin // The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Kazan, Russia, 29 September-2 October, 2014, Book of abstract, P. 21.
12. **Краюшкина, А.В.** Арендиилфосфиновые кислоты: синтез и комплексообразующие свойства / А.В. Краюшкина, В.А. Милуков, О.Н. Катаева, О.Г. Синяшин // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, Россия, 6-10 октября, 2014, Тезисы докладов, С. 201.
13. Miluykov, V. Coordination Polymers Based on Ferrocenyl- and Arylphosphinic Acid / V. Miluykov, R. Shekurov, **A. Krayushkina**, O. Sinyashin // 13th Ferrocene Colloquium, 22-24 February, 2015, Book of abstract, INV1.