

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.Е. АРБУЗОВА КАЗАНСКОГО
НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Краюшкина Анна Вячеславовна

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

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Милюков Василий Анатольевич

Казань – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Список сокращений.....	8
Глава 1. Координационные полимеры на основе фосфоновых и фосфиновых кислот (литературный обзор).....	9
1.1. Координационные полимеры на основе ди- и трифосфоновых кислот.....	10
1.2. Координационные полимеры на основе фосфиновых кислот	45
Глава 2. Синтез, структура и свойства координационных полимеров на основе арендиил-бисфосфиновых кислот	52
2.1. Синтез арендиил-бисфосфиновых кислот.....	53
2.2. Строение 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (2)	59
2.3. Соли аммония арендиил-бисфосфиновых кислот	61
2.4. Комплексообразующие свойства арендиил-бисфосфиновых кислот	66
Глава 3. Экспериментальная часть	110
3.1. Физико-химические методы исследования.....	110
3.2. Синтез исходных соединений	111
3.3. Синтез арендиил-бисфосфиновых кислот.....	112
3.4. Получение солей аммония арендиил-бисфенилфосфиновых кислот	129
3.5. Синтез комплексных солей и полимера солевого типа на основе 4,4'- бифенилдиил-бисфосфиновых кислот.....	130
3.6. Синтез координационных полимеров арендиил-бисфосфиновых кислот....	131
ВЫВОДЫ	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	144

Введение

Актуальность работы. Соединения фосфора получили широкое распространение в качестве лигандов для получения металлокомплексов, обладающих широким набором практически значимых свойств: каталитическая активность [1], люминесценция [2], молекулярный магнетизм [3], молекулярная проводимость [4], оптическая проводимость [5] 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) путем 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 [6, 7] 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 атомы 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.

Таким образом, **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 конечный продукт в граммовых количествах.

Установлено существенное влияние взаимного расположения фосфинатных групп на размерность 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.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 162

страницах, содержит 18 таблиц, 46 рисунков и состоит из введения, трёх глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 161 наименование. Первая глава представляет собой литературный обзор на тему «Координационные полимеры на основе различных фосфоновых и фосфиновых кислот», в котором систематизированы, классифицированы и кратко проанализированы основные координационные полимеры данных кислот. Вторая глава посвящена обсуждению собственно полученных результатов по разработке удобных методов синтеза арендиил-бисфосфиновых кислот, исследованию комплексообразующих свойств выше названных кислот и получению, строению и свойствах координационных полимеров на их основе. Третья глава содержит описание методик получения исходных веществ, координационных полимеров и их физико-химических свойств.

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 диссертаций на соискание учёных степеней кандидата наук.

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 №7 “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” направление “Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе”, грантом Министерства Образования и Науки РФ (8463), грантом Немецкой службы академических обменов.

Список сокращений

- 1,2-bix – 1,2-бис(имидазол-1-илметил)бензол
1,3-bix – 1,3-бис(имидазол-1-илметил)бензол
2,2'-bipy – 2,2'-дипиридил
4,4'-bipy – 4,4'-дипиридил
5-Brsalcy – N,N'-(1,2-циклогексадиилэтилен)-бис(5-бромосалицилидениминат)
дианион
BMIM – 1-бутил-3-метилимидазолий
CCDC – Кембриджская структурная база данных
dabco – 1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан
dib – 1,4-ди(1H-имидазол-1-ил)бензол
Et – этил
Im – имидазол
Me – метил
Ph – фенил
pi – 1-фенил-1H-имидазол
PIP – пиперидин
PYR – пиразин
SBU – вторичный строительный блок
taea – трис(2-аминоэтил)амин
tib – 1,3,5-три(имидазол-1-ил)бензол
ДМФА – диметилфосфамид
ТМЭДА - N,N,N',N'-Тетраметилэтилендиамин
ТГФ – тетрагидрофуран

Глава 1. Координационные полимеры на основе фосфиновых и фосфиновых кислот (литературный обзор)

Первое упоминание о координационных полимерах относится к началу 60-х годов прошлого века, когда в ходе изучения реакций комплексообразования поли- β -дикетонов с переходными металлами были получены нерастворимые осадки, которым и была приписана полимерная структура [8, 9]. Тогда же было сформулировано и первое определение координационных полимеров, называемых также внутрикомплексными (хелатными, клешневидными) полимерами, как высокомолекулярных соединений, основная цепь которых построена из хелатных колец [10].

Однако последующее развитие химии координационных полимеров, в частности, широкое использование в качестве лигандов ди- и трикарбоновых кислот привело к трансформации данного термина. Предложено следующее определение: «Координационными полимерами являются соединения лигандов с металлами, которые бесконечно повторяются в кристалле в одном, двух или трёх направлениях» [11]. Поскольку координационные полимеры необязательно являются кристаллическими структурами [12, 13], более точным следует считать следующее определение: «Координационные полимеры, являющиеся разновидностью супрамолекулярных полимеров, это высокомолекулярные соединения, составленные из повторяющихся органических молекул и ионов металлов, связанных между собой межмолекулярными взаимодействиями» [14].

Это определение легло в основу рекомендаций ИЮПАК, согласно которому координационными полимерами называются координационные соединения, образованные повторяющимися координационными единицами, расположенными в одном, двух или трёх измерениях [15]. Там же предложена и классификация координационных полимеров согласно их размерности. В частности, координационными сетками называются соединения, содержащие повторяющиеся координационные единицы в одном измерении, но с перекрёстными связями между двумя или более индивидуальными цепями, петлями. Подклассом

координационных сеток являются металлоорганические каркасы (MOF – metallorganic frameworks), построенные с использованием органических лигандов, содержащие потенциальные пустоты.

Большинство известных на сегодняшний день координационных полимеров построены с использованием ди- и поликарбоновых кислот в качестве лигандов [16]. Значительно меньше изучена возможность использования для конструирования координационных полимеров кислот фосфора, хотя последние образуют более прочные связи с атомами металлов, предопределяя тем самым стабильность координационных полимеров [9].

Вместе с тем, существенное различие в строении кислот фосфора и углерода, отражающееся в значительной разнице валентных углов и длине связи фосфор-кислород и углерод-кислород, обуславливает существенное ограничение в связывании ионов металла с фосфонатной или фосфинатной группой. Для кислот фосфора практически невозможным становится широко распространённый в инженерии кристаллов подход, базирующийся на использовании вторичных структурных единиц (SBU, Secondary Building Units) для синтеза структур с изначально заданной архитектурой [17]. Однако именно этот фактор обуславливает интерес к использованию кислот фосфора в качестве лигандов для конструирования координационных полимеров, поскольку обеспечивает разнообразие возможных структурных мотивов.

В рамках данного обзора будет проведён анализ литературных данных, посвященных координационным полимерам переходных металлов на основе кислот фосфора. Для классификации обширного материала, посвящённого данной теме, будет использована классификация координационных полимеров, построенная на различии в их размерности: одномерные (1D) – «растущие» в одном направлении, двумерные (2D) – в двух направлениях и трёхмерные (3D) – «растущие» в трёх направлениях [18].

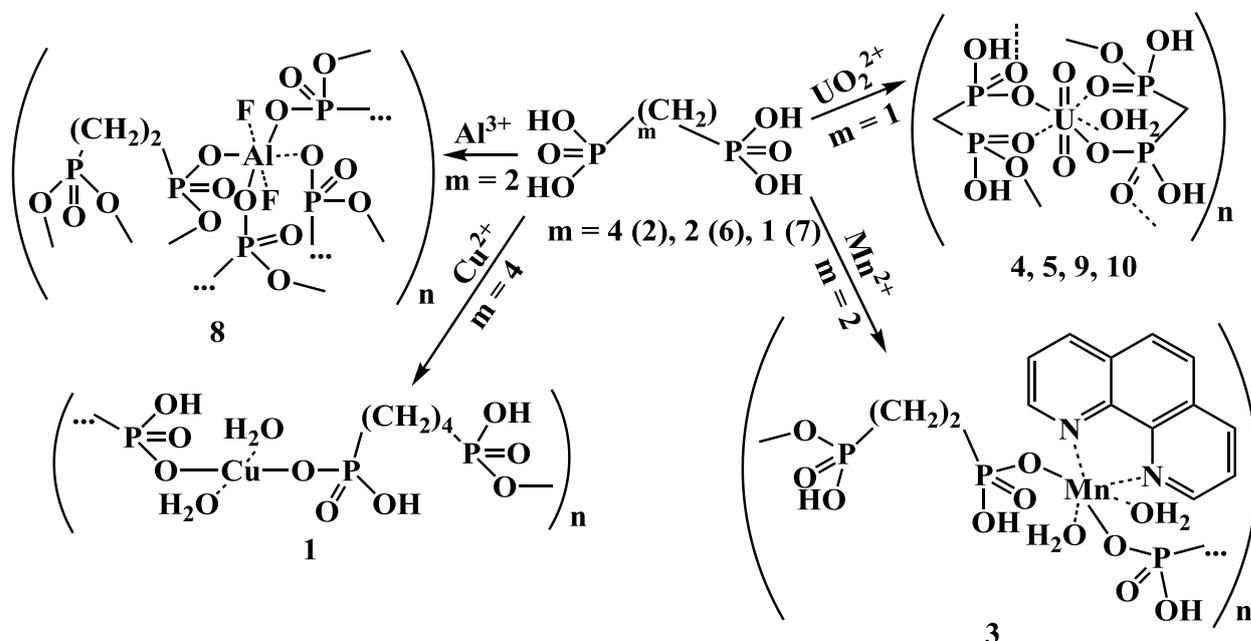
1.1. Координационные полимеры на основе ди- и трифосфоновых кислот

Первичный анализ литературы, посвящённой данному классу соединений, позволяет выделить несколько основных подходов к конструированию

координационных полимеров, базирующихся на использовании полифосфоновых кислот с различным спейсером между донорными центрами: а) конформационно подвижным (тип 1), б) конформационно подвижным, содержащим гетероатом в спейсере (тип 2) и в) жёстким, ограничивающим одну или несколько степеней свободы.

1.1.1. КП на основе дифосфоновых кислот с конформационно подвижным спейсером

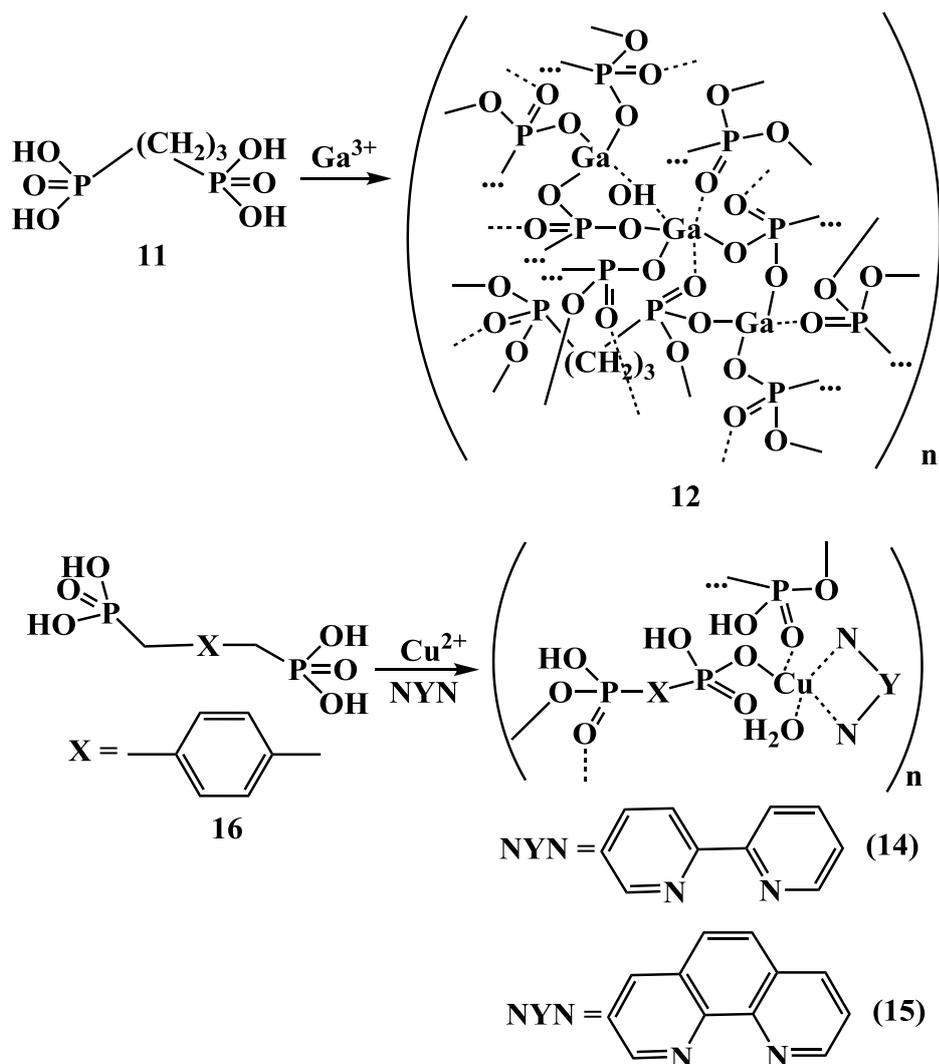
Алкилдиил-дифосфоновые кислоты получили большое распространение в качестве лигандов для получения координационных полимеров. Так, методом очень медленной диффузии в течение 110 суток был получен 1D координационный полимер состава $[\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{(\text{CH}_2)_4(\text{PO}_3\text{H})_2\}]_n$ (1), образованный ионами меди в тетраэдрическом окружении, соединёнными фосфонатными группами кислоты 2 [19]. Схожее строение имеют координационные полимеры на основе соединений марганца (3) [20] и урана (4, 5) [21]. Также отметим, что координационный полимер 3 является антиферромагнетиком, а соединения 4 и 5 проявляют люминесцентные свойства.



(В данной схеме и далее троеточие после связи обозначено продолжение углеродного скелета лиганда)

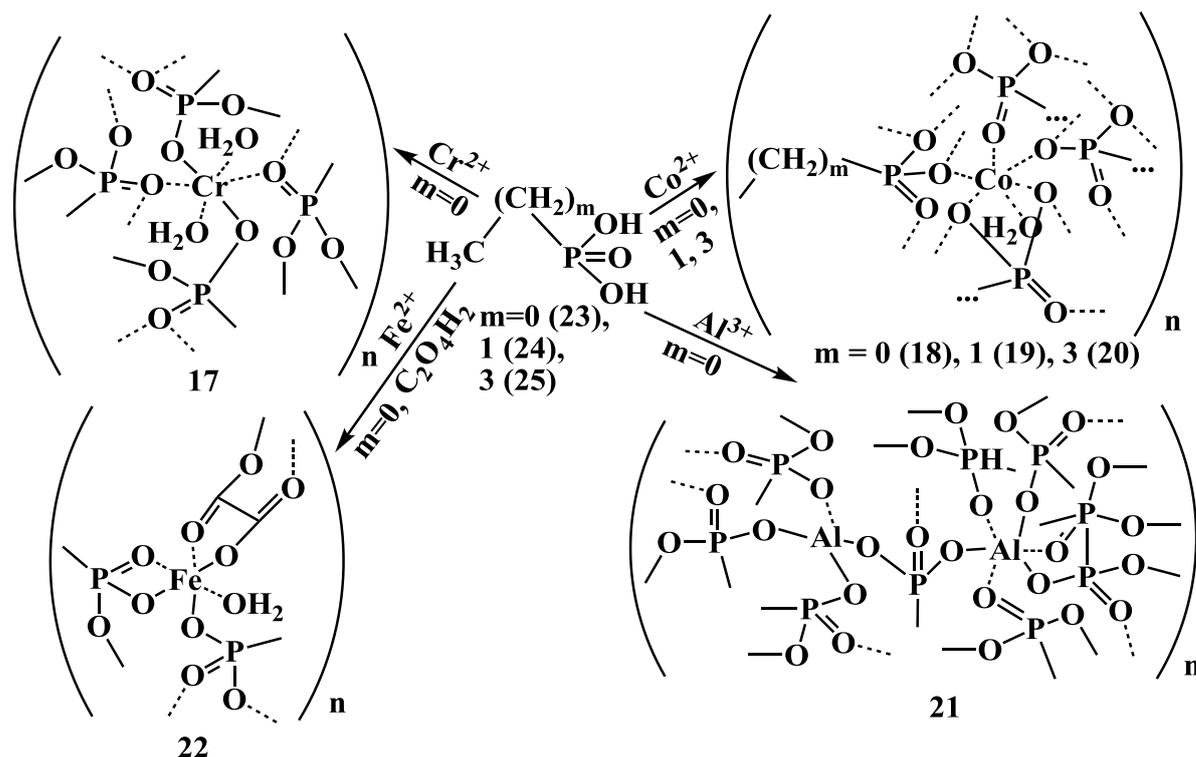
Образование одномерных координационных полимеров (**8** [22], **9**, **10** [23]) имеет место и в ходе комплексообразования солей алюминия и урана с α,ω -алкилдиил-дифосфовыми кислотами в присутствии дополнительных лигандов. Реакция реализуется в условиях сольвотермического синтеза. Соединения **9** и **10** проявляют люминесцентные свойства.

Двумерные координационные полимеры на основе переходных металлов и α,ω -алкилдиил-дифосфовых кислот (**7**, **11**) образуются, как правило, при реализации различного лигандного окружения у ионов металлов. Так, в полимере состава $[\text{Ga}_3(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6(\text{PO}_3)_2)_2]_n$ (**12**) имеется три иона галлия с разным координационным числом – от четырёх до шести [24]. Различное координационное число ионов никеля в соединении **13** также обуславливает образование двумерных слоистых структур [25].



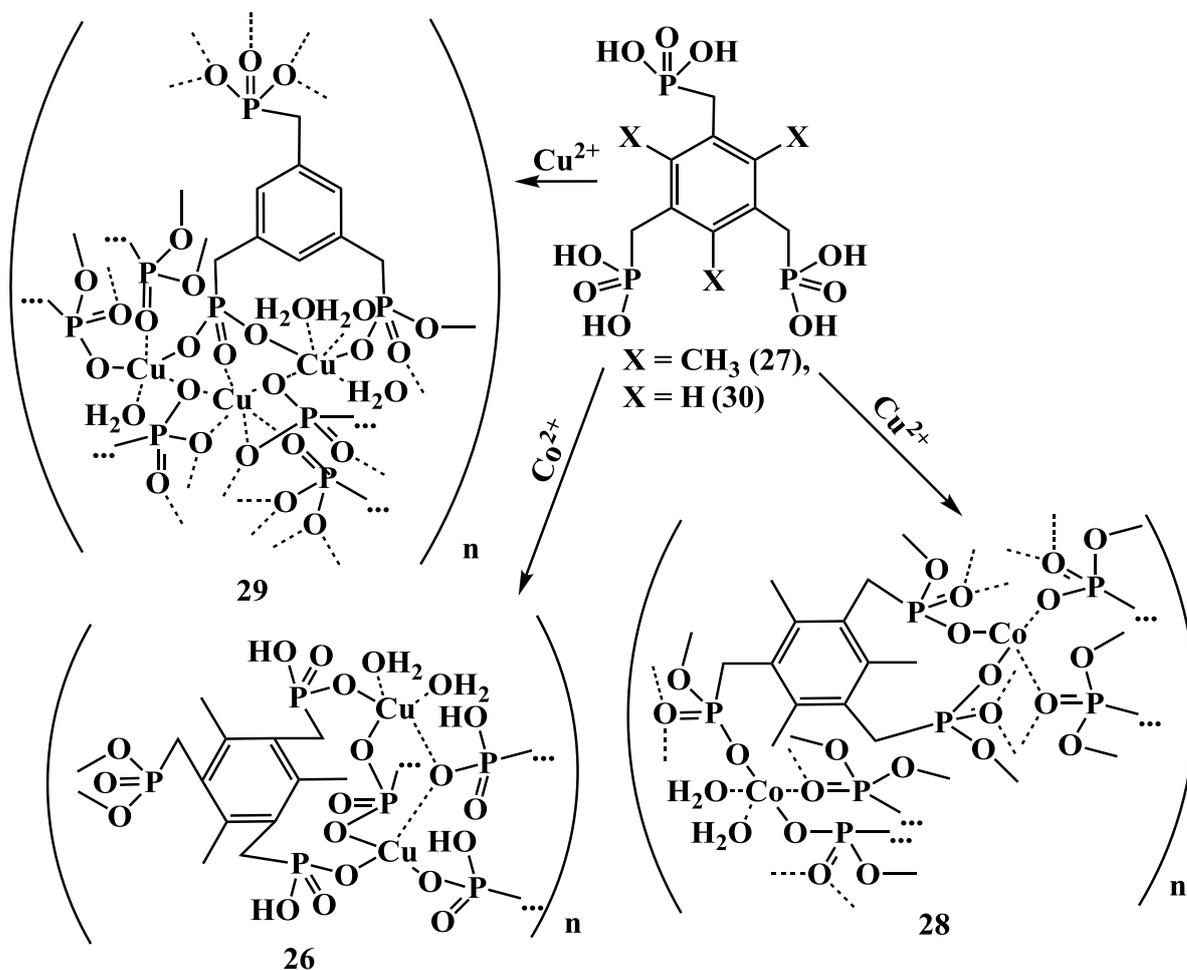
Образование двумерных координационных полимеров может иметь место и вследствие образования вторичных строительных блоков (SBU). Так, двумерные

полимеры (**14-15**) образуются вследствие координации свободных фосфонатных групп пятикоординированных ионов Cu (II), в результате чего образуются 1D цепочки, которые связываются между собой органическими линкерами $C_{12}H_{18}(CH_2(PO_3H))_2^{2-}$. Отметим, что соединения **14** и **15** являются антиферромагнетиками. Кроме того, пустоты в данных полимерах могут быть потенциально использованы в так называемых явлениях гость-хозяин, что было доказано путём дегидратации-регидратации их решёток молекулами воды [26].



Схожий координационный мотив реализуется и для координационных полимеров на основе хрома (**17**) [27], кобальта (**18, 19, 20**) [28], алюминия (**21**) [29, 30] и железа (**22**) [31], хотя в этом случае образование SBU не имеет места. Отметим, что координационные полимеры **18-20** использовали для каталитического окисления воды в фосфонатном буфере и водорастворимой ионной жидкости [BMMIM][PF₆]. Причём было выяснено, что в ионной жидкости данные соединения являются более стабильными, а каталитическая активность уменьшается в ряду **18>19>20>154**. Также согласно данным сорбционных исследований при использовании азота α -форма координационного полимера **21** имеет два пика адсорбции, а β -форма характеризуется адсорбцией по I типу изотермы, что свидетельствует о микропористости данного полимера. Кроме того,

α -форма координационного полимера **21** селективно адсорбирует этилхлорид. Также следует отметить, что соединение **22** проявляет ферромагнитные свойства.



Одним из факторов, определяющих размерность координационного полимера, является конформация лиганда. Так, в полимере (**26**), образующемся в условиях гидротермального синтеза, реализация *цис,цис,цис*-конформации гибкого трифосфонатного лиганда **27** приводит к связыванию металлических центров в двумерную слоевую структуру (Рисунок 1). Отметим, что координационный полимер **26** является антиферромагнетиком [32].

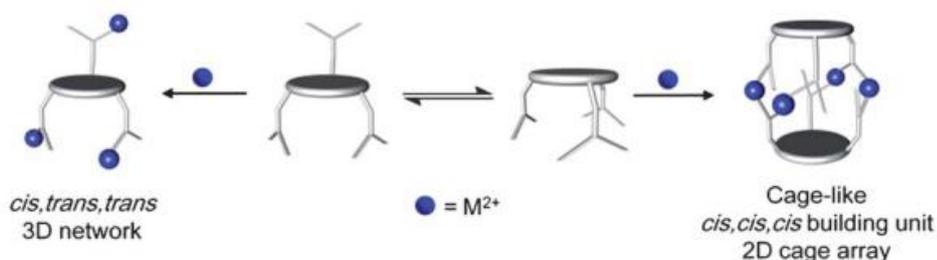
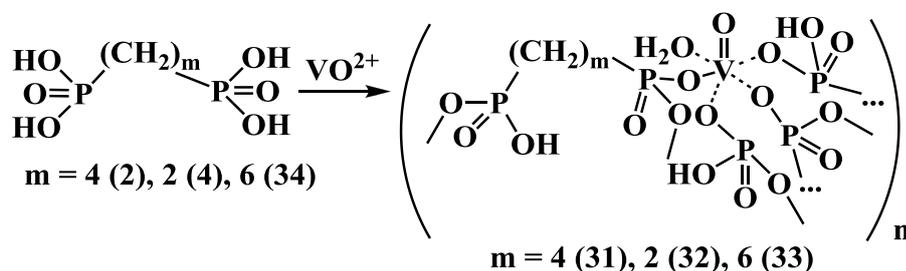


Рисунок 1. Схема формирования 3D и 2D координационных полимеров, определяющегося конформацией трифосфонатного лиганда **27** [32]

Вместе с тем, цис,транс,транс-конформация гибкого трифосфонатного лиганда обуславливает формирование трёхмерной структуры (28), образованной металлическими полиэдрами, соединёнными молекулами лиганда.

Аналогичное явление наблюдалось и для координационного полимера (29) на основе кислоты 30 и соединений кобальта [32].

Существенное влияние на размерность координационных полимеров, образующихся в ходе реакций алкилдиил-дифосфоновых кислот с соединениями переходных металлов, оказывает использование дополнительных лигандов или азотистых оснований. Однако в некоторых случаях добавление таких лигандов не приводит к повышению размерности образующегося соединения. Так, ряд соединений состава $[H_2N(CH_2CH_2)NH_2]_n[V_2O_2\{O_3P(CH_2)_mPO_3H\}_2]_n$ ($m = 2$ (31); 4 (32); 6 (33)) содержит пятикоординированные ионы ванадия, соединённые фосфонатными группами в одномерные полимерные цепочки. Последние сшиваются алкильными группами лиганда в двумерные слои, между которыми располагаются молекулы амина. Отметим, что координационный полимер 33 проявляет антиферромагнитные свойства [33].



Схожий координационный мотив реализуется и для координационных полимеров на основе урана [21, 34]. В отличие от аминов 4,4'-дипиридил координируется с атомами металлов, что, однако, также приводит к образованию двумерных координационных полимеров меди (II) [35]. В последнем случае дополнительное воздействие на кристаллическую упаковку оказывает наличие π, π -стэкинга аренового кольца кислоты и 4,4'-дипиридила (Рисунок 2). Координационные полимеры меди (II) являются антиферромагнетиками.

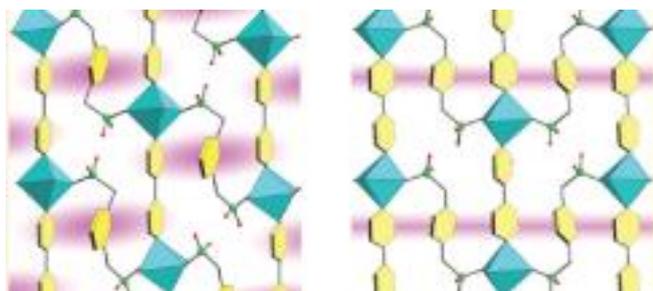
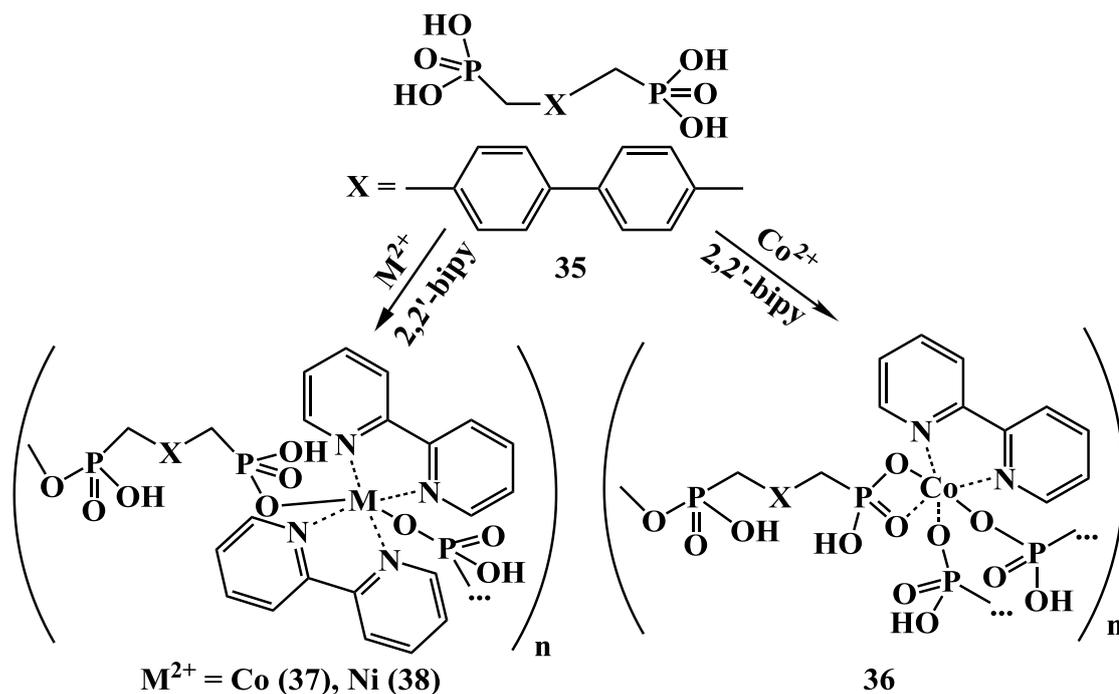


Рисунок 2. Схема π,π -стэкинга в координационных полимерах меди (II) [35]

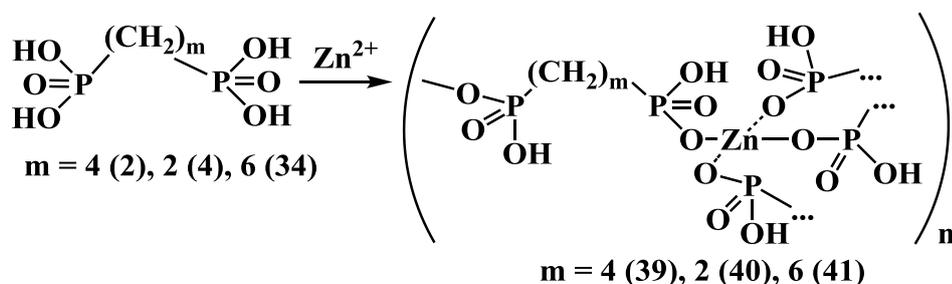
Использование дополнительного хелатного лиганда, который занимает несколько мест в координационной сфере металла, обуславливая тем самым рост цепи полимера только в определённых направлениях, также является удобным способом получения полимерных соединений заданной размерности. Так, на основе кислоты **35** был синтезирован ряд одномерных координационных полимеров (**36**, **37**, **38**), образованных ионами пятикоординированного кобальта, соединённых фосфонатными группами лиганда [36, 37].



Многочисленные водородные связи, образующиеся между PO_3H группами соседних цепей, определяют образование условно двумерной структуры полимера [37].

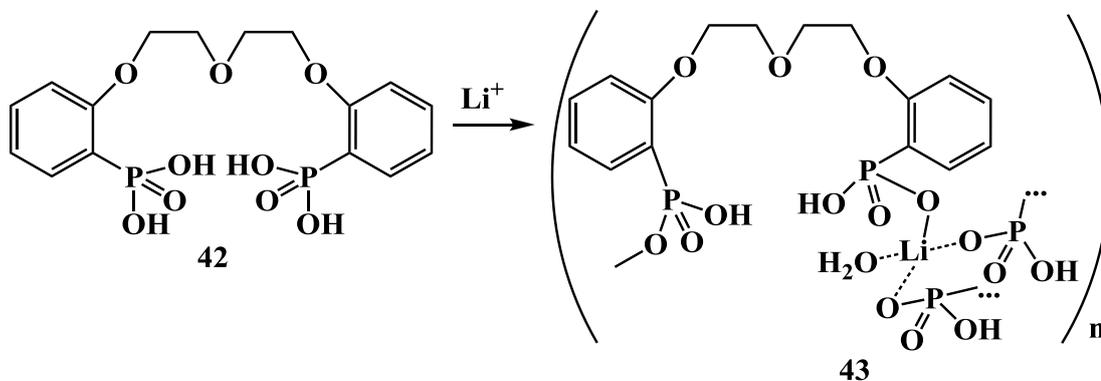
Образование трёхмерных координационных полимеров имеет место, как правило, в ходе взаимодействия алкилдил-дифосфоновых кислот и переходных металлов в присутствии дополнительных лигандов. Так, на основе кислот **2**, **4**, **34** в

условиях сольвотермического синтеза с использованием R-(-)-2-метилпиперазина в качестве дополнительного лиганда было получено три координационных полимера (**39-41**), в которых ионы цинка в тетраэдрическом окружении связаны посредством фосфонатных групп в двумерные слои, сшивающиеся в трёхмерную структуру алкильными спейсерами лигандов. В порах (**39-41**) находятся протонированные молекулы 2-метилпиперазина, зафиксированные водородными связями. Для данных соединений отмечено сильное изменение люминесцентных свойств координационных полимеров по сравнению с люминесцентными свойствами органического лиганда, причём соединения **39-41** проявляют фиолетовую полосу излучения с длиной волны 443, 495 и 438 нм соответственно. Также в полимере **41** катионы протонированного 2-метилпиперазина могут заменяться на ионы Li^+ , тем самым обеспечивая возможность ионного обмена [38].



Аналогичные координационные полимеры были получены также в ходе реакций кислот (**7**, **11**) с производными ванадия [33] и урана [21].

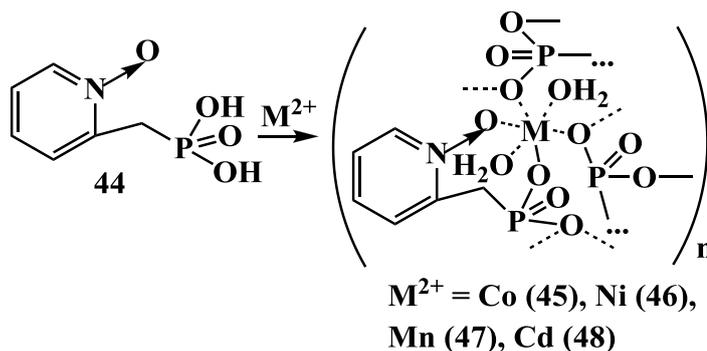
В роли вспомогательного лиганда в некоторых случаях могут выступать и гетероатомы алкильного спейсера. Так, перемешивание кислоты **42** с тиоцианатом, перхлоратом или нитратом лития приводит к образованию одномерного координационного полимера (**43**) [39].



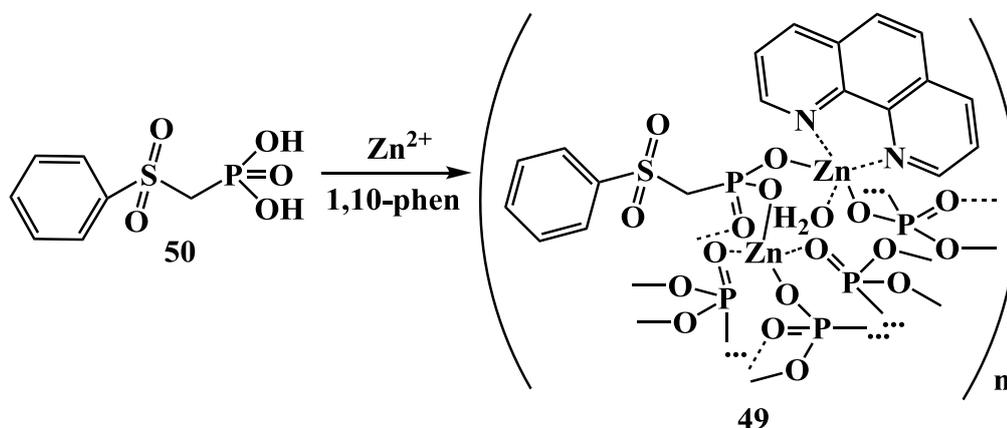
При этом не имеет места дополнительная координация атомов кислорода триоксогептанового спейсера, соединяющего две фенилфосфоновые группы,

которые участвуют только в образовании водородных связей с атомами водорода координированной молекулы воды.

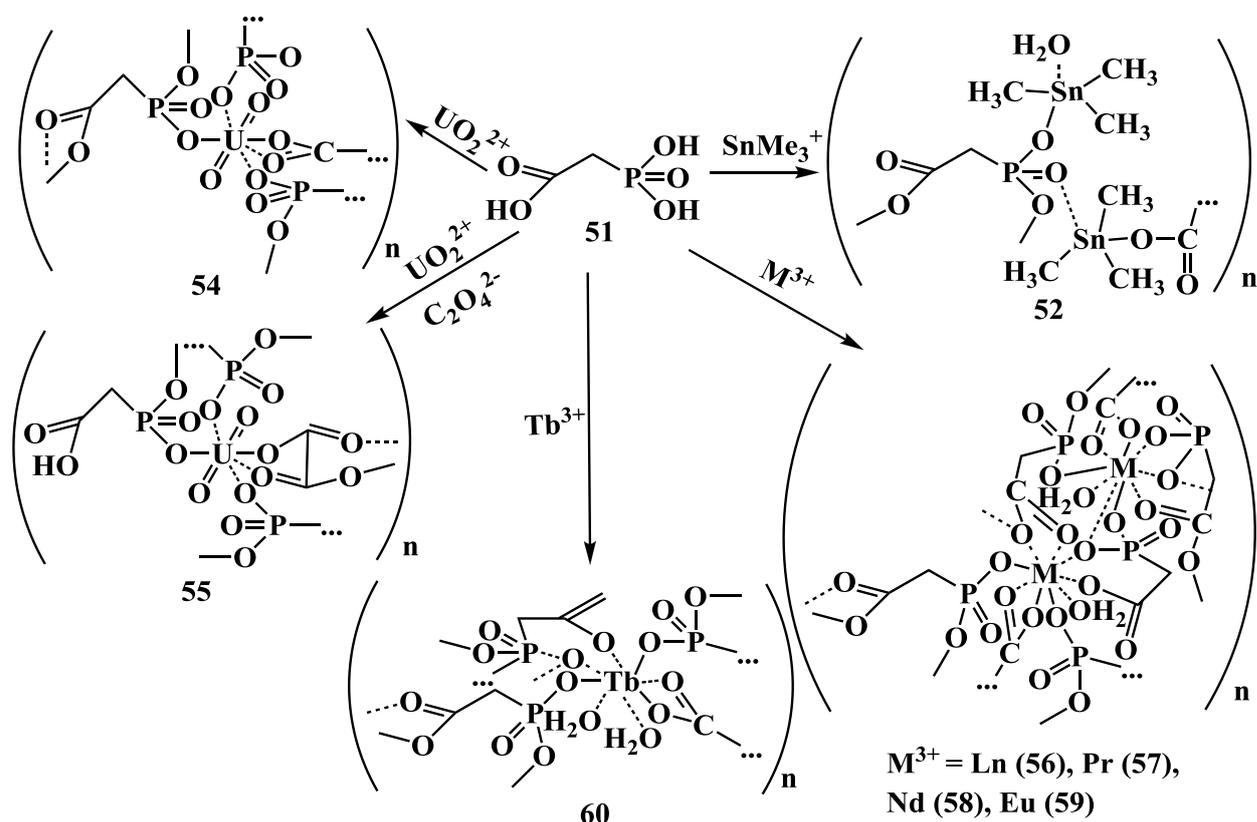
Вместе с тем, в условиях гидротемпального синтеза лиганд **44** реагирует с солями переходных металлов, давая также одномерные координационные полимеры (**45-48**), в которых гетероатом лиганда координируется с атомом металла. Также отметим, что соединения **45**, **46** и **47** являются антиферромагнетиками [40].



Более сложно протекает комплексообразование с участием сульфо- и карбоксифосфоновых кислот.



Так, координационный полимер (**49**) был получен в ходе реакции кислоты **50** с солями цинка в присутствии фенантролина. Один тип ионов Zn является пятикоординированным, второй тип – четырёхкоординированным. В цепочках все лиганды являются тридентатными, и каждый атом кислорода фосфонатной группы связывается с одним ионом Zn^{2+} . Сульфогруппа не участвует в комплексообразовании с ионами цинка. Отметим, что для данного координационного полимера, проявляющего синюю полосу излучения с длиной волны 387 нм, было отмечено сильное изменение люминесцентных свойств по отношению к люминесцентным свойствам органического лиганда [41].

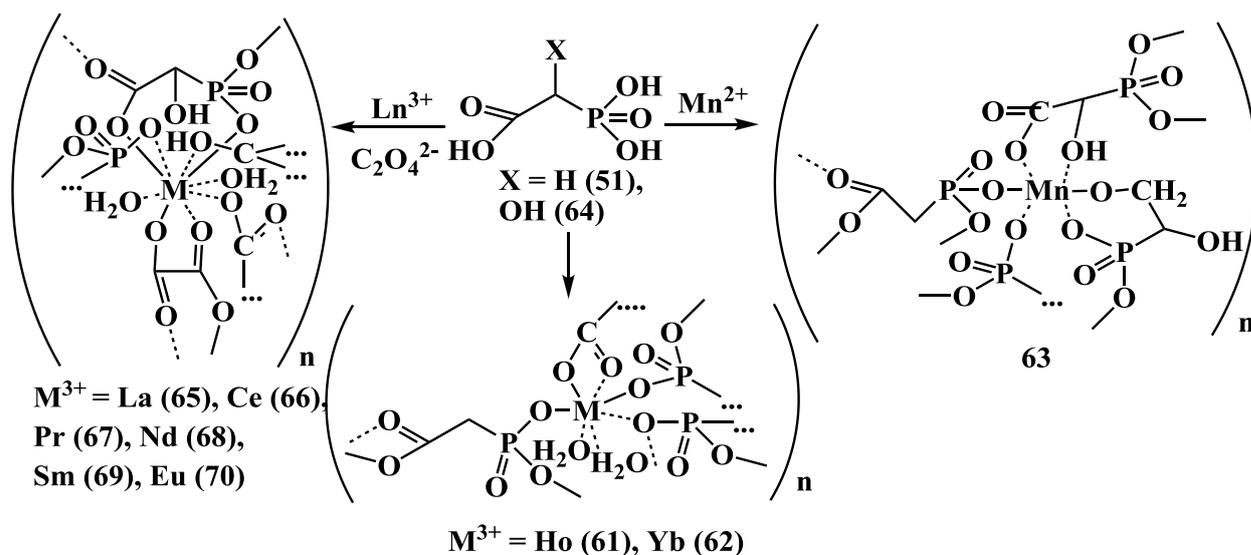


Большое разнообразие различных координационных полимеров было получено на основе карбоксиметиленфосфоновых кислот, поскольку в координации с ионами металлов участвуют как фосфоновые, так и карбоксильные группы. В частности, на основе кислоты **51** и Me_3SnCl синтезирован одномерный координационный полимер олова (**52**) [42]. Ионы олова представлены двумя типами координационного окружения, отличающиеся наличием одной молекулы воды. Цепи полимера формируются из единиц, образованных комплексами первого типа и двух – второго, которые связываются карбоксилатными группами лигандов.

В то же время на основе кислоты **51** и соединений меди (**53**) [43], урана (**54**, **55**) [44] были получены двумерные полимеры. В данных соединениях полиэдры металлов соединяются фосфонатными группами в одномерные цепи, сшивающиеся фосфоноацетатными группами лиганда (**53-54**) или оксалатными мостиками (**55**) в двумерную структуру. Схожее строение имеют координационные полимеры, полученные на основе той же кислоты и солей лантана (**56**); празеодима (**57**); неодима (**58**); европия (**59**) и тербия (**60**). Двумерность последних соединений обусловлена взаимодействием двух типов девятикоординированных (**56 – 59**) или одного типа восьмикоординированных (**60**) ионов лантаноида с тремя фосфоноацетатными мостиковыми лигандами [45].

Карбоксиметиленфосфоновые кислоты были успешно использованы для получения и трёхмерных координационных полимеров. Так, при помощи гидротермального синтеза были получены полимеры на основе Ho (**61**) и Yb (**62**) и кислоты **51**. В обоих полимерах семикоординированный ион лантаноида выступает в качестве четырехсвязывающего центра, и сам лиганд также является 4-связывающим, в результате чего металлические центры соединяются молекулами лиганда в 3D структуру [45].

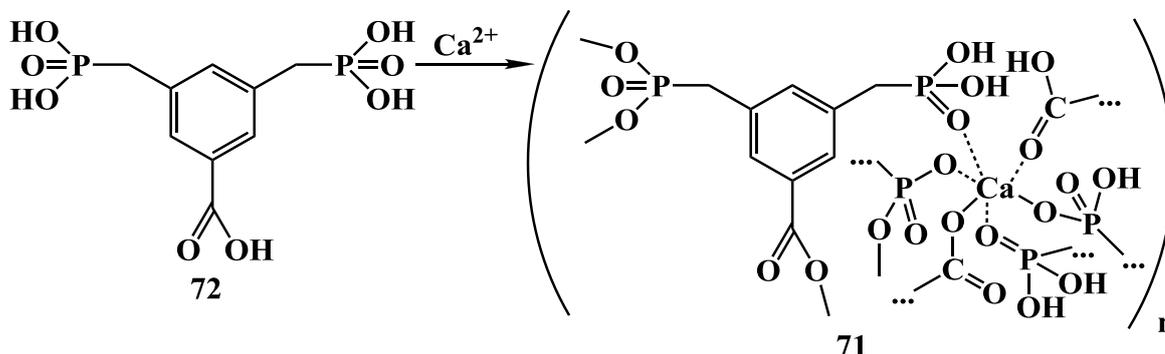
Введение дополнительного координирующего атома в алкильную цепь кислоты **51** не приводит к существенному изменению типа координации и размерности образующегося полимера – во всех случаях образуется трёхмерный координационный полимер. Так, координационный полимер состава $[enH_2]_{0.5}Mn_2[(HOOCCH_2(OH)PO_3)(OOCCH_2(OH)PO_3)]$ (**63**) был получен на основе кислоты **51**.



Каждый лиганд выступает в роли пентадентантного лиганда и взаимодействует с четырьмя ионами Mn^{2+} , каждый из которых в свою очередь связывается с четырьмя другими лигандами. Октаэдры MnO_6 связываются в димеры, соединяющиеся фосфонатными группами в трёхмерную структуру с одномерными каналами трёх типов право-, левозакручивающие и ахиральные, в которых находятся катионы протонированного этилендиамина [46].

Кроме того, на основе кислоты **64** был получен ряд полимеров состава $[Ln(HO_3PCH(OH)COO)(C_2O_4)_{0.5}(H_2O)_2] \cdot H_2O$ ($Ln^{3+} = La$ (**65**), Ce (**66**), Pr (**67**), Nd (**68**), Sm (**69**), Eu (**70**)). Отметим, что координационный полимер **70** проявляет сильную люминесценцию в красной области спектра [47].

В то же время, использование более жёсткого спейсера в кислоте **64** приводит к уменьшению размерности координационного полимера, что было продемонстрировано на основе соединений кальция (**71**) [48].



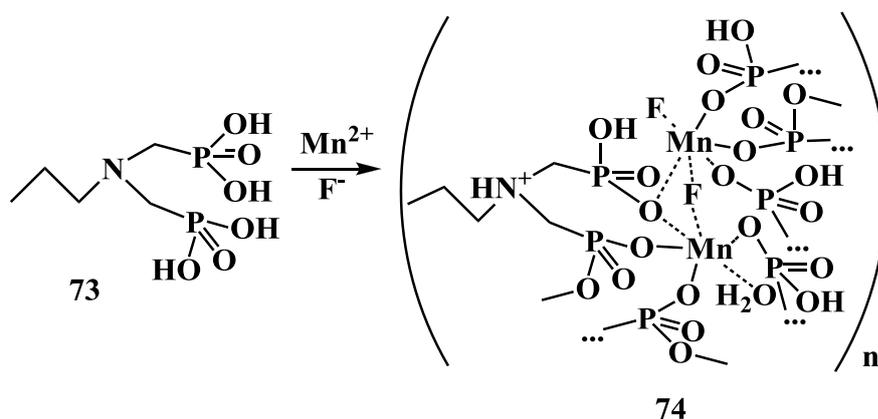
Каждая молекула лиганда связывает три октаэдра кальция в двумерную слоистую структуру, стабилизированную водородными связями между слоями. Молекулы метанола находятся между слоями и удерживаются водородными связями.

1.1.2. Полидентатные фосфоновые кислоты с конформационно подвижным спейсером, содержащие гетероатом

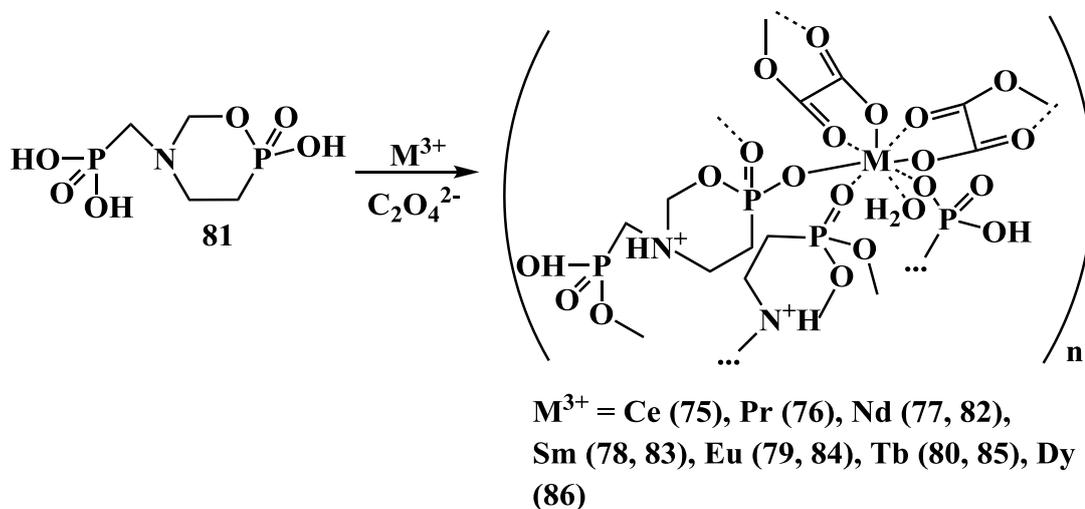
Полидентатные фосфоновые кислоты, содержащие гетероатом в спейсере, прежде всего азот, получили широкое распространение для конструирования координационных полимеров. Это обусловлено в первую очередь синтетической доступностью подобных кислот, получаемых с высокими выходами путём конденсации Манниха в трёхкомпонентной системе фосфористая кислота или её эфиры – первичный (вторичный амин) – формальдегид.

Так, кислота **73**, полученная путем конденсации в системе пропиламин-формальдегид-фосфористая кислота, послужила удобным лигандом для получения двумерных и трёхмерных координационных полимеров. В частности, в соединении (**74**) имеется два типа ионов марганца (II) в октаэдрическом окружении. Ионы марганца связываются в тетрамеры ионами фтора, которые затем мостиковыми дифосфонатными лигандами соединяются в двумерные слои. Атом азота в аминогруппе лиганда выступает в качестве акцептора протонов. Необходимо отметить образование восьмичленных NCPOMnOPC колец, являющихся, по-

видимому, доминантным координационным мотивом в полимерах, образованных дифосфоновыми кислотами и ионами переходных металлов [49].



Вместе с тем, в трёхмерных координационных полимерах (75-80), полученных в ходе реакций хлоридов лантанидов с кислотой 81 в условиях сольвотермального синтеза при $180^\circ C$, геометрия координации свободной фосфоновой группы определяет размерность конечной структуры [50]. По всей видимости, данное явление обусловлено тем, что размерность координационного полимера контролируется термодинамически.



Это наглядно было продемонстрировано в ходе изучения реакций комплексообразования кислоты 81 с лантанидами в присутствии щавелевой кислоты при $120^\circ C$ – при данной температуре образуются только двумерные изоструктурные координационные полимеры (82-86) [51]. В данных полимерах координационное окружение и ионов металлов, и самой кислоты не изменяется по сравнению с предыдущими структурами, но меняется расположение атома кислорода, связывающегося с металлом, в свободной фосфоновой группе (Рисунок

3). Также отметим, что соединения **83** и **86**, **84**, **85** проявляют сильную люминесценцию в жёлтой, красной и зелёной областях соответственно.

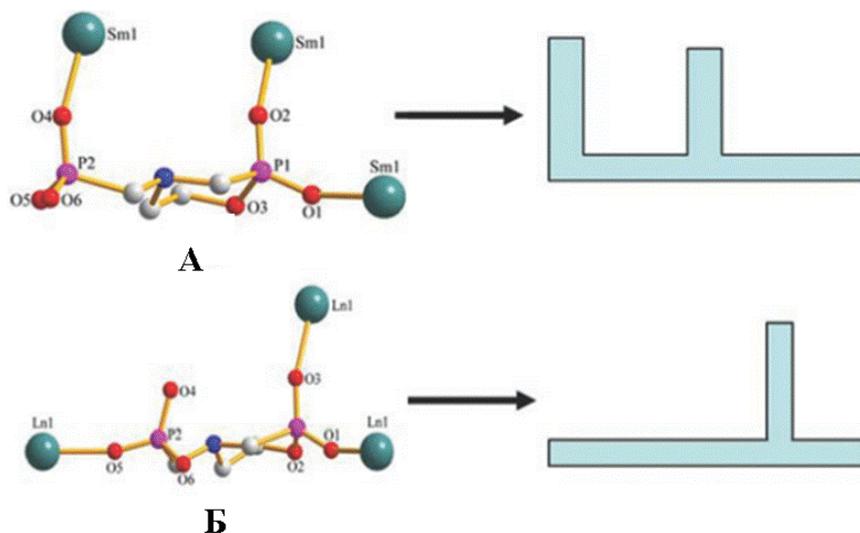
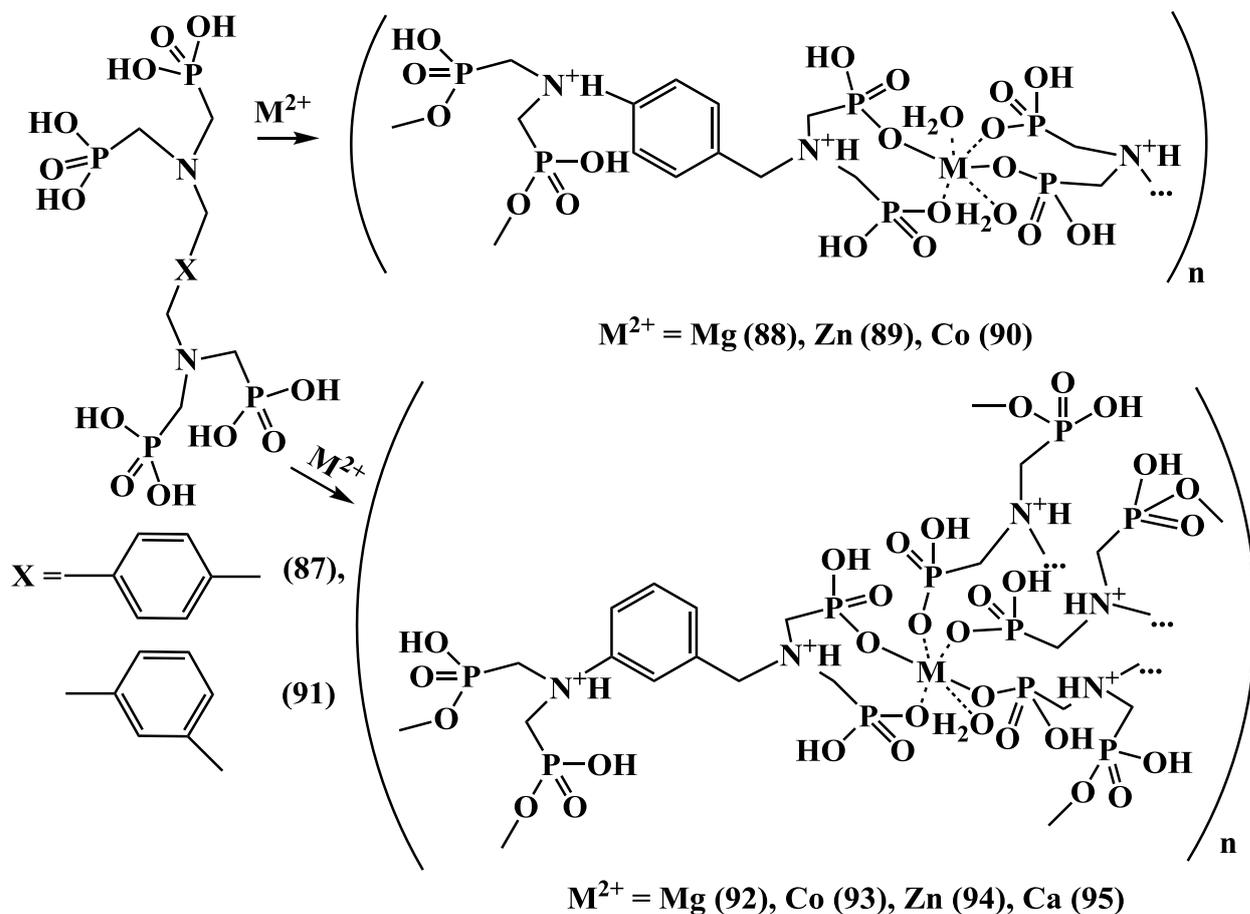
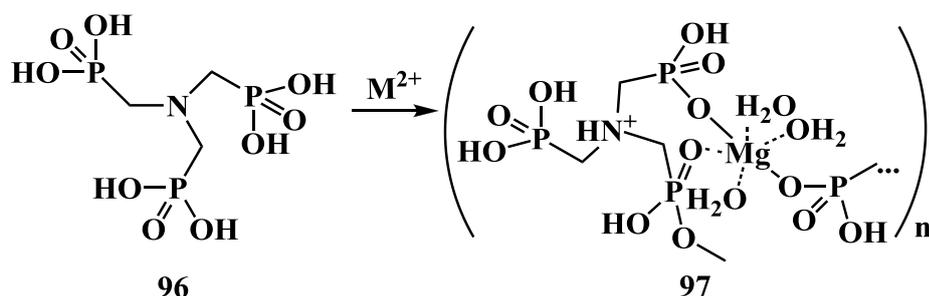


Рисунок 3. Геометрия свободной фосфоновой группы кислоты **81** в координационных полимерах **75-80** (А) и **82-86** (Б) [51]



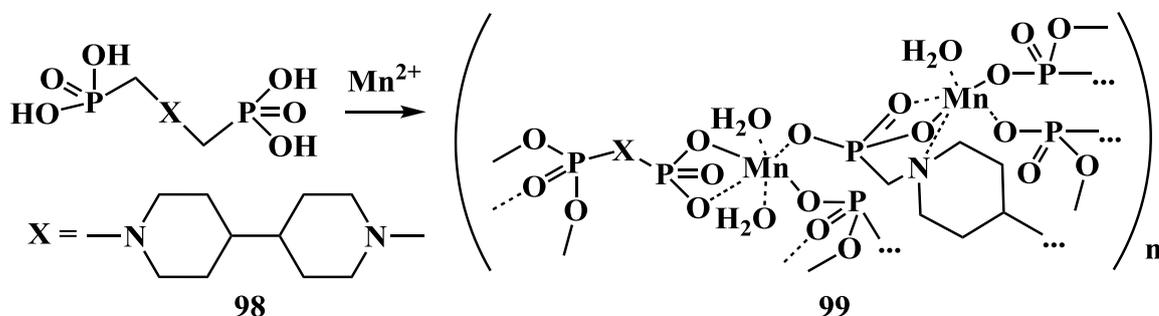
Увеличение количества фосфонатных групп в полифосфоновых кислотах не приводит к увеличению размерности координационных полимеров, полученных на

их основе. Так, образование одномерных координационных полимеров зафиксировано в ходе реакции кислоты **87** с соединениями щелочноземельных или переходных металлов [52]. Две фосфонатные группы выступают в качестве хелатных, приводя к образованию восьмичленного NCPOMOPC цикла в конформации искаженное кресло. Образование одномерных координационных полимеров обусловлено участием в координации с атомом металла только одной P-OH группы. Вместе с тем, проведение реакции в более жёстких условиях позволило синтезировать и ряд трёхмерных координационных полимеров, в которых анионы кислоты **91** выступают в качестве полидентатных лигандов [52].



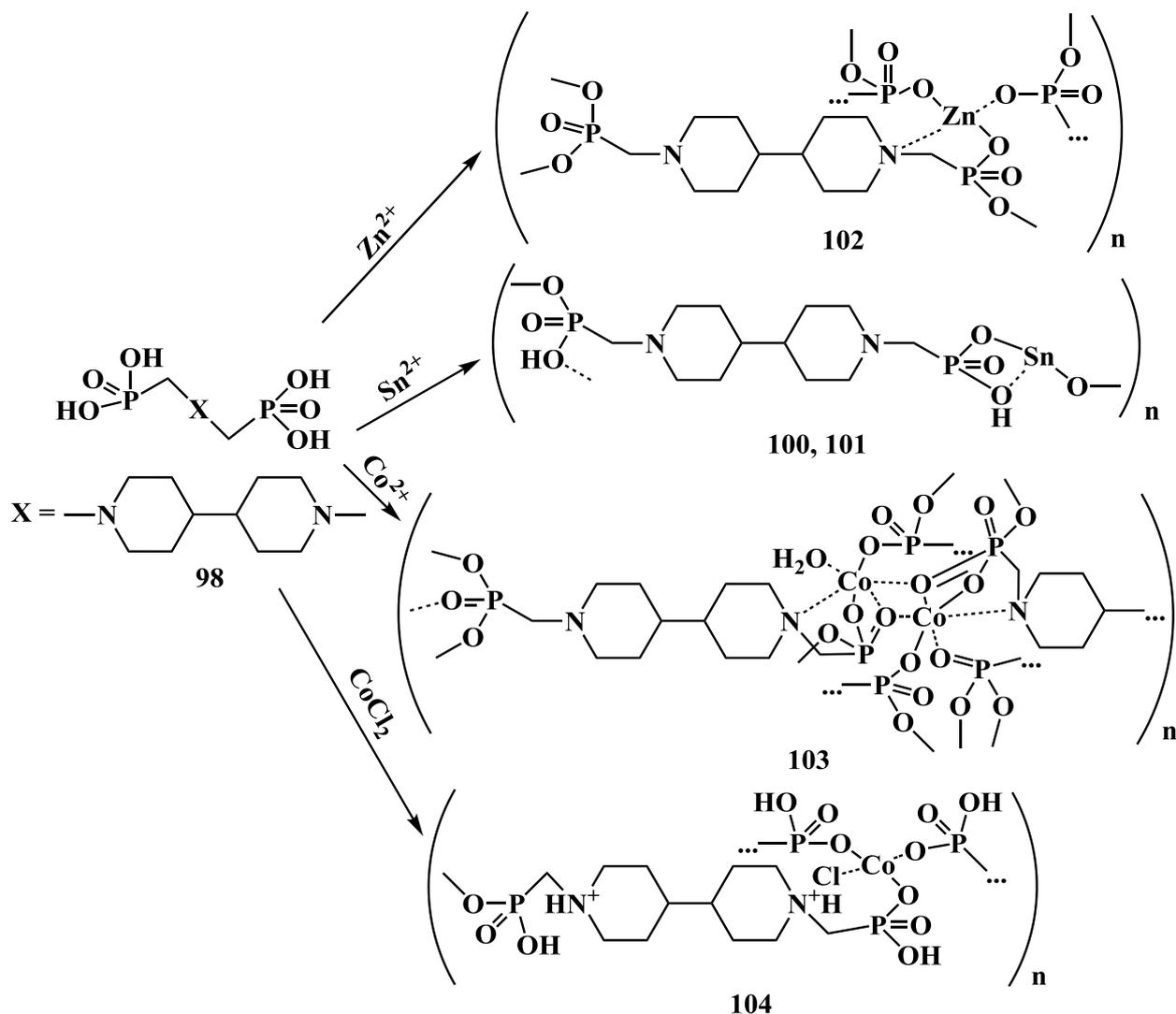
Схожий координационный мотив реализуется и в ходе реакций **96** с соединениями щелочноземельных и переходных металлов. Так, в координационном полимере (**97**) фосфонатные группы связываются с ионами Mg^{2+} с образованием восьмичленных колец [53]. В зависимости от природы металла имеет место образование одно- или трёхмерных координационных полимеров [53, 54].

Более наглядно влияние природы металла и условий реакции на размерность образующегося координационного полимера было продемонстрировано на примере реакций с участием кислоты **98** [55].

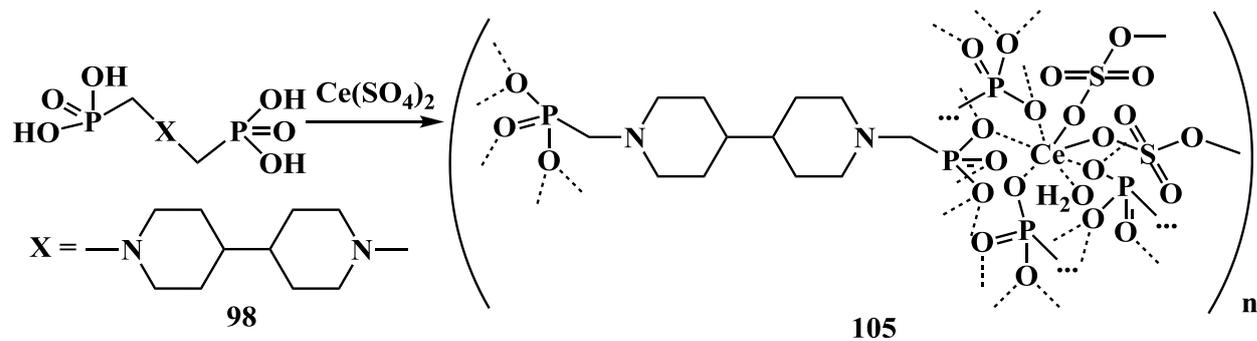


Так, в результате сольвотермического синтеза был получен одномерный полимер (**99**), в котором имеет место образование вторичных строительных единиц

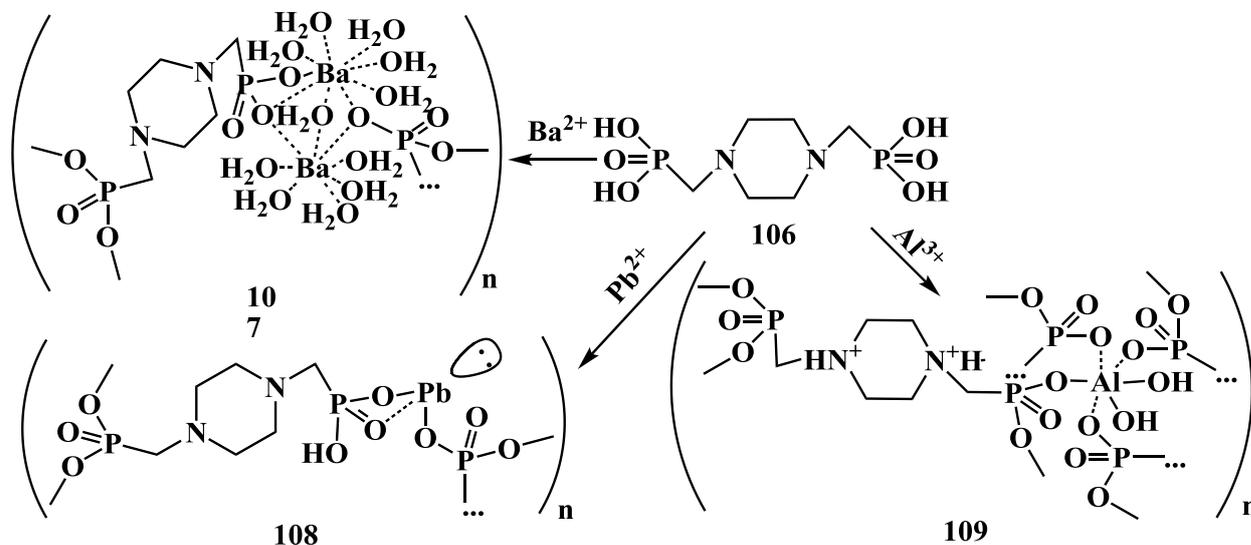
(SBU) посредством координации ионов марганца либо с одним атомом кислорода и азота спейсера или с двумя атомами кислорода фосфонатной группы.



Повышение температуры реакции до 210-225°C, варьирование растворителей и времени проведения реакции позволило синтезировать двумерные координационные полимеры на основе производных олова (**100, 101**), а также цинка (**102**), кобальта (**103-104**) [55].



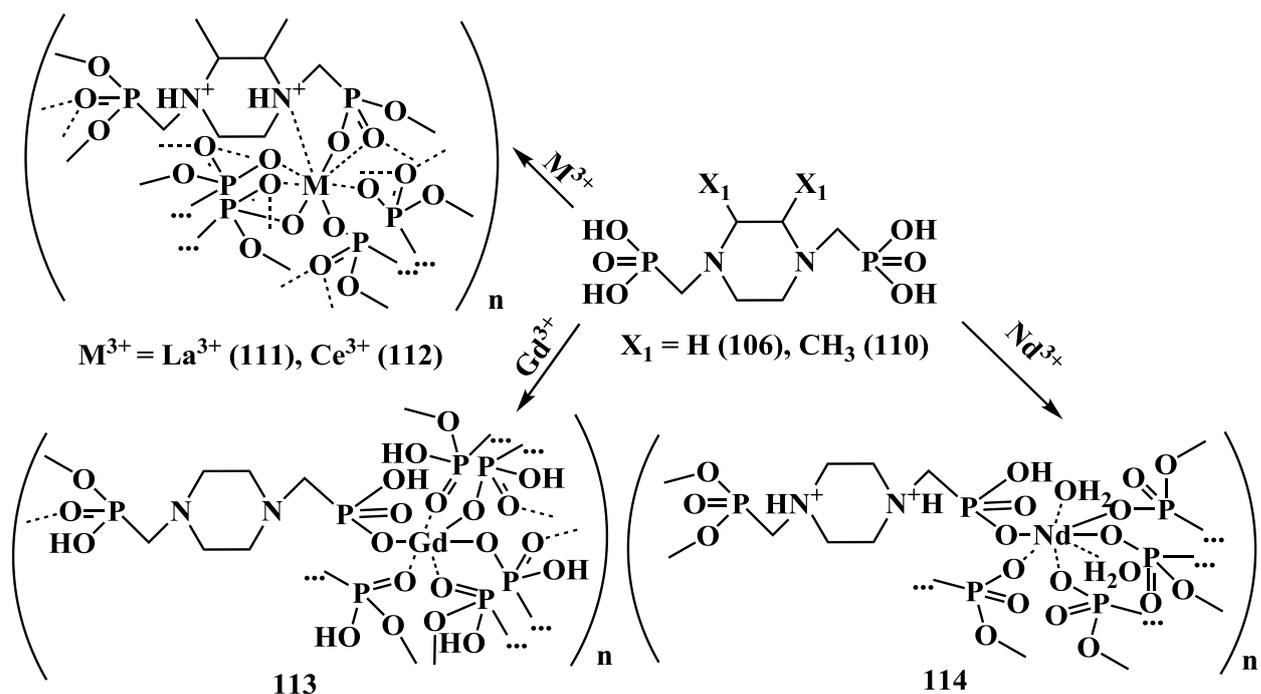
Увеличение размера центрального атома металла позволило синтезировать и трёхмерный полимер **105** на основе кислоты **98** за счет высокого координационного числа ионов церия [56].



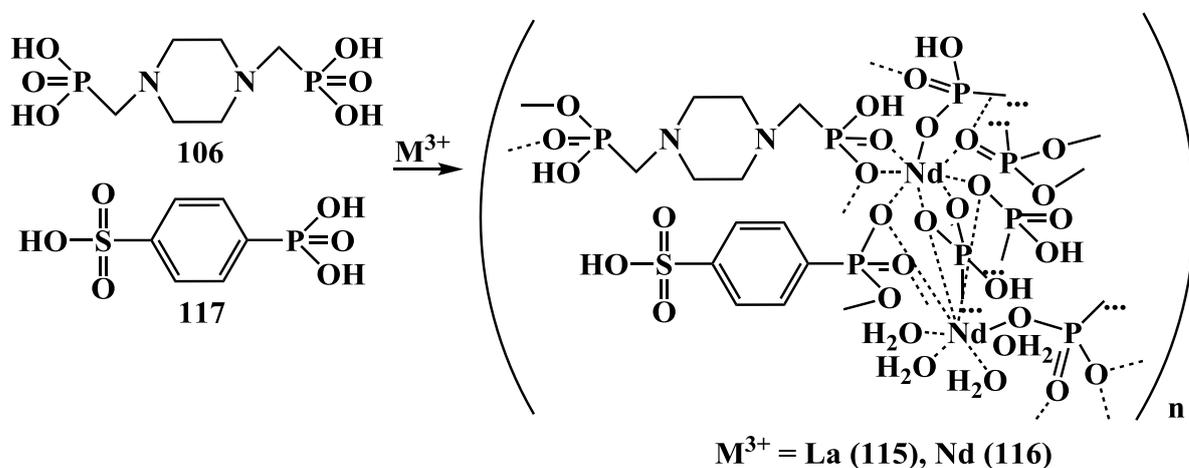
Большое разнообразие двумерных и трёхмерных координационных полимеров было получено на основе лиганда **106**. Так, ионы металла соединений (**107**, **108**), полученных методом гидротермального синтеза, связываются дифосфонатными анионами в одномерные цепи [57, 58]. Следует отметить, что координационный полимер **107** проявляет люминесцентные свойства.

Однако взаимодействие **106** с солями алюминия в аналогичных условиях приводит к образованию трёхмерного координационного полимера (**109**), в котором ионы алюминия в октаэдрическом окружении соединяются в цепи, сшитые в двух направлениях фосфонатными группами [59]. Схожие полимеры были синтезированы на основе иттрия [60], титана [59], циркония [61] и никеля [62]. Все вышеперечисленные трёхмерные полимеры содержат каналы [63], заполненные молекулами воды, удерживаемыми при помощи водородных связей. Так, координационный полимер **109** обратимо сорбирует 3,5 ммоль/г азота, что свидетельствует о размере пор равном $0,12 \text{ г/см}^3$.

Введение в реакцию с кислотой **110** солей лантанидов приводит к образованию двумерных координационных соединений (**111**, **112**), в которых имеет место дополнительная координация азота по атому металла. В кристаллах соединений (**113**, **114**) также присутствуют каналы, заполненные молекулами воды [64, 65].



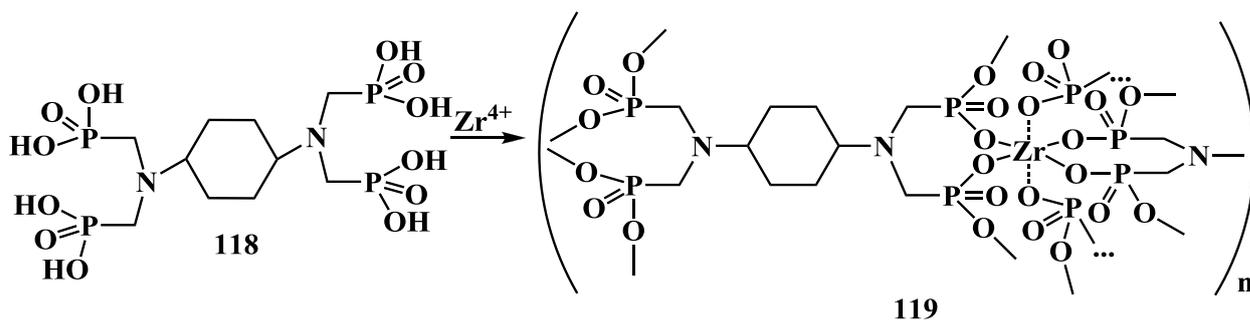
Для получения координационных полимеров может быть использована и смесь двух фосфоновых кислот. Так, два изоструктурных полимера (**115**, **116**) были получены на основе смеси кислот **106** и **117** в условиях гидротермального синтеза. Отметим, что соединение **115** является антиферромагнетиком.



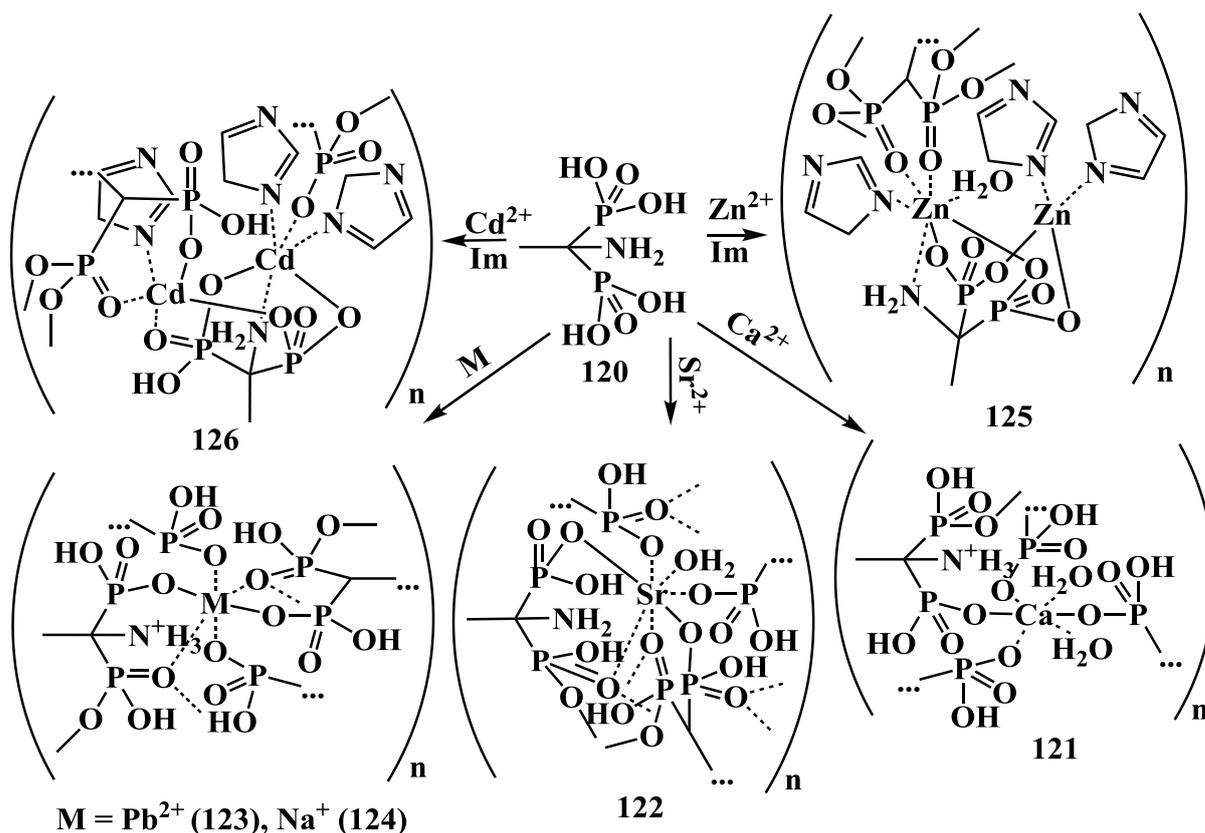
В кристаллической структуре данных полимеров также присутствуют каналы с размерами $6.2 \text{ \AA} \times 7.6 \text{ \AA}$, заполненные молекулами воды [66].

При использовании аммониевых солей кислот и последующей замене катиона аммония на катион щелочного металла происходит образование гетерометаллических координационных полимеров. Так трёхмерный координационный полимер, содержащий как ионы циркония в основной цепи

полимера, так и ионы щелочных металлов в полости полимера, был синтезирован на основе кислоты **118** [67].

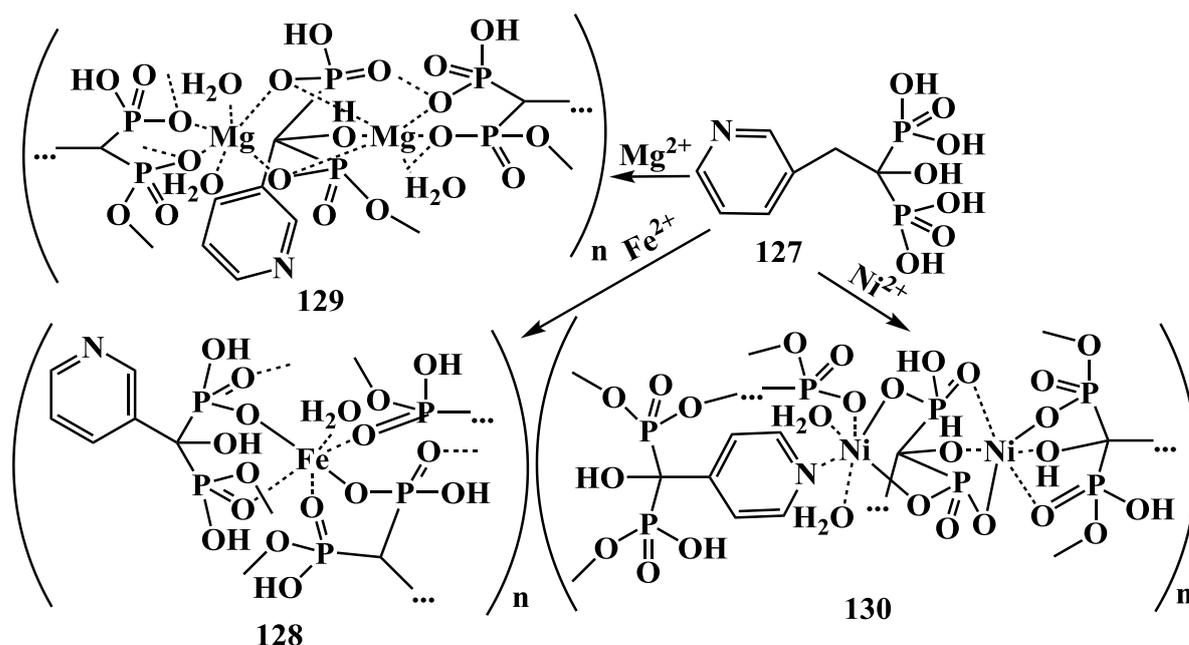


Комплексообразование фосфоновых кислот, содержащих гетероатом в функциональной группе спейсера или его боковой цепи, протекает схожим образом. Так, ряд одномерных и двумерных координационных полимеров был получен в ходе реакции лиганда **120** с соединениями кальция, стронция, свинца [68] и натрия [69].

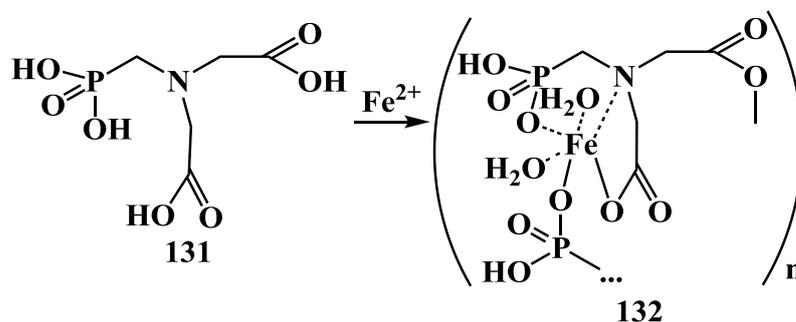


Использование дополнительного лиганда – имидазола – не приводит к увеличению размерности координационного полимера – имеет место образование исключительно одномерных полимеров (**125**, **126**) [70].

Болеe сложно протекает комплексообразование соединений переходных металлов с кислотой **127**, в которой имеется несколько центров координации.



Так, координационный полимер (**128**) состоит из ионов железа в октаэдрическом окружении, соединённых фосфонатными группами [71]. Участие в координации с атомом металла как гидроксильной группы лиганда, так и атома азота пиридинового заместителя не имеет места. Вместе с тем, в координационных полимерах **129**, **130**, полученных в ходе реакций кислоты **127** и солей магния или никеля соответственно, имеет место образование вторичных строительных блоков (SBU) вследствие участия в координации гидроксильной группы лиганда [71]. А в случае соединения никеля **130** имеет место ещё и дополнительная координация пиридинового фрагмента лиганда, в результате чего полимер **130** имеет двумерную структуру [71]. Отметим, что данные координационные полимеры **129** и **130** проявляют люминесцентные и антиферромагнитные свойства.

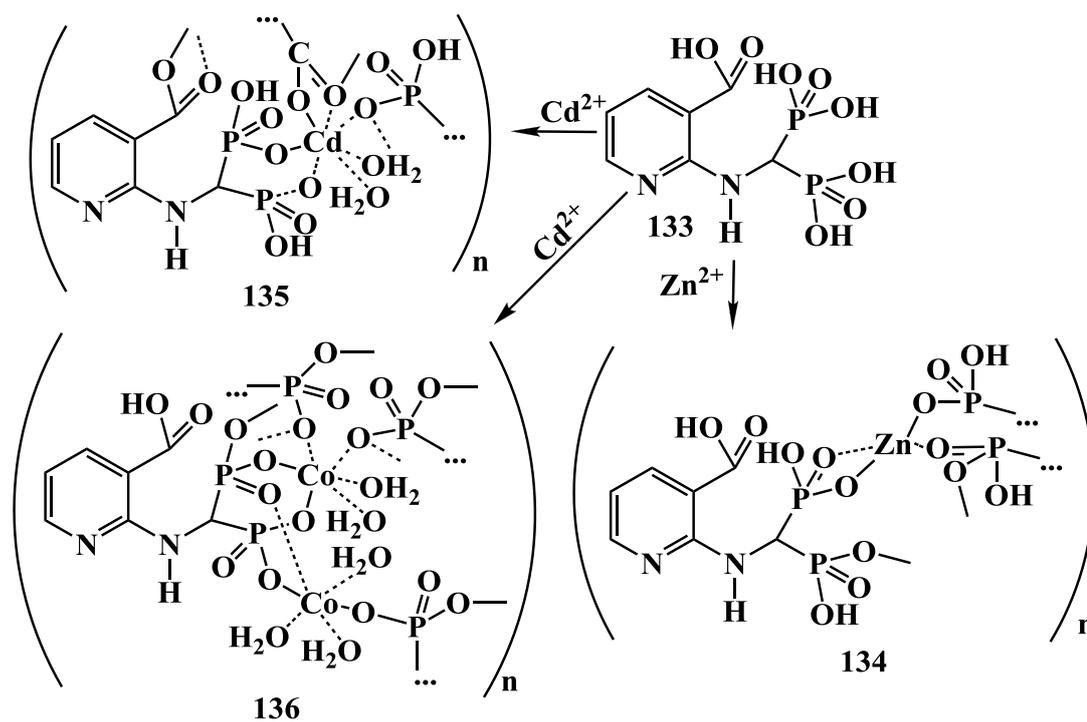


Образование SBU имеет место, как правило, в координационных полимерах на основе азотсодержащих карбоксифосфоновых кислот. Так, в результате нагревания смеси кислоты **131** и хлорида железа (II) имеет место образование

одномерного координационного полимера (**132**) [72], в котором карбоксильная группа не принимает участия в связывании с ионом железа.

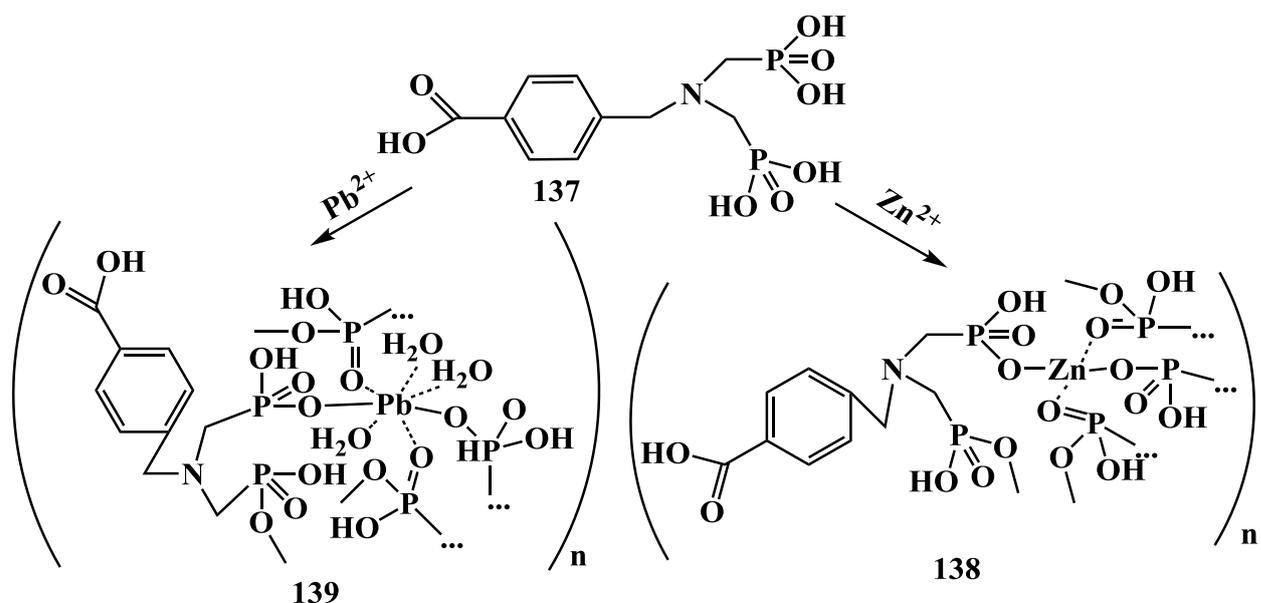
Использование дополнительного лиганда, в частности, 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, приводит к образованию трёхмерного координационного полимера, в структуре которого присутствуют два типа каналов, в каждом из которых находятся молекулы воды [73].

Предпочтительная координация иона металла по фосфонатному фрагменту наблюдалась и в случае лиганда **133**.

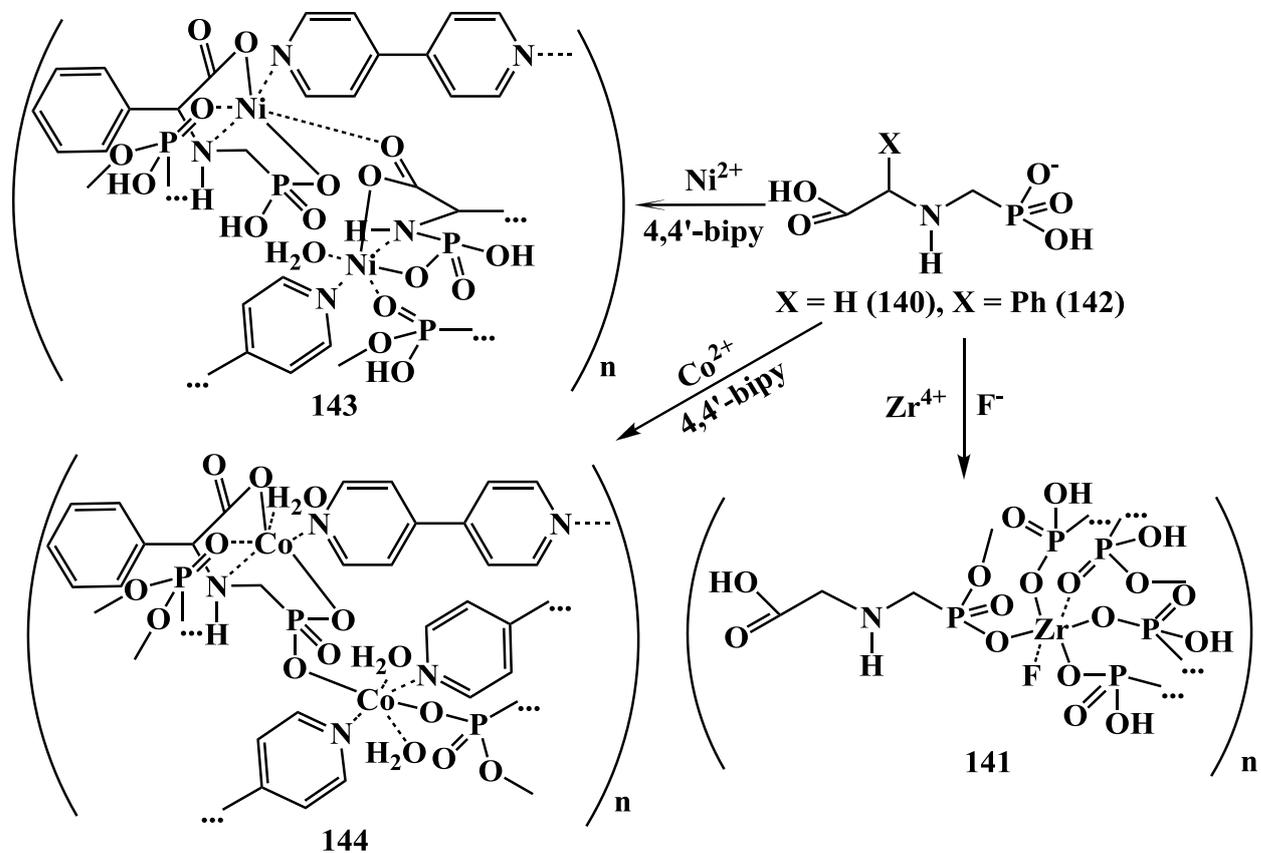


Так, в одномерном координационном полимере (**134**) присутствуют вторичные строительные блоки (SBU), что и обуславливает низкую размерность структурных мотивов [74]. В случае координационных полимеров кадмия и кобальта образование SBU не имеет места, в результате чего образуются исключительно двумерные координационные полимеры. [74]. Соединение **134** проявляет люминесцентные и антиферромагнитные свойства.

Образование двумерных координационных полимеров наблюдается и в ходе реакций лиганда **137** с производными цинка или свинца [75].

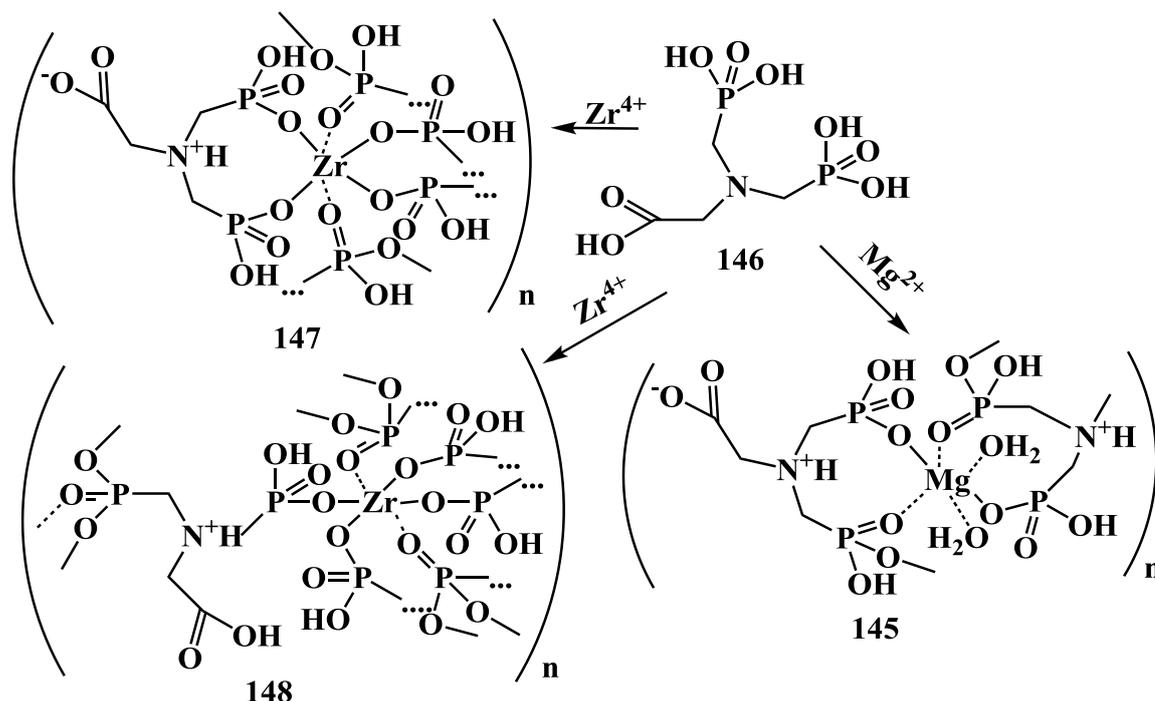


Использование дополнительных бидентантных лигандов позволяет увеличить размерность координационных полимеров. Так, на основе лиганда **140** и соли циркония в присутствии фтороводородной кислоты был получен одномерный координационный полимер (**141**), в котором карбоксилатная группа не принимает участия в комплексообразовании с переходными металлами. Отметим, что для данного полимера была исследована протонная проводимость [61].



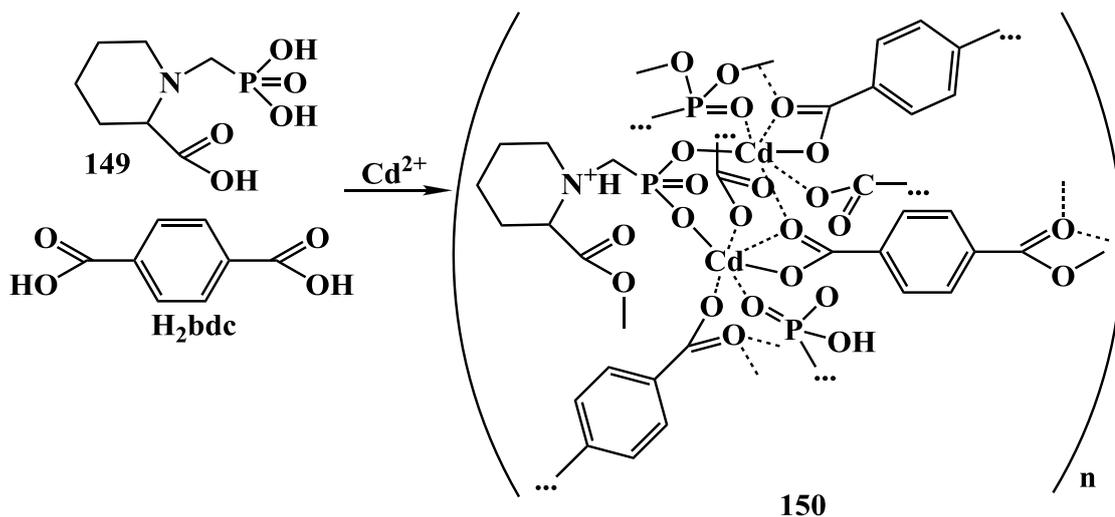
В то же время, хлориды кобальта и никеля вступают во взаимодействие с кислотой **142** в присутствии 4,4'-дипиридила, давая трёхмерные координационные полимеры (**143**, **144**), проявляющие антиферромагнитные свойства [76].

Увеличение дентатности лиганда приводит к увеличению размерности координационного полимера на его основе. Так, образование двумерного координационного полимера (**145**) имеет место в реакции тридентатной кислоты **146** с солями магния [77]. При этом карбоксильные группы депротонируются, но остаются некоординированными.



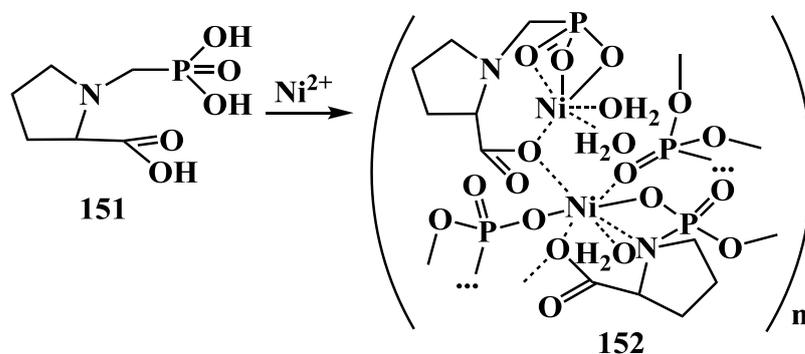
Вместе с тем, при взаимодействии кислоты **146** с производными циркония размерность конечного полимера определяется степенью кислотности среды, а именно количеством добавленной 2.9 М плавиковой кислоты. Так, при добавлении 45 ммоль кислоты образуется преимущественно двумерный координационный полимер, в котором в координации с металлом участвует только одна фосфоновая группа, в то время как при понижении количества HF до 12 ммоль образуется трёхмерный полимер за счет участия в координации с металлом второй фосфоновой группы. Карбоксильная группа не принимает участие в координации с металлом ни в том, ни в другом случае [61].

Отсутствие координации карбоксилатной группы наблюдается и в координационном полимере, полученном в ходе взаимодействия смеси кислот **149** и 1,4-бензолдиил-дикарбоновой кислоты с солями кадмия [78].



Ионы Cd посредством аниона бензолдиил-дикарбоновой кислоты соединяются в димеры, которые затем связываются фосфонатными лигандами в одномерные цепи. Последние анионами бензолдиил-дикарбоновой кислоты связываются в двумерные слои, дополнительно стабилизированные π, π -стэкинговыми взаимодействиями.

Образование двумерного координационного полимера имеет место и в реакции кислоты **151** с производными никеля.



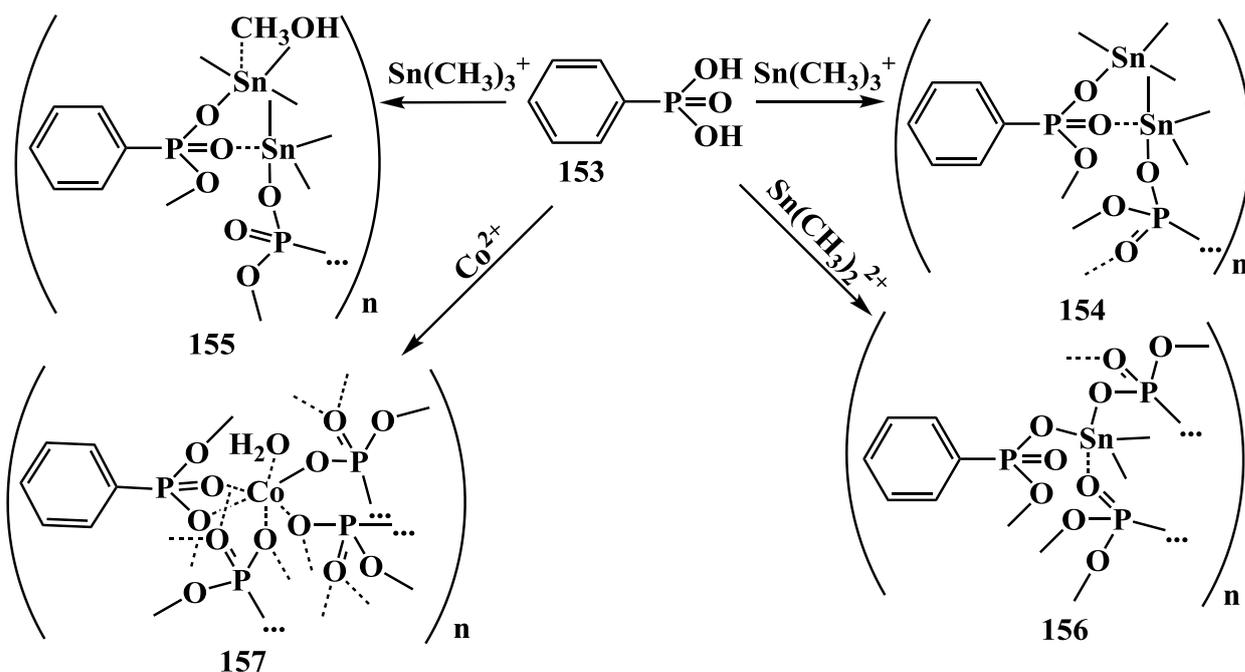
При этом в координации с ионом металла принимает участие как фосфоновая, так и карбоксильная группа, в результате чего дианион кислоты **151** выступает в качестве одновременно хелатного и мостикового лиганда. Отметим, что данный полимер является ферромагнетиком [79].

Таким образом, наличие атома азота в конформационно подвижном спейсере фосфоновых кислот не приводит к существенному изменению координационных мотивов, поскольку атом азота может как координироваться с атомом металла, так и оставаться “свободным” (некоординированным).

1.1.3. Координационные полимеры на основе жёстких ариленфосфоновых кислот

Жёсткие ариленфосфоновые кислоты, в которых атомы фосфора связаны непосредственно с ароматическим спейсером также получили широкое применение для синтеза координационных полимеров, что обусловлено ограничением степени свободы конформационного поведения лиганда и приданием ему определённой конфигурационной жёсткости. В результате образуются, как правило, полимеры с определённым размером пор.

Так, на основе фенилфосфоновой кислоты **153** и хлорида триметилолова было получено два одномерных координационных полимера (**154**, **155**), в которых мостиковые фосфонатные группы связывают ионы олова с различной координационной сферой в зигзагообразные цепи.

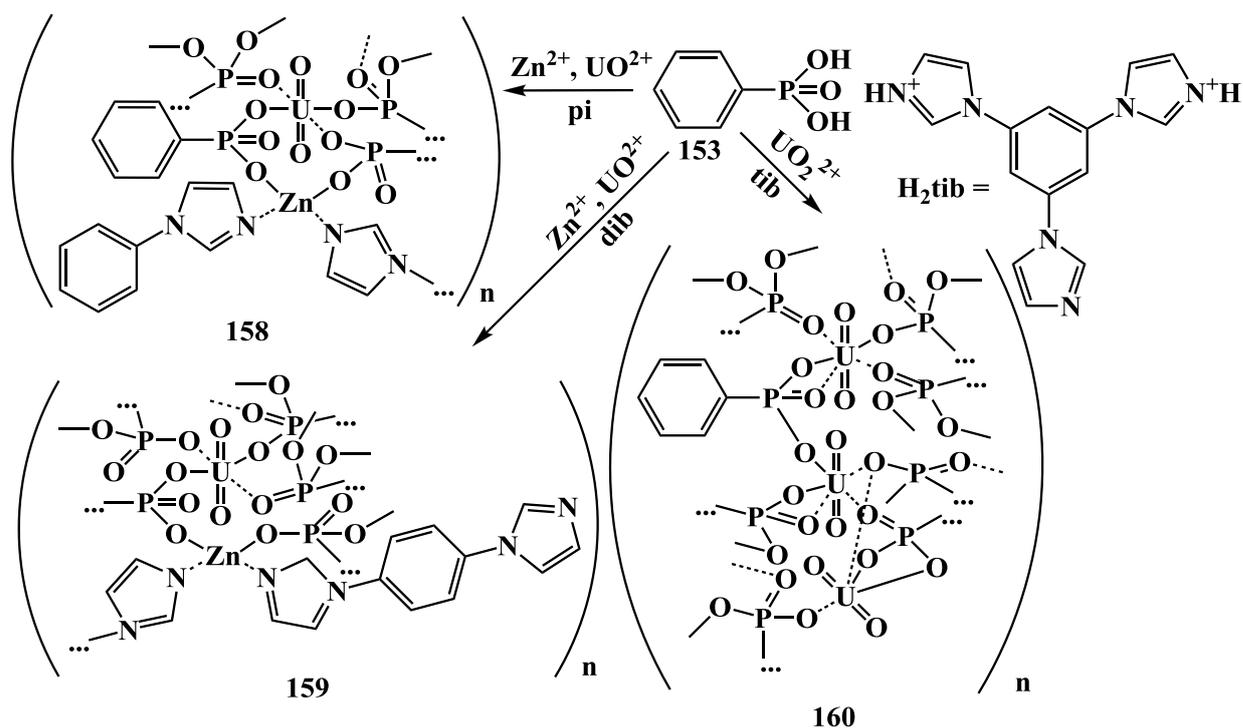


В полимере **155** водородные связи между молекулой координационного метанола и фосфонатными атомами кислорода приводят к образованию двумерной супрамолекулярной структуры.

В тоже время при взаимодействии кислоты **153** с хлоридом диметилолова образуется двумерный координационный полимер (**156**), в котором каждые три лиганда связывают три пятикоординированных атома олова в 12-членные кольца, соединённые с шестью соседними центрами посредством трёх различных лигандов [80]. Образование двумерных координационных полимеров (**157**) имеет место и в

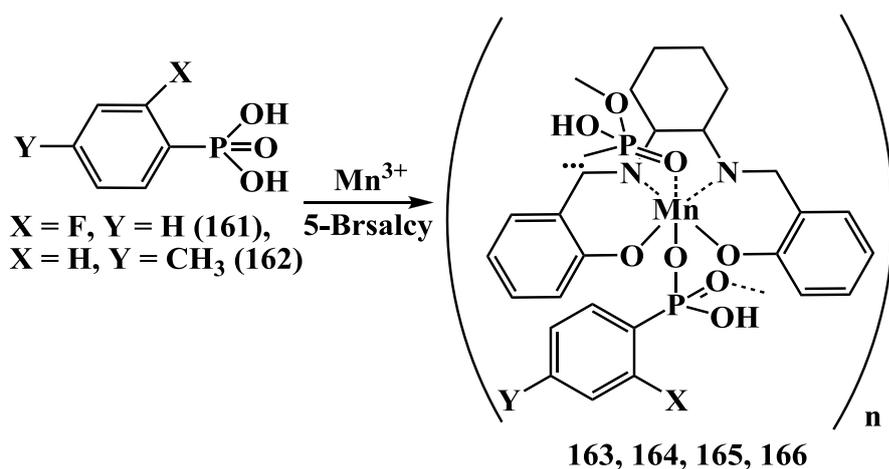
ходе реакций кислоты **153** с хлоридом кобальта в условиях гидротермального синтеза [28].

Использование дополнительного лиганда не всегда приводит к повышению размерности образующегося полимера. Так, на основе кислоты **153** был получен полимер (**158**), в котором все фенилфосфонатные группы координируются с двумя катионами урана и одним катионом цинка, в результате чего образуется цепи. По всей видимости, это обусловлено тем, что в координации с ионом цинка участвует только один атом азота 1-фенилимидазола.



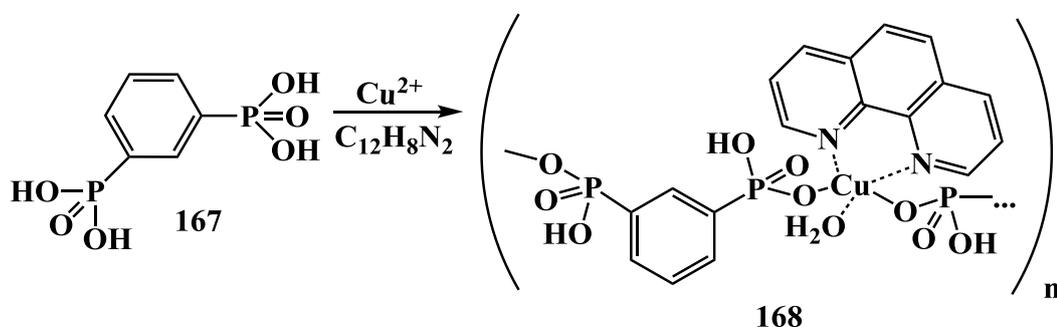
Действительно, использование в качестве дополнительного лиганда 1,4-ди(имидазол-1-ил)бензола привело к образованию двумерного координационного полимера (**159**). Вместе с тем, 1,3,5-три(имидазол-1-ил)бензол, использованный в качестве со-лиганда в аналогичной реакции, не координируется с ионом металла и выступает только в качестве акцептора протонов. В результате был получен двумерный слоистый координационный полимер (**160**), в котором присутствуют катионы с различными типами координации [81].

Замещённые фенилфосфоновые кислоты демонстрируют схожие комплексообразующие свойства. Так, в ходе реакций о-фторфенилфосфоновой кислоты (**161**) или п-толилфосфоновой кислоты (**162**) с комплексом марганца (III) с основанием Шиффа, был синтезирован ряд энантиочистых координационных полимеров (**163-166**).



Соединения **163-166** представляют собой изоструктурные цепи, состоящие из ионов $\text{Mn}((\text{R,R})\text{-5-Brsalcy})^+$ или $\text{Mn}((\text{S,S})\text{-5-Brsalcy})^+$, связанных мостиками O-P-O лиганда. Следует отметить, что соединения **163** и **165** являются антиферромагнетиками [82].

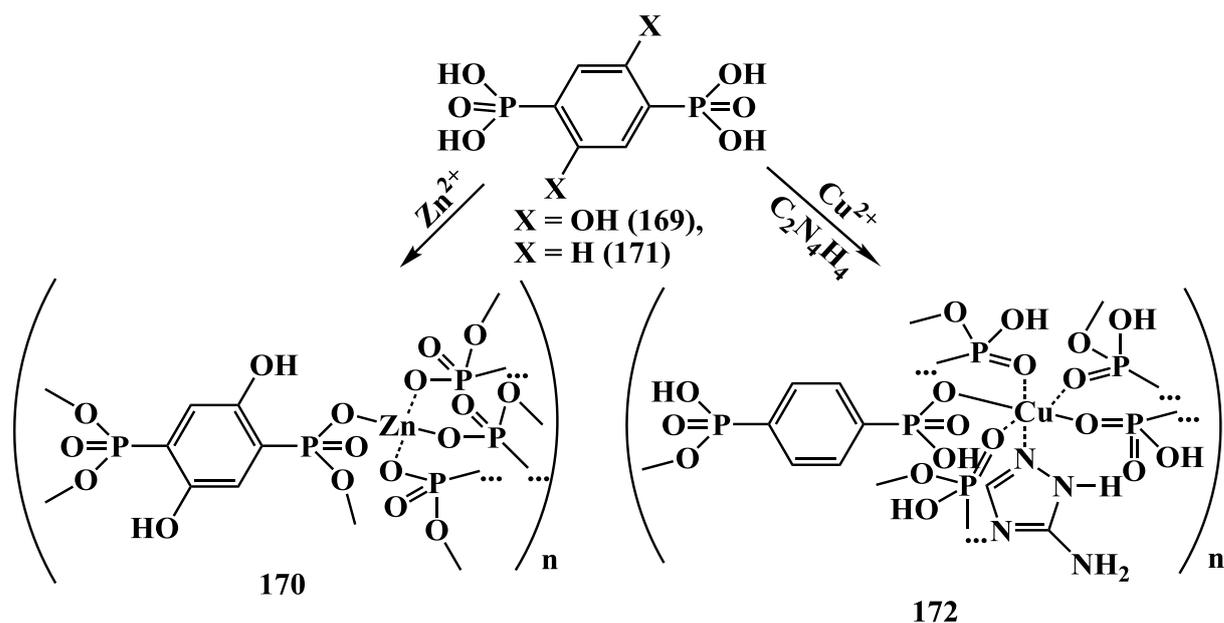
Введение дополнительной фосфоновой группы не приводит к повышению размерности координационного полимера. Так, на основе 1,3-бензолдиил-дифосфоновой кислоты **167** был получен одномерный координационный полимер (**168**), состоящий из пятикоординированных ионов меди (II), соединённых фосфонатными лигандами [83].



По всей видимости, образование одномерного координационного полимера может быть обусловлено участием в координации с металлом только одного атома кислорода фосфоновой группы.

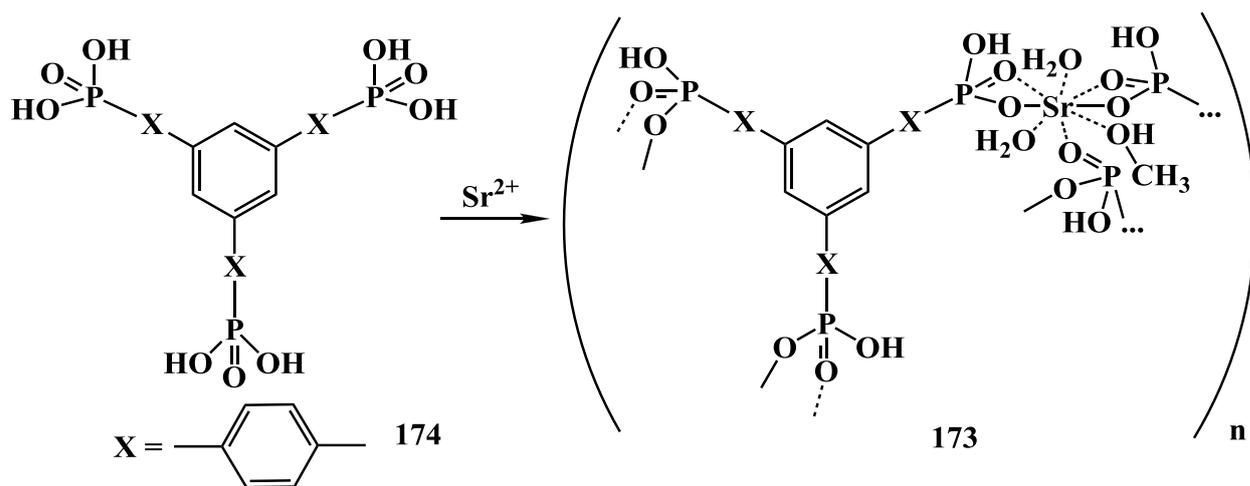
Вместе с тем, повышение температуры процесса комплексобразования позволяет синтезировать координационные полимеры более высокой размерности. Так, на основе 1,4-(2,5-гидроксибензол)диил-дифосфоновой кислоты (**169**) был получен трёхмерный координационный полимер (**170**), обладающий пористой структурой. Площадь поверхности пор соединения **170** составляет $209 \text{ м}^2/\text{г}$, но его

поры заполнены молекулами ДМФА, удерживаемыми при помощи водородных связей [84].



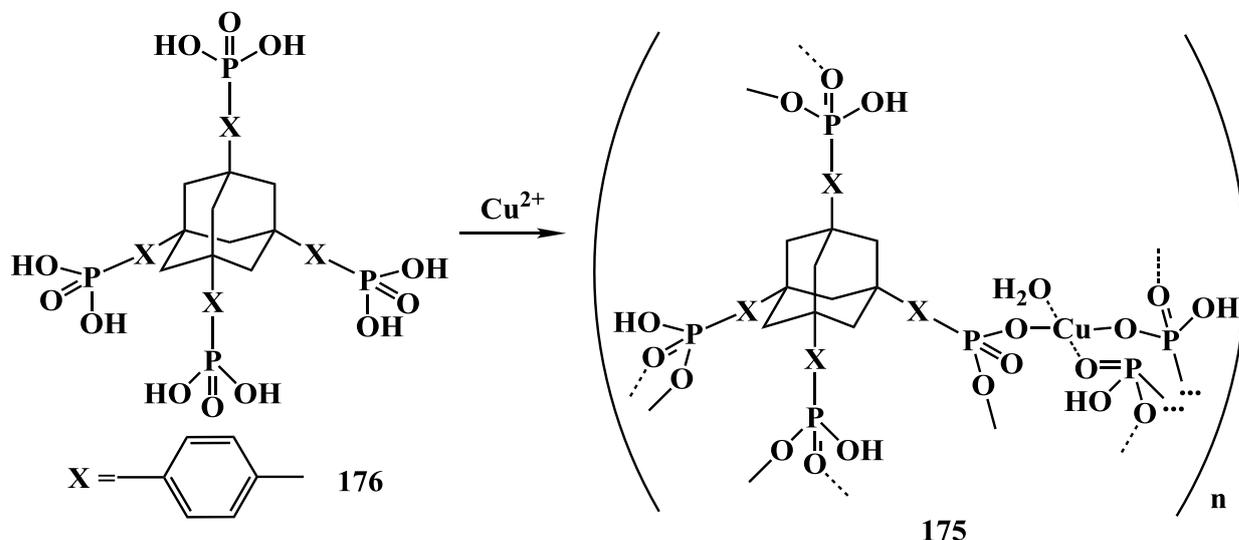
Использование в качестве дополнительного лиганда 3-амино-1,2,4-триазола в ходе реакции 1,4-бензолдиил-дифосфоновой кислоты **171** и солей меди привело к образованию трёхмерного координационного полимера (**172**), также обладающего пористым строением. Поры соединения **172** имеют размер 4.1 x 8.9 Å (рассчитано по Ван-дер-ваальсовым радиусам), а сорбция азота достигает 0,5 ммоль/г [85].

Образование трёхмерного координационного полимера (**173**) наблюдалось и в ходе реакций тридентатной кислоты **174** с соединениями стронция.

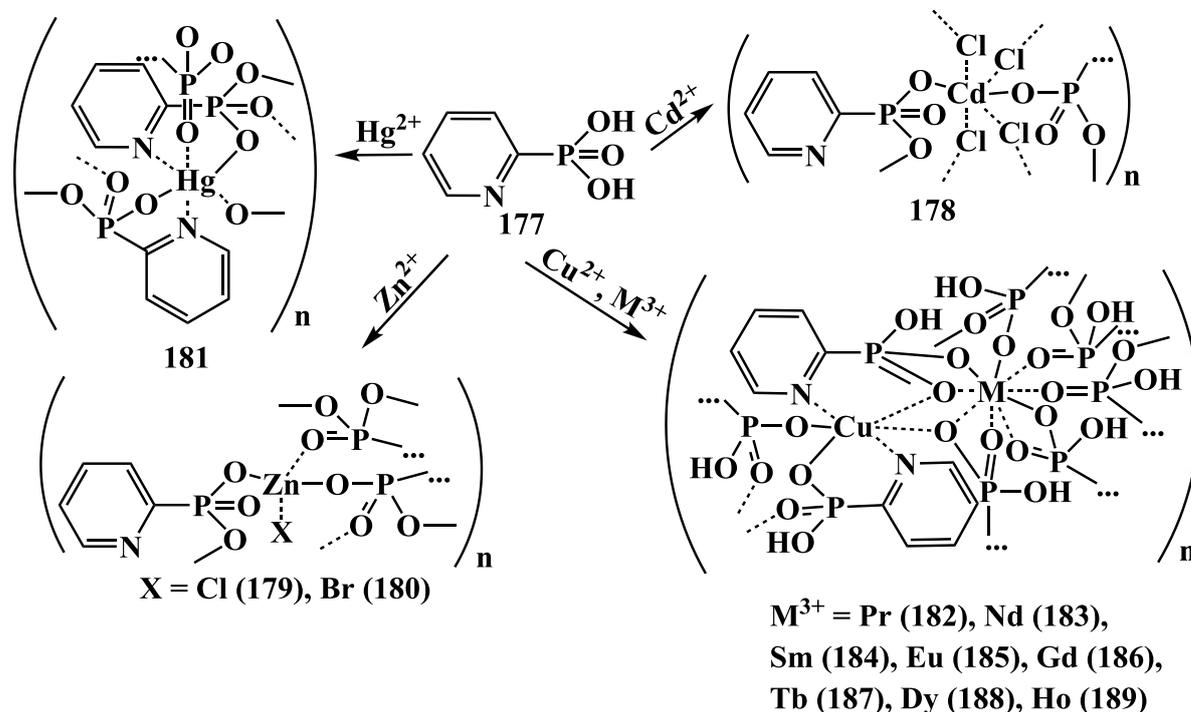


Полученный полимер **173** обладает умеренной площадью поверхности пор равной 146 м²/г [86].

Вместе с тем, площадь поверхности трёхмерного координационного полимера (175), полученного в ходе реакций кислоты 176 с солями меди, составляет всего 19,8 м²/г.



Авторы полагают, что малая площадь поверхности обусловлена эффектом плотной упаковки с одной стороны и наличием прочно связанных молекул воды и метанола с другой [87].

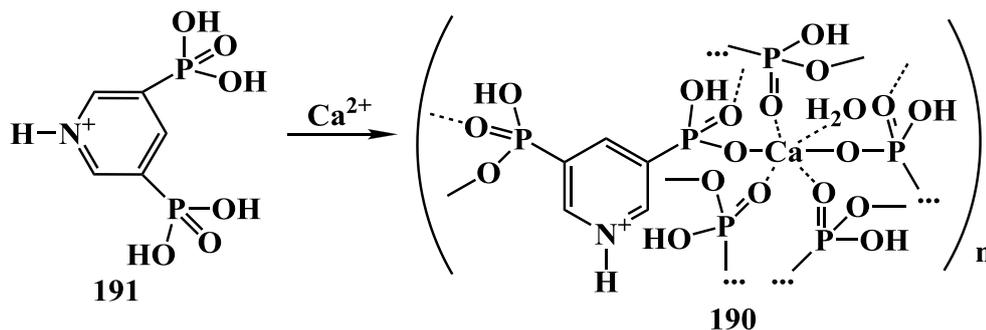


Более сложно протекает комплексообразование с участием гетероциклических фосфиновых кислот – гетероатом может как координироваться с металлическим центром, так и оставаться свободным. Так, на основе 2-пиридилфосфиновой кислоты 177 были получены разнообразные

координационные полимеры всех размерностей. В частности, в одномерном (**178**) и в двумерных (**179**, **180**) координационных полимерах соседние ионы металлов связываются μ_2 -кислородами фосфорильных групп, а гетероатом остаётся свободным, хотя в схожем соединении (**181**) атомы азота координируются с ионами ртути [88].

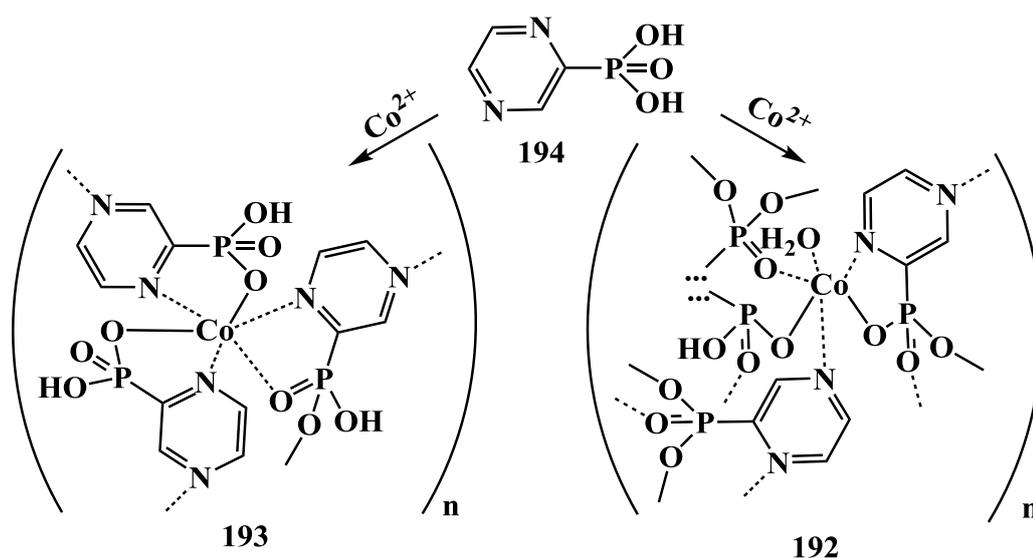
С участием атома азота пиридинового фрагмента протекает образование трёхмерных гетерометаллических полимеров состава $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{NPO}_3\text{H})_6]$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$ (**182**), Nd (**183**), Sm (**184**), Eu (**185**), Gd (**186**), Tb (**187**), Dy (**188**), Ho (**189**)) в реакциях соответствующих смесей солей металлов с соединением **177**. В каждом полимере атомы лантаноидов девятикоординированы, а ионы меди шестикоординированы. Отметим, что координационные полимеры **184-189** проявляют антиферромагнитные свойства [89].

В то же время, трёхмерный координационный полимер (**190**) образуется в ходе реакции протонированной формы кислоты **189**.

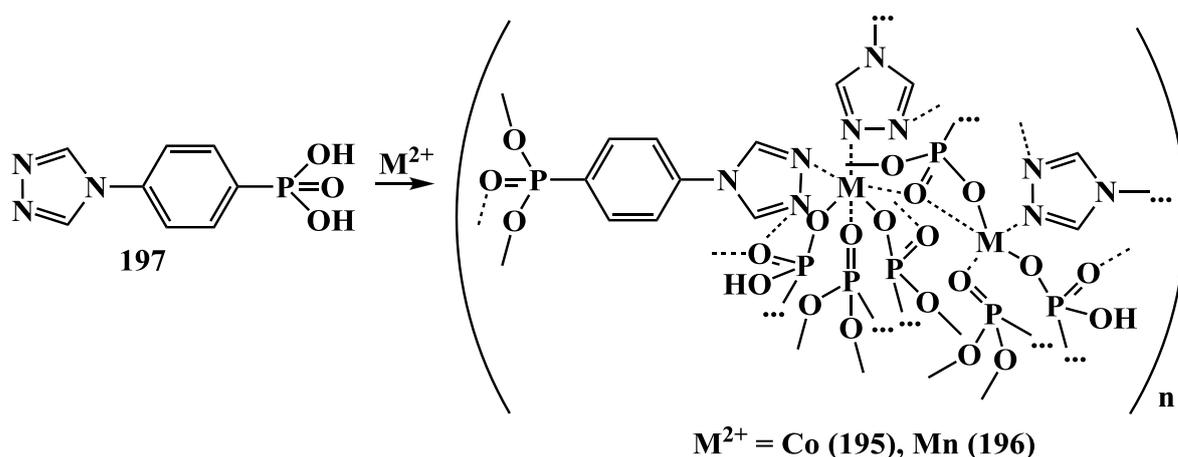


При этом для образования трёхмерного координационного полимера используются обе фосфонатные группы [90].

Использование фосфоновых кислот, содержащих два гетероатома в ароматическом кольце приводит к образованию координационных полимеров, в которых оба гетероатома координируются с ионами металла. Так, на основе 2-пиперазинфосфоновой кислоты получен координационный полимер (**192**), состоящий из октаэдров кобальта связанных друг с другом O-P-O мостиками в димеры, которые соединяются пиперазиновыми группами лиганда в одномерные двойные цепочки. При этом в координационной сфере кобальта присутствует молекула воды, удаление которой приводит к образованию трёхмерного полимера (**193**) [91].

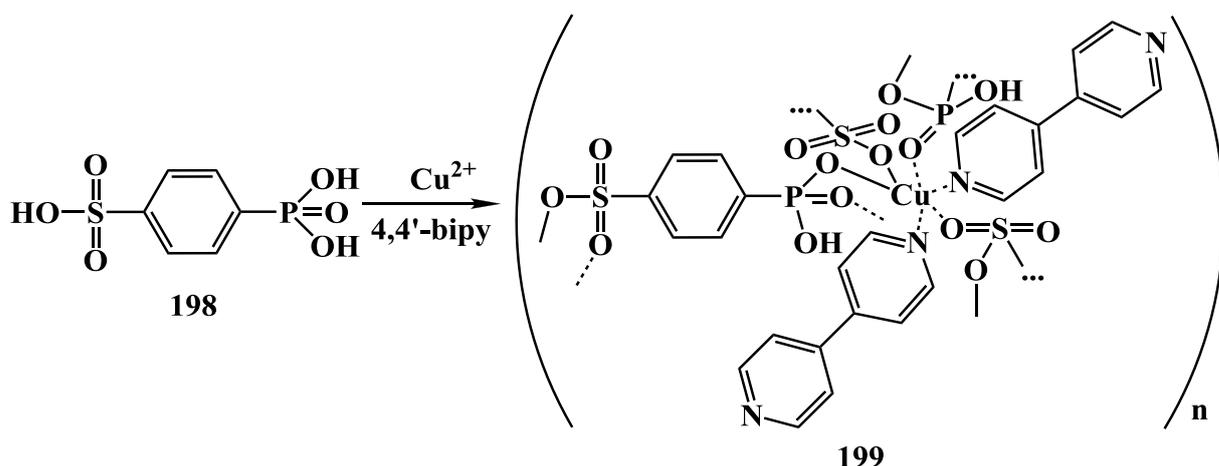


Дальнейшее увеличение числа гетероатомов в ароматическом фрагменте фосфоновой кислоты приводит к образованию двумерных изоструктурных координационных полимеров.

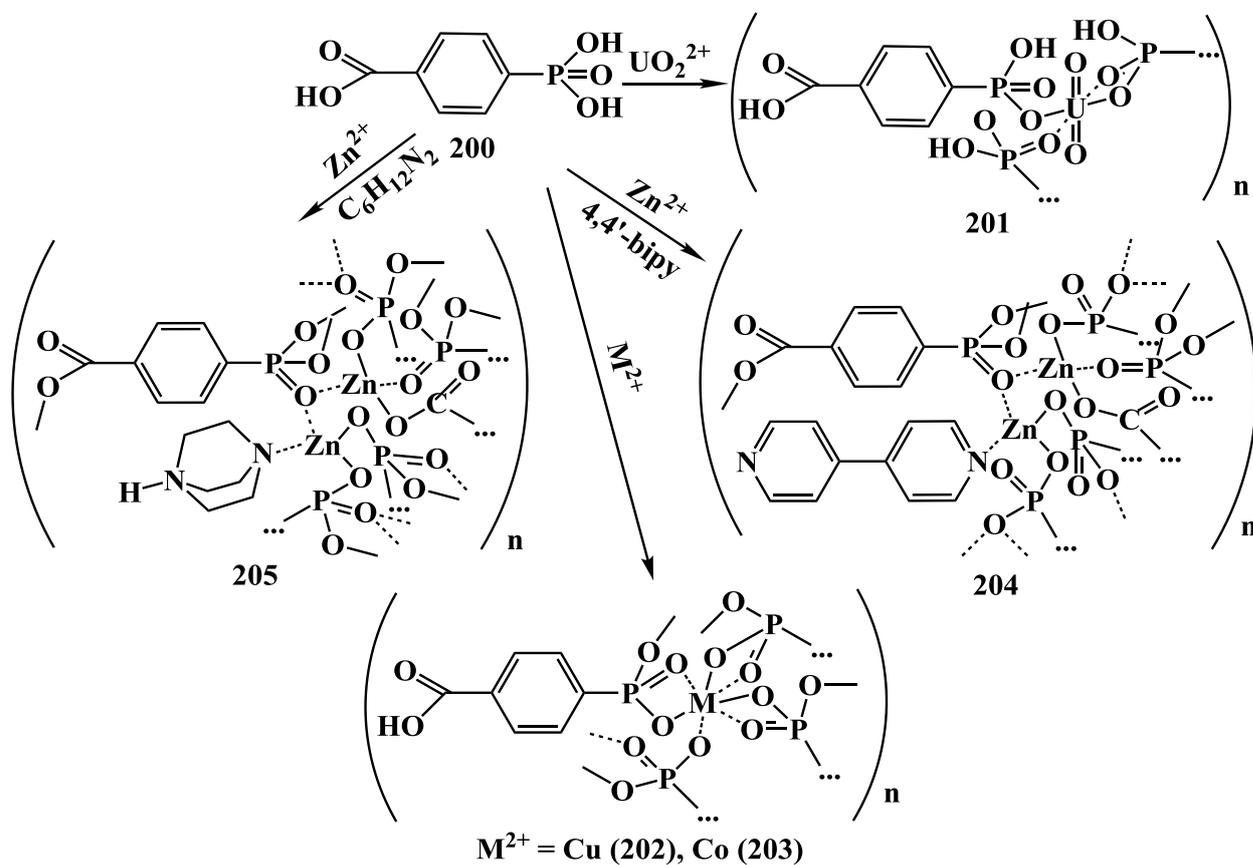


В полимерах **195**, **196** присутствует как пяти- так и шестикоординированные ионы металлов, которые соединяются атомами кислорода фосфонатной группы. Лиганд также демонстрирует разный тип связывания, выступая в одном случае в качестве бидентатного лиганда вследствие участия в координации только двух атомов кислорода фосфонатных групп, а в другом случае как пентадентатный лиганд, связываясь тремя атомами кислорода и двумя атомами азота. Координационные полимеры **195** и **196** являются антиферромагнетиками [92].

Более сложно протекают реакции комплексообразования с участием сульфони- и карбоксифосфоновых ароматических кислот. Так, в результате продолжительного нагревания смеси фосфосульфоновой кислоты **198** и 4,4'-дипиридинового комплекса меди был получен трёхмерный координационный полимер (**199**).



В полимере CuN_2O_4 октаэдры соединяются как сульфатными, так и фосфонатными группами в одномерные цепи. Последние сшиваются молекулами 4,4'-дипиридила в трёхмерную структуру [93].

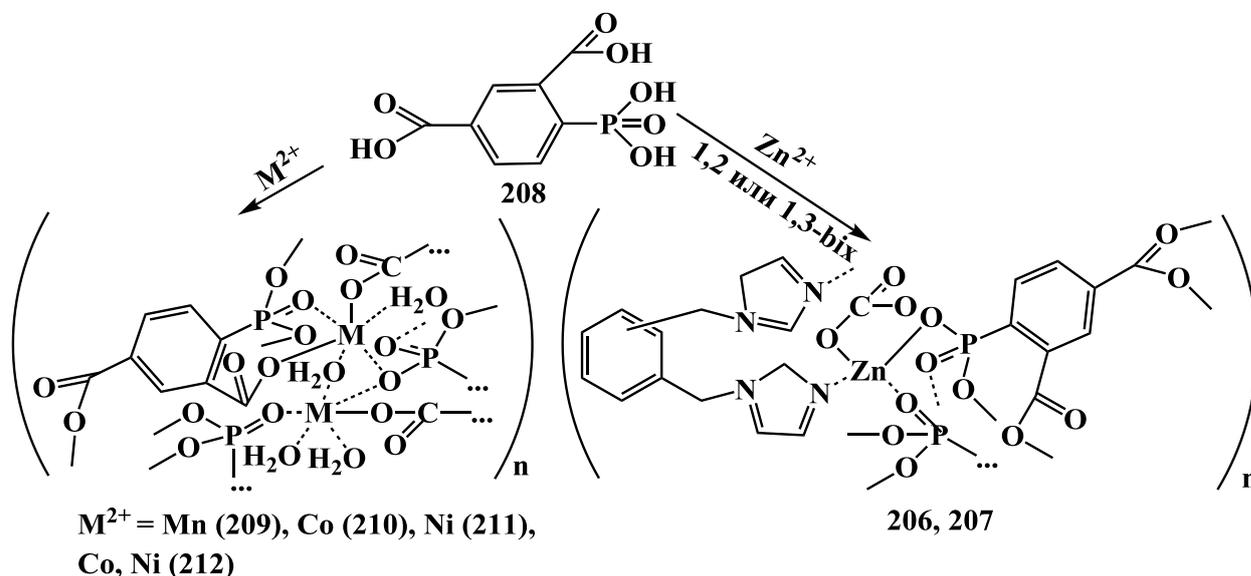


Большое разнообразие различных координационных мотивов демонстрирует 1,4-карбокисбензолфосфоновая кислота **200**. Так, в одномерном координационном полимере (**201**) равно как и в двумерных (**202**, **203**) катионы металлов координируются только с фосфоновыми группами лиганда [94, 95]. Отметим, что координационный полимер **201** проявляет люминесцентные свойства, полимер **200** – антиферромагнитные, а полимер **203** – ферромагнитные свойства.

В то же время, в случае двумерных координационных полимеров на основе свинца, полученных в условиях гидротермального синтеза с участием солей свинца и кислоты **200**, молекула лиганда выступает как в качестве бидентатного лиганда, связываясь посредством только фосфоновой группы, так и тетрадентатного лиганда, координируясь с ионом металла атомами кислорода карбоксильной и фосфоновой групп [96].

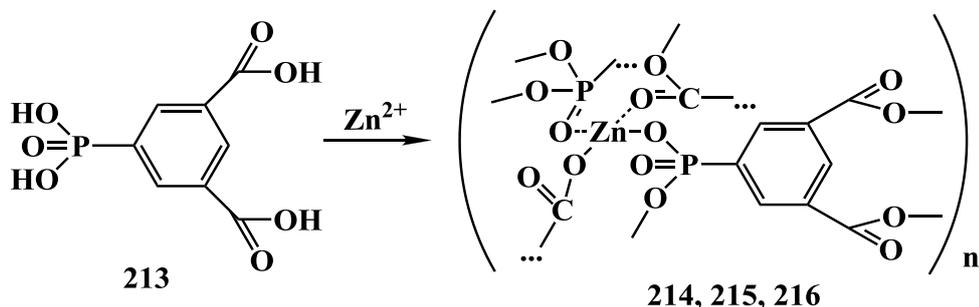
В схожих условиях были синтезированы и трёхмерные координационные полимеры (**204**, **205**), ионы цинка в которых имеют как тетраэдрическое, так и октаэдрическое координационное окружение [97], а в качестве вспомогательного лиганда выступает 4,4'-дипиридил или 1,4-дiazобикло[2.2.2]октан (dabco) соответственно.

Увеличение числа карбоксильных групп в фенилфосфоновой кислоте приводит к увеличению размерности полимеров. Так, два двумерных координационных полимера (**206**, **207**), образующиеся в ходе реакции 4-фосфоно-изофталевой кислоты (**208**) и солей цинка в присутствии 1,2- или 1,3-бис(имидазол-1-илметил)бензола, состоят из слоёв, в которых неорганические тетраэдрные участки $Zn_4P_2O_6$ связаны карбоксилатными лигандами [98].



На основе кислоты **208** были получены и несколько трёхмерных координационных полимеров (**209-212**). Октаэдры соответствующего металла образуют $\{M_2O_2\}$ димеры, которые соединяются в одномерную цепь O-P-O фрагментами лиганда. Одномерные цепи в свою очередь связываются друг с другом фосфонатными группами в слои, которые сшиваются между собой

карбоксильными группами с образованием трёхмерной структуры. Отметим, что координационные полимеры **209**, **210** и **212** проявляют антиферромагнитные свойства, а полимер **211** – ферромагнитные [99].



Использование более симметричной 5-фосфо-изофталевой кислоты **213** в качестве лиганда приводит к образованию исключительно трёхмерных координационных полимеров. Так, в соединениях (**214-216**) “структура-хозяин” образована кластерами состава $[Zn_3(PO_3)_2(COO)_4]$ или (Zn_3 -SBU) с шестью центрами координации. Участие в координации как фосфоновой, так и карбоновых групп лиганда приводит к образованию трёхмерного координационного полимера.

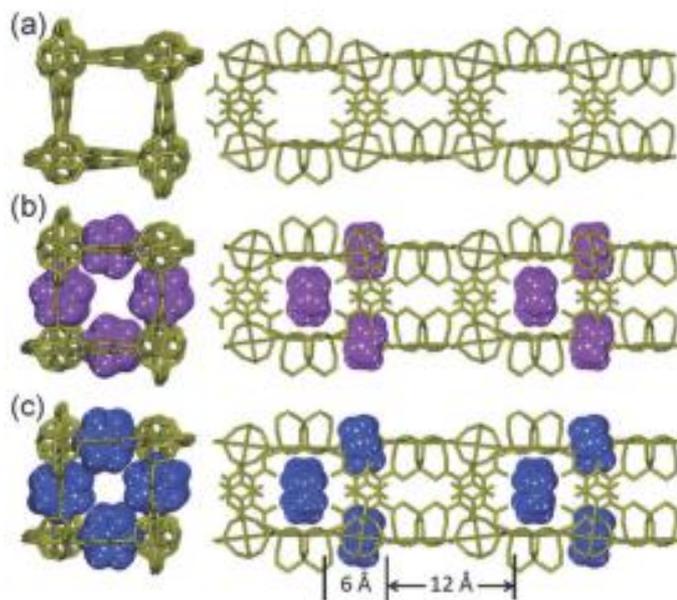
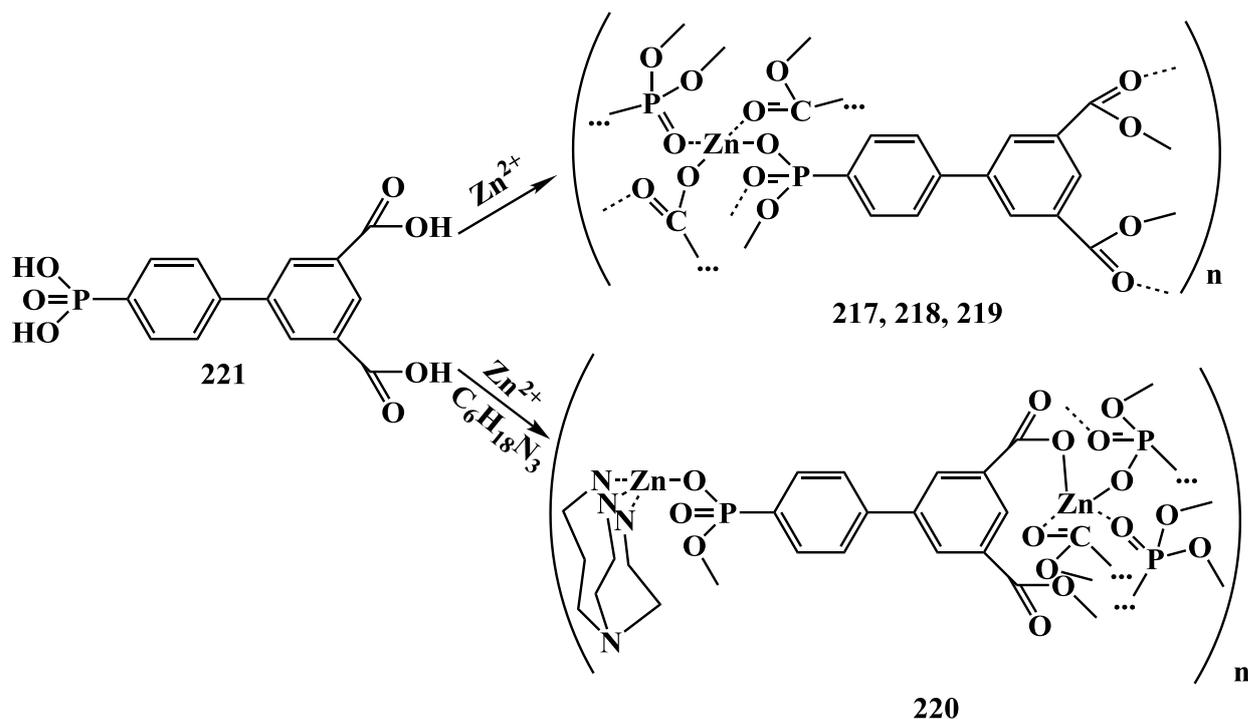


Рисунок 4. 3D структура КП **214** (a), **215** (b), **216** (c) (Зелёным цветом отмечена структура полимера, фиолетовым – дополнительный лиганд НРҮR, синим – НРІР) [6]

В структуре имеется два типа каналов с размером $6 \times 6 \text{ \AA}$ вдоль оси c и $6 \times 4 \text{ \AA}$ вдоль осей a и b (Рисунок 4). Необходимо отметить существенную разницу в сорбции углекислого газа координационными полимерами **214-216**. Так,

координационный полимер **214** сорбирует 0,26 ммоль/г, полимер **215** – 0,71 ммоль/г, а полимер **216** – 49,6 ммоль/г углекислого газа, а селективность процессов сорбции CO_2 по сравнению с азотом составляет для соединения **214** 9:1, для соединения **215** – 27:1, а для соединения **216** – 94:1 [6].

Схожие трёхмерные координационные полимеры (**217-220**) были получены на основе кислоты **221**.



Как показано на рисунке 5 данные полимеры можно рассматривать как конструкции, образованные простыми начальными единицами Zn_2P_2 в виде 4-членных колец. В полимерах **217-219** соседние кольца связаны друг с другом посредством тетраэдров ZnO_4 , в результате чего образуются одномерные неорганические цепи, которые соединяются друг с другом органическими лигандами, обеспечивающими рост полимера в двух направлениях, таким образом, что в итоге образуются трёхмерные структуры. Молекулы протонированных аминов во всех структурах локализуются в каналах. В полимере **220** связывание происходит по-другому вследствие сильной координирующей способности трис(2-аминоэтиламина), который обеспечивает терминальные связи между 4-членными кольцами – рост структуры во всех трёх направлениях обеспечивается только органической частью [9].

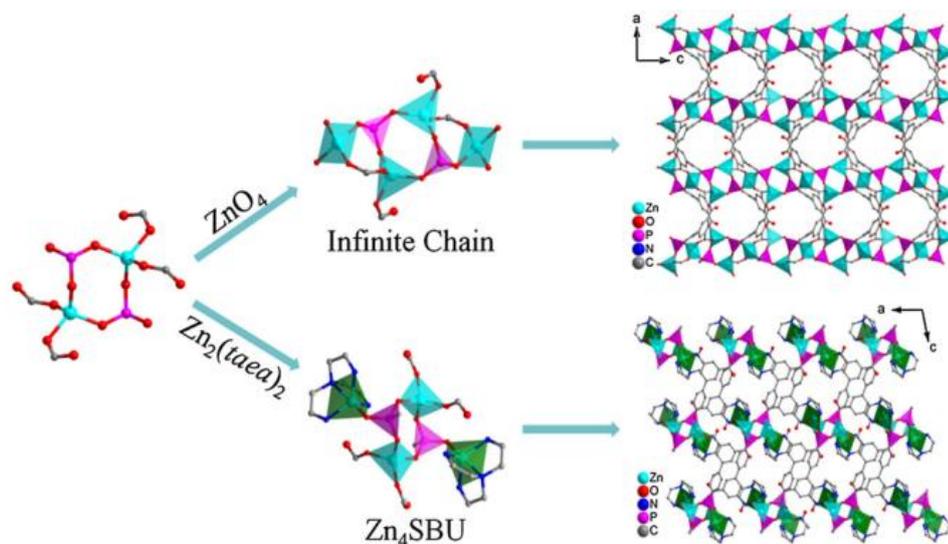
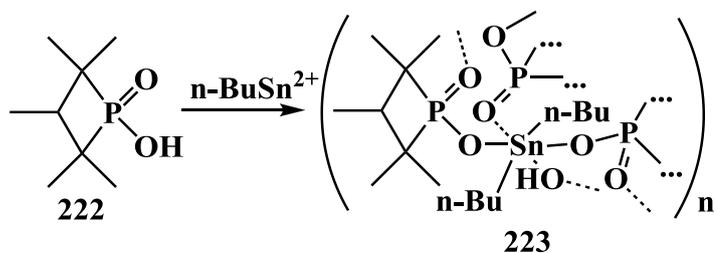


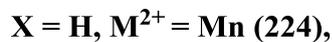
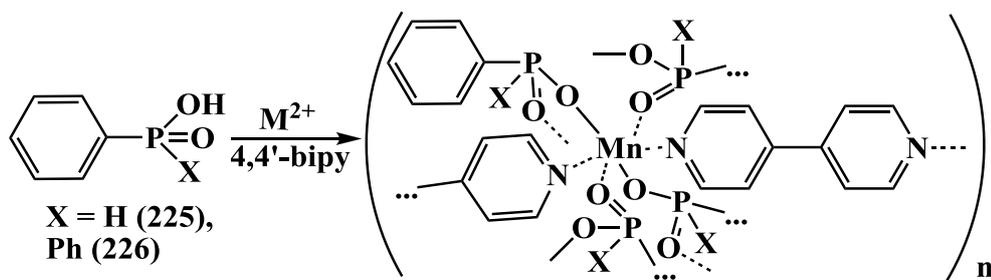
Рисунок 5. Структурные ячейки и упаковка КП 217 – 220 [9].

1.2. Координационные полимеры на основе фосфиновых кислот

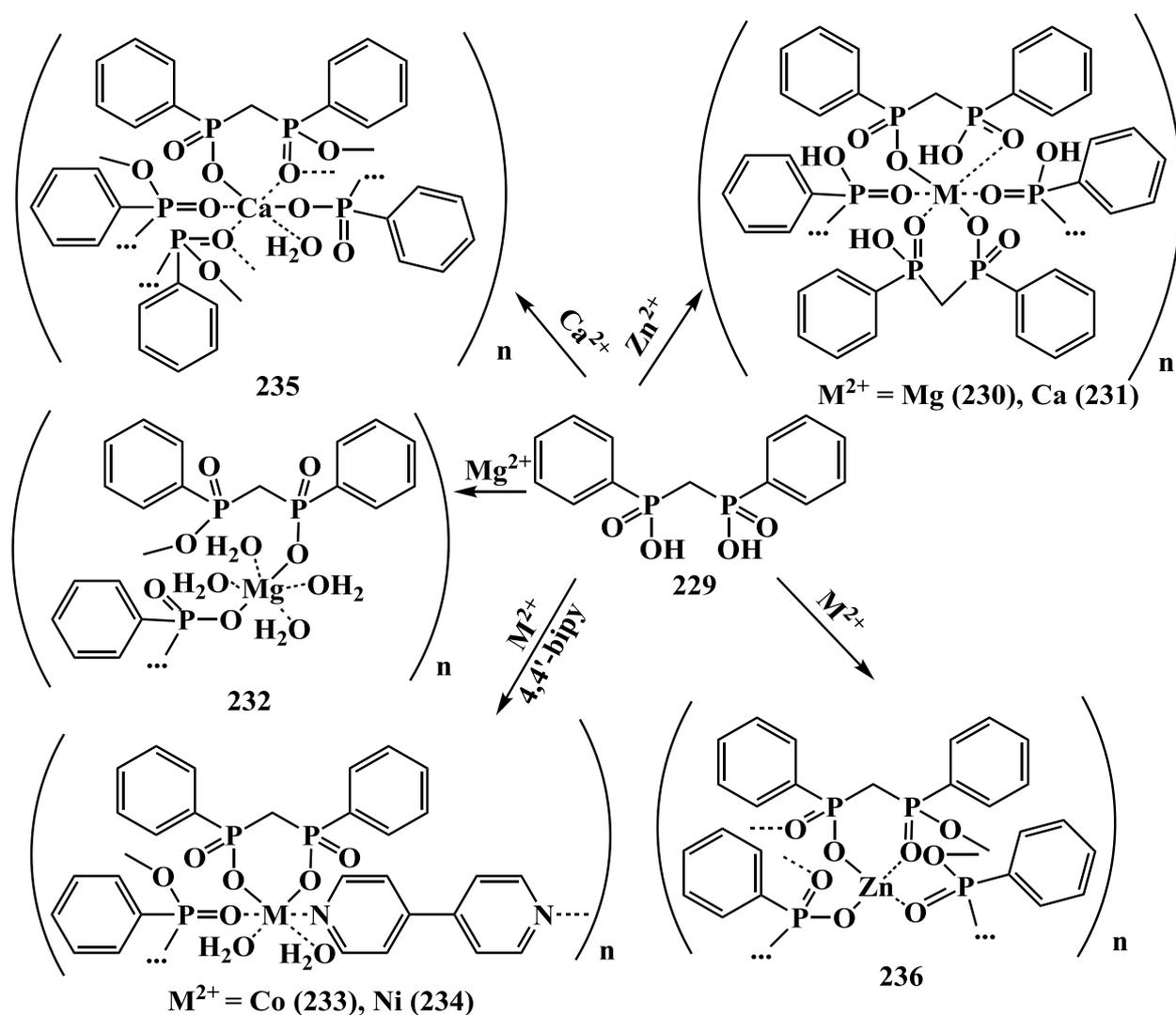
Применение фосфиновых кислот для конструирования координационных полимеров изучено значительно меньше. Так, на основе фосфиновой кислоты **222** и $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ был получен одномерный координационный полимер (**223**), в котором кислотные лиганды связывают октаэдры олова в двойные одномерные полимерные цепи [100].



Использование дополнительного лиганда в реакциях фосфиновых кислот с солями металлов позволяет увеличить размерность образующихся координационных полимеров, что было продемонстрировано на примере синтеза двумерного координационного полимера (**224**) в ходе реакций фенилфосфиновой кислоты с солями марганца в присутствии 4,4'-дипиридила [101].



Замена фосфинатного протона водорода на фенильную группу также не меняет типа координации. Так, два координационных полимера $\text{M}(\text{Ph}_2\text{PO}_2)$ ($\text{M} = \text{Co}$ (227), Mn (228)) подобны предыдущему одномерному полимеру [102].

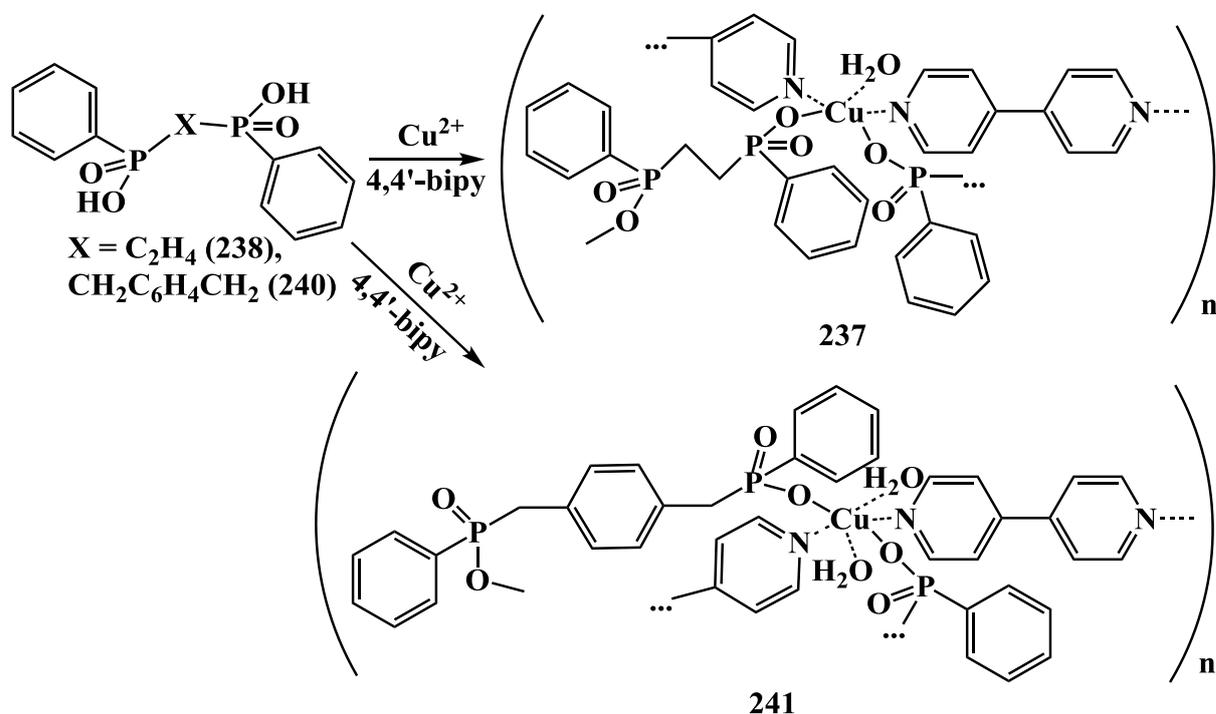


Из ряда дифосфиновых кислот наибольшее распространение получила метандиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (229), для которой было синтезировано множество одномерных и двумерных координационных полимеров. Интерес к

данной кислоте предопределяется в первую очередь её возможностью выступать в качестве хелатного лиганда.

Так, в большинстве одномерных координационных полимеров (**230-232**) дианион кислоты **229** выступает одновременно в роли хелатного и мостикового лиганда, обуславливая формирование цепи [103, 104, 105]. Применение дополнительного лиганда – 4,4'-дипиридила – приводит также только к одномерным полимерам (**233, 234**), в которых имеет место чередование дифосфинового и дипиридилного лиганда в полимерной цепи [106]. В случае реакций **229** с производными цинка и кальция наблюдается образование двумерных координационных полимеров (**235**) [103] и (**236**) [107].

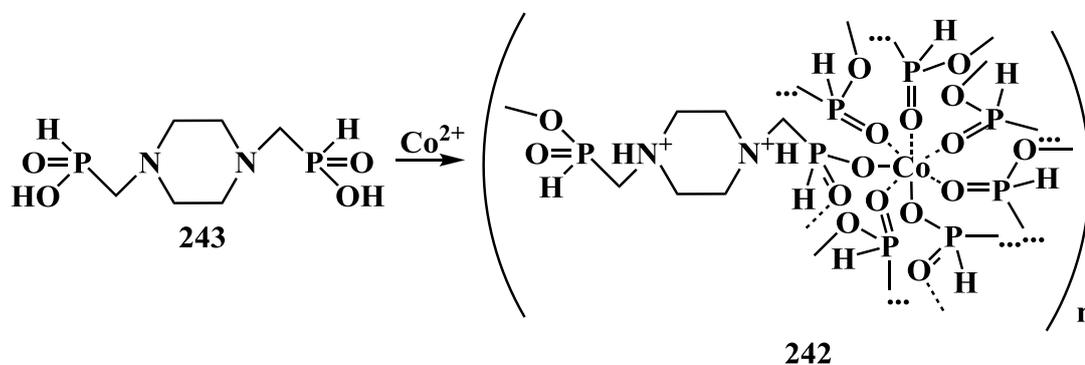
Увеличение алкильного спейсера между атомами фосфора приводит к существенному изменению в строении координационных полимеров – дифосфиновый лиганд выступает только в роли мостикового лиганда. Так, в координационном полимере (**237**), полученном методом диффузии, атомы меди (II) пятикоординированны и связываются дифосфиновыми лигандами в цепи, которые сшиваются молекулами 4,4'-дипиридила в трёхмерную структуру.



При нагревании до 80-90°C полимер **237** переходит в **239**, в котором ионы меди (II) также пятикоординированы, но цепи сшиваются молекулами 4,4'-дипиридила только в одном направлении, в результате чего образуется двумерная

структура. Следует отметить, что координационный полимер **237** сорбирует метанол в количестве 4.5 моль спирта на 1 моль полимера [108].

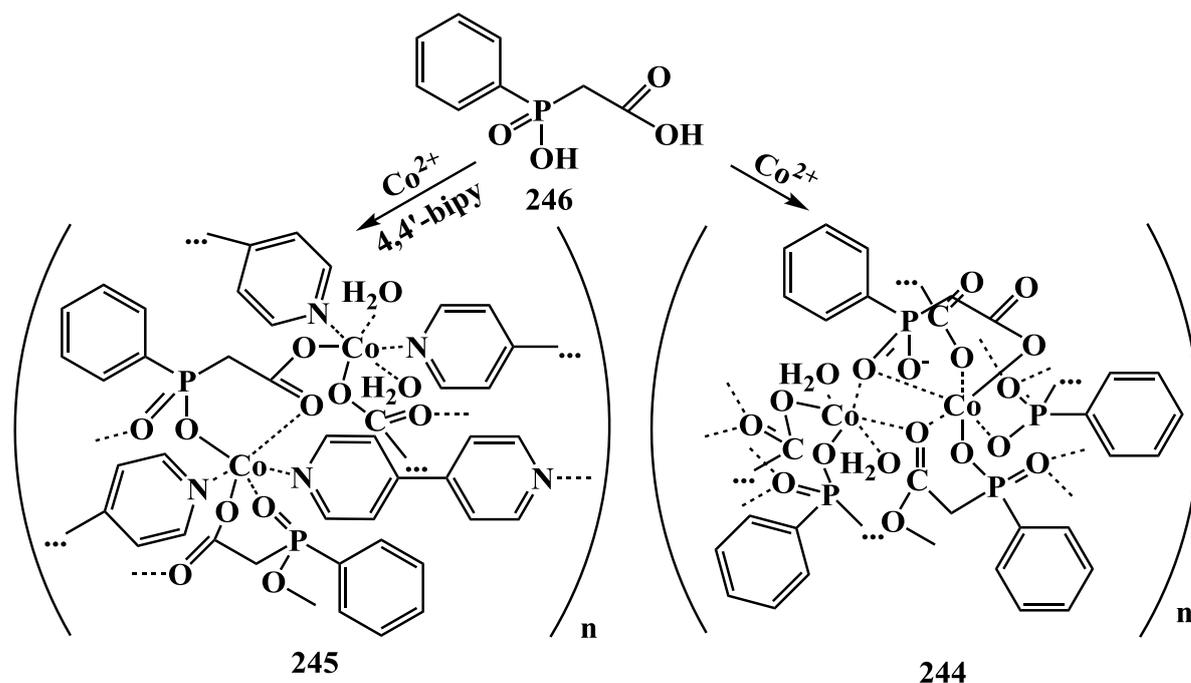
Увеличение количества метиленовых групп в спейсере дифосфиновых кислот не приводит к существенным изменениям в структуре координационных полимеров на их основе – при комнатной температуре в ходе взаимодействия кислоты (**240**) с солями меди (II) в присутствии 4,4'-дипиридила образуется двумерный координационный полимер (**241**), нагревание которого до 120°C приводит к замещению молекулы воды в координационной сфере меди на атом кислорода фосфинатной группы, в результате чего полимер приобретает трёхмерную структуру [109].



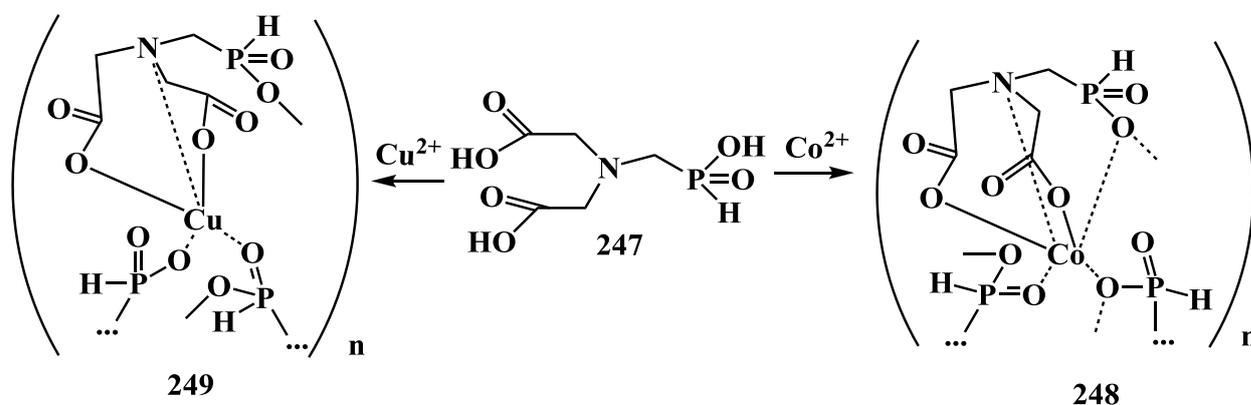
Включение гетероатомов в алкильный спейсер также не оказывает существенного влияния на размерность образующихся координационных полимеров, что было наглядно продемонстрировано на примере образования трёхмерного координационного полимера (**242**) в ходе реакции кислоты **243** с перхлоратом кобальта [110].

При использовании карбоксифосфиновых кислот в качестве лигандов, в координации с ионом металла принимает участие как фосфинатная, так и карбоксилатная группа. Например, в одномерном координационном полимере (**244**), полученном методом сольвотермического синтеза, дианион кислоты выступает в роли как хелатного, так и мостикового лиганда [111].

Использование дополнительного лиганда (4,4'-дипиридила) позволило синтезировать двумерный координационный полимер (**245**), проявляющий антиферромагнитные свойства [112].

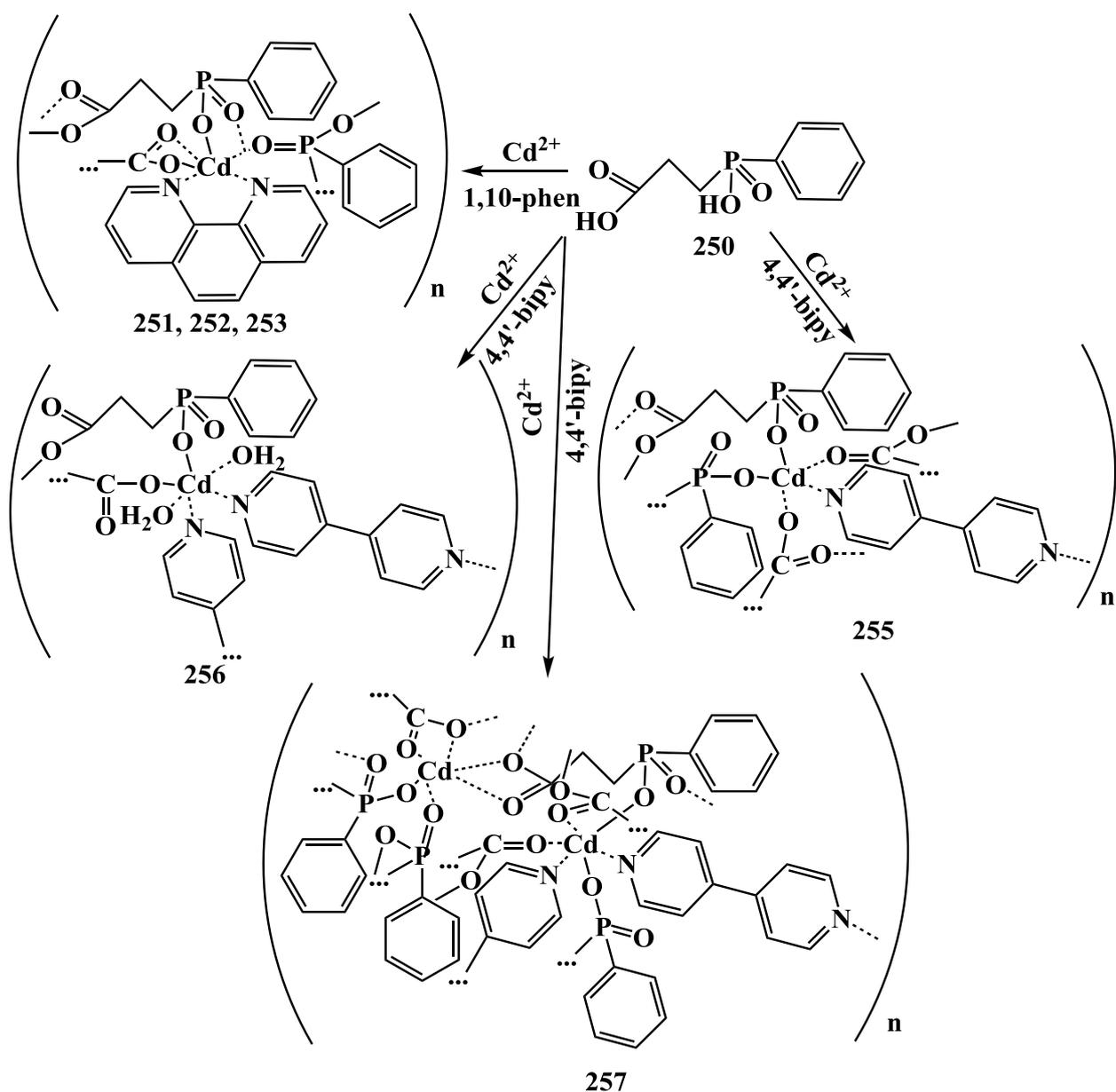


Хелатный эффект фосфинокарбоновых кислот предопределяет образование низкоразмерных координационных полимеров и в случае кислоты **247**. Так, двумерные координационные полимеры (**248**, **249**) были получены на основе кислоты **247** методом диффузии.



При этом в первом случае в качестве хелатных групп выступают фосфинатная и карбоксилатная группа, в то время как во втором – две карбоксилатных. Отметим, что координационный полимер **248** проявляет ферромагнитные свойства, а полимер **249** – антиферромагнитные [113].

Увеличение количества метиленовых групп спейсера в фосфинокарбоновых кислотах выражается в изменении типа их связывания с металлом – преобладающим становится мостиковый тип координации, обеспечивающий рост полимерной цепи. Так, на основе кислоты **250** и солей кадмия был синтезирован ряд координационных полимеров разной размерности.



В присутствии хелатного лиганда – 1,10-фенатролина – образующиеся полимеры (**251-253**) представляют собой одномерные цепи. Подобное строение имеет и координационный полимер (**254**), полученный на основе солей марганца и кислоты **250** [114]. Повышение температуры реакции и замена фенатролина на 4,4'-дипиридил приводит к образованию двумерных (**255**) или трёхмерных (**256, 257**) координационных полимеров, проявляющих люминесцентные свойства [115].

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать заключение, что в настоящее время отсутствует единая методология по получению координационных полимеров заданной размерности – на строение конечного продукта реакции комплексообразования кислот фосфора с соединениями

щелочноземельных, переходных или редкоземельных металлов оказывает влияние слишком много факторов, как то: координационное число катионов металлов, условия проведения процесса (в частности, температура), присутствие дополнительных лигандов, а также строение и конформация кислот фосфора.

Следует отметить и тот факт, что в то время как фосфоновые кислоты получили широкое распространение для синтеза координационных полимеров, фосфиновые кислоты в этом аспекте изучены значительно меньше, хотя варьирование заместителей у атома фосфора позволяет «настраивать» комплексообразующие свойства фосфиновых кислот, определяя тем самым структуру и свойства координационных полимеров на их основе.

**Глава 2. Синтез, структура и свойства координационных полимеров на основе арендиил-бисфосфиновых кислот
(обсуждение результатов)**

Арендиил-бисфосфиновые кислоты представляют значительный интерес как элементоорганические блоки для конструирования координационных полимеров, поскольку включение в координацию с атомом металла одного или обоих кислородов фосфорильной группы в протонированном или депротонированном состоянии приводит к образованию значительного количества координационных мотивов, обеспечивающих разнообразие супрамолекулярных систем на их основе. Следует отметить и возможность свободного вращения фосфорильных групп арендиил-бисфосфиновых кислот относительно связи фосфор-углерод, вследствие чего, в отличие от арендиил-дикарбоновых кислот, обеспечивается их координационная подвижность.

Более того, несмотря на изолобальность фосфиновых и карбоновых кислот, следует отметить и ряд существенных отличий в их геометрии. В частности, атом углерода карбоновых кислот имеет sp^2 -гибридизацию и находится в одной плоскости с атомами кислорода, в то время как для атома фосфора фосфиновых кислот характерна sp^3d -гибридизация, обуславливающая тетраэдрическое окружение атома фосфора. Различие в геометрии и гибридизации атомов углерода карбоновых кислот и фосфора фосфиновых обуславливают также и существенное отличие в степени диссоциации этих кислот. Так, согласно литературным данным имеет место существенное падение pK_a в ряду фенилкарбоновой, фенилфосфоновой и фенилфосфонистой кислот (Таблица 1).

Таблица 1. Значения pK_a фенилкарбоновой, фенилфосфоновой, фенил(Н-фосфиновой) и дифенилфосфиновой кислот в воде.

Кислота	Ph-COOH	Ph-P(O)(OH) ₂	Ph-P(O)H(OH)	Ph ₂ P(O)(OH)
pK_a (в воде)	4,06 [116]	1,86 [117]	1,75 [116]	2,3 [118]

Существенное различие в константах диссоциации карбоновых кислот и фосфорсодержащих кислот обуславливают и отличия в стабильности

координационных полимеров на их основе. Так, координационные полимеры на основе карбоновых кислот проявляют ограниченную стабильность на воздухе, в воде и минеральных кислотах, что представляет значительную проблему для использования данных соединений в промышленных и коммерческих целях [119]. В то же время, координационные соединения на основе кислот фосфора демонстрируют значительно более высокую стабильность по отношению к воде. Более того, изменение заместителя у атома фосфора позволяет варьировать кислотно-основные свойства фосфиновых кислот (Таблица 2).

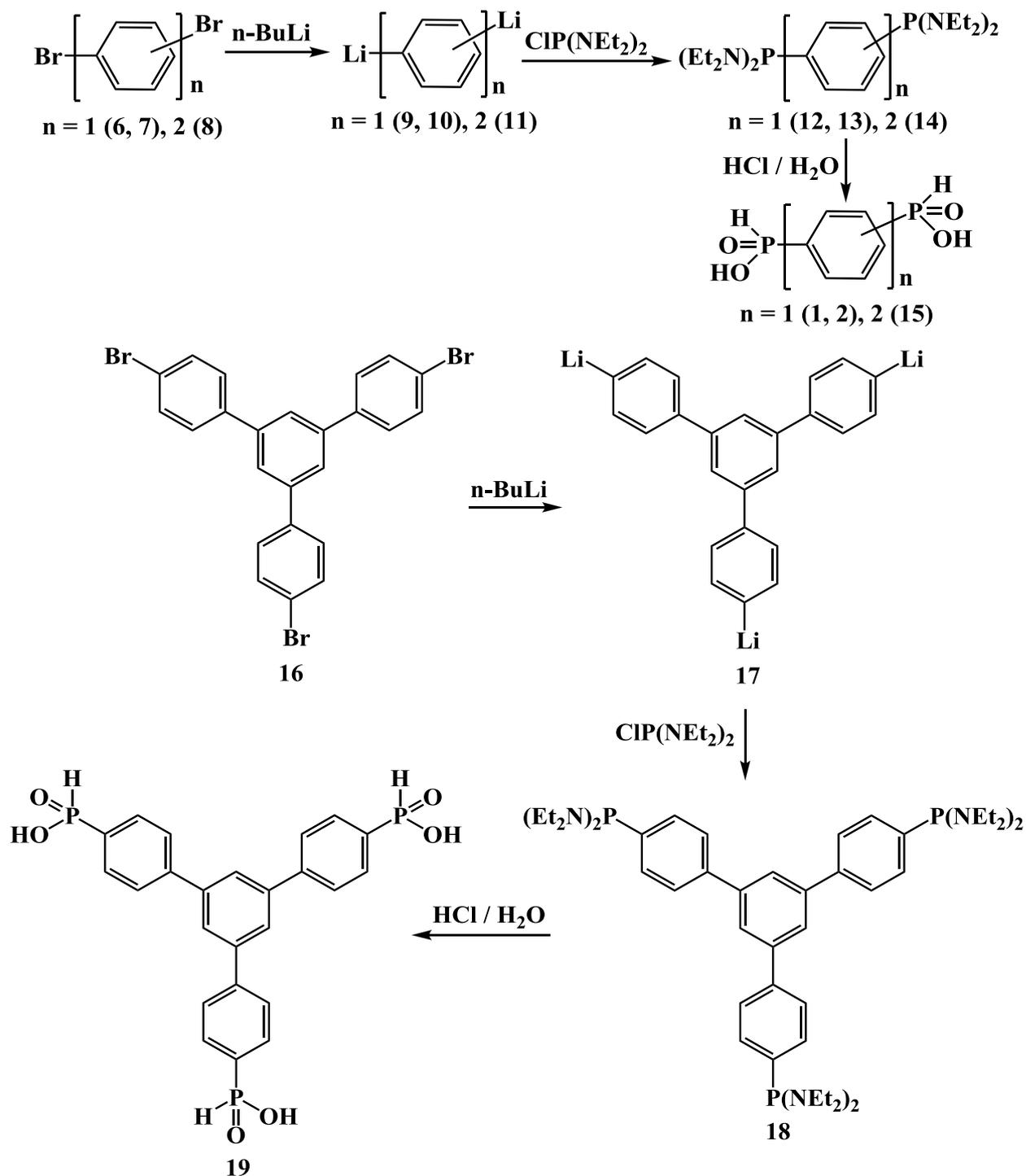
Таблица 2. Значения pK_a фосфиновых кислот $RR^1P(O)(OH)$ в воде.

Кислота $RR^1P(O)(OH)$	R, R ¹								
	H, H	H, CH ₃	H, C ₂ H ₅	H, C ₆ H ₅	CH ₃ , CH ₃	CH ₃ , C ₂ H ₅	CH ₃ , C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ , C ₆ H ₅
pK_a (в воде)	1.00 [120]	3.10 [118]	3.30 [118]	1.65 [118]	3.08 [121]	3.04 [118]	2.43 [118]	3.29 [121]	2.56 [118]

Вместе с тем, следует отметить очень небольшое количество известных к настоящему времени координационных полимеров на основе фосфиновых кислот, что может быть обусловлено отсутствием простых и эффективных способов их получения.

2.1. Синтез аренил-бисфосфиновых кислот

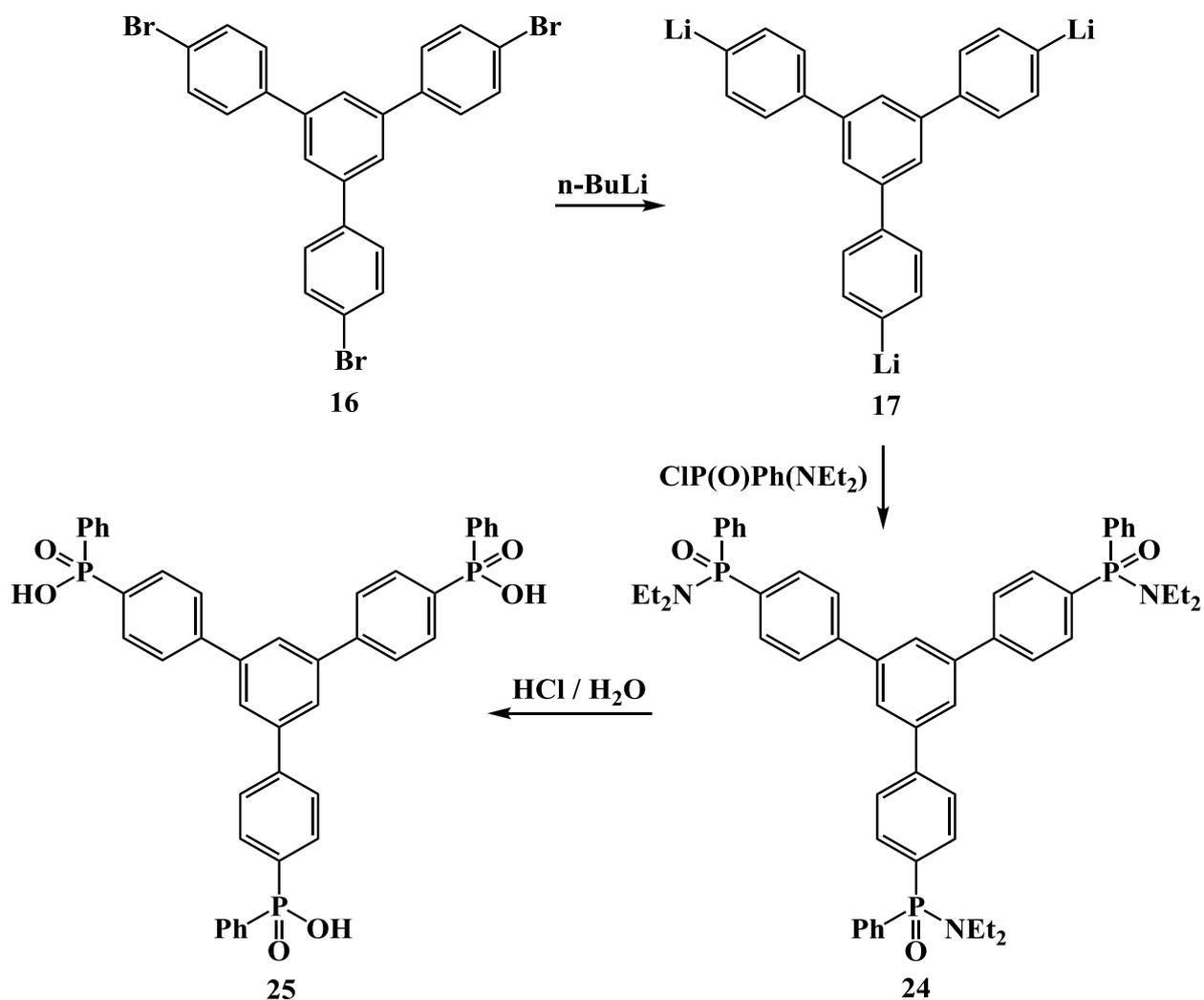
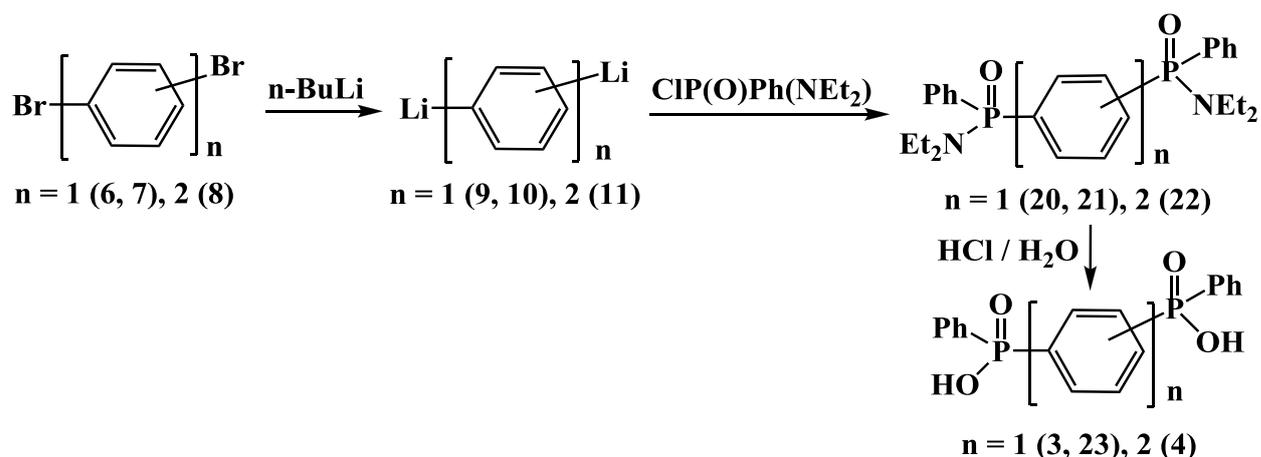
Наиболее удобным методом синтеза аренил-бисфосфиновых кислот, представленным в литературе, является гидролиз соответствующих амидов кислот фосфора. Последние могут быть получены путем взаимодействия дилитиевых производных соответствующих аренов с фенилхлорамидофосфитом или хлорамидофосфонатом. Так, с использованием данного метода были получены 1,3-бензолдиил-бис(Н-фосфиновая) кислота (**1**) [122], 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (**2**) [123], 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (**3**) [124], 4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (**4**) [124], 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновая кислота) (**5**) [125].



Кислоты 3-4 были получены по аналогичной методике, в которой вместо N,N'-бисдиэтиламинохлорфосфита использовался N,N'-диэтиламинофенилхлорфосфат.

Однако следует отметить, что выходы данных кислот не высоки (Таблица 3), причиной чего, по всей видимости, является температурный режим реакции дилитиевых производных аренов с хлорамидофосфитом или фенилхлорамидофосфонатом – согласно литературным данным добавление

хлорангидридов кислот фосфора проводят при комнатной температуре или при нагревании до 50°C.

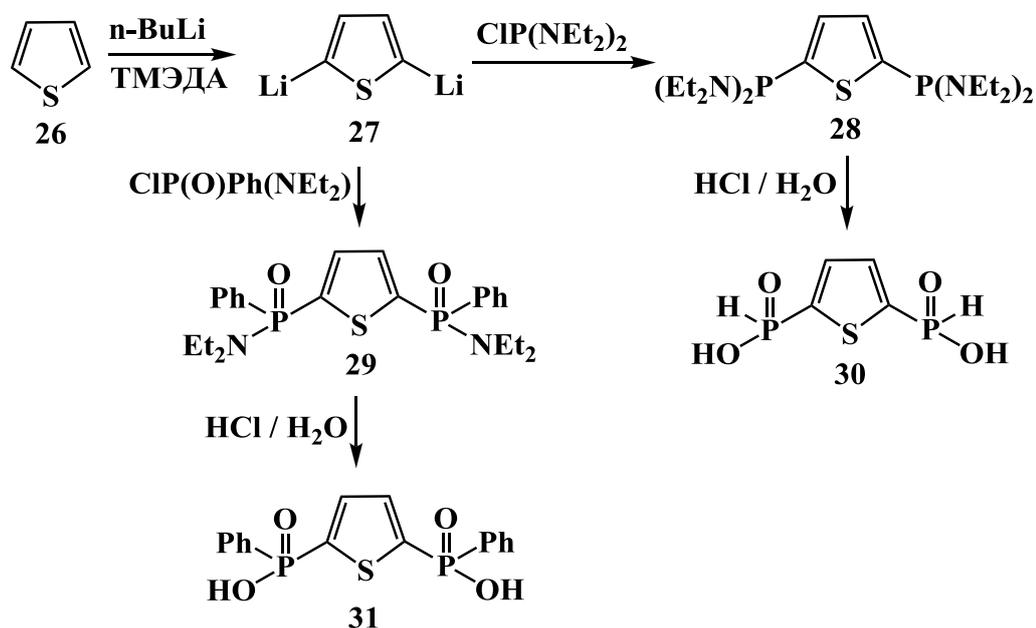


В отличие от этого, нами установлено, что добавление хлорангидридов кислот фосфора к суспензии дилитиевых производных аренов при низкой температуре (-78°C) позволяет получать амиды **12-14**, **18**, **20-22** и **24** и соответственно конечные кислоты **1-4**, **15**, **19**, **23** и **25** со значительно более высокими выходами.

Таблица 3. Выход арендиил-бисфосфиновых кислот в сравнении с литературными данными.

Название кислоты	Выход, % ([источник])	Выход, %
1,3-бензолдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (1)	50,5 [122]	67
1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (2)	38 [123]	51
1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (3)	55 [124]	61
4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (4)	30 – 40 [124]	74
4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновая кислота) (5)	11 [125]	76

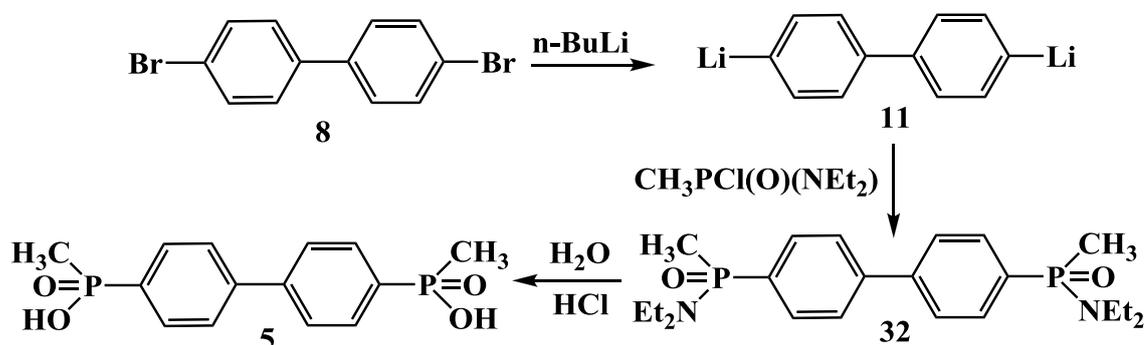
Данный метод носит общий характер и позволил синтезировать ряд новых, ранее неизвестных кислот фосфора (Таблица 4), исходя из соответствующих ди- и трибромаренов. Для получения кислот **30-31** был использован 2,5-тиофендиил-дилитий, легко доступный путём прямого литирования тиофена н-бутиллитием в присутствии ТМЭДА.



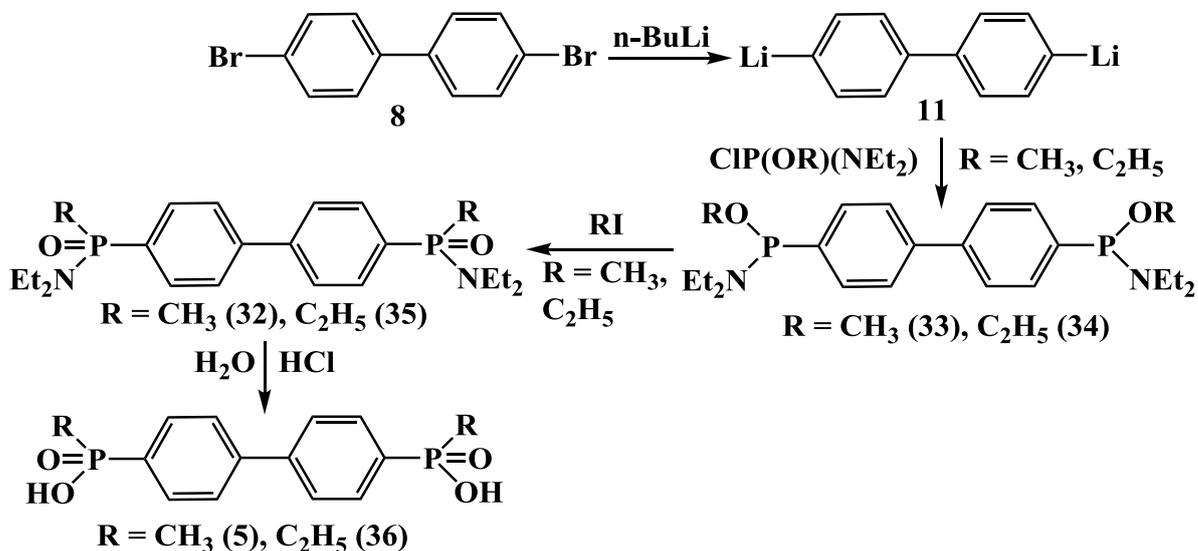
Более сложно протекает взаимодействие 4,4'-бифенилдиил-дилития (**11**) с N,N-диэтиламино(метил)(хлор)фосфонатом – выход целевого амида составляет только 11% [125]. По-видимому, это связано с тем, что большая часть метиламинохлорфосфоната не взаимодействует с 4,4'-бифенилдиил-дилитием.

Таблица 4. Выход фосфиновых кислот (15, 19, 23, 25, 30-31).

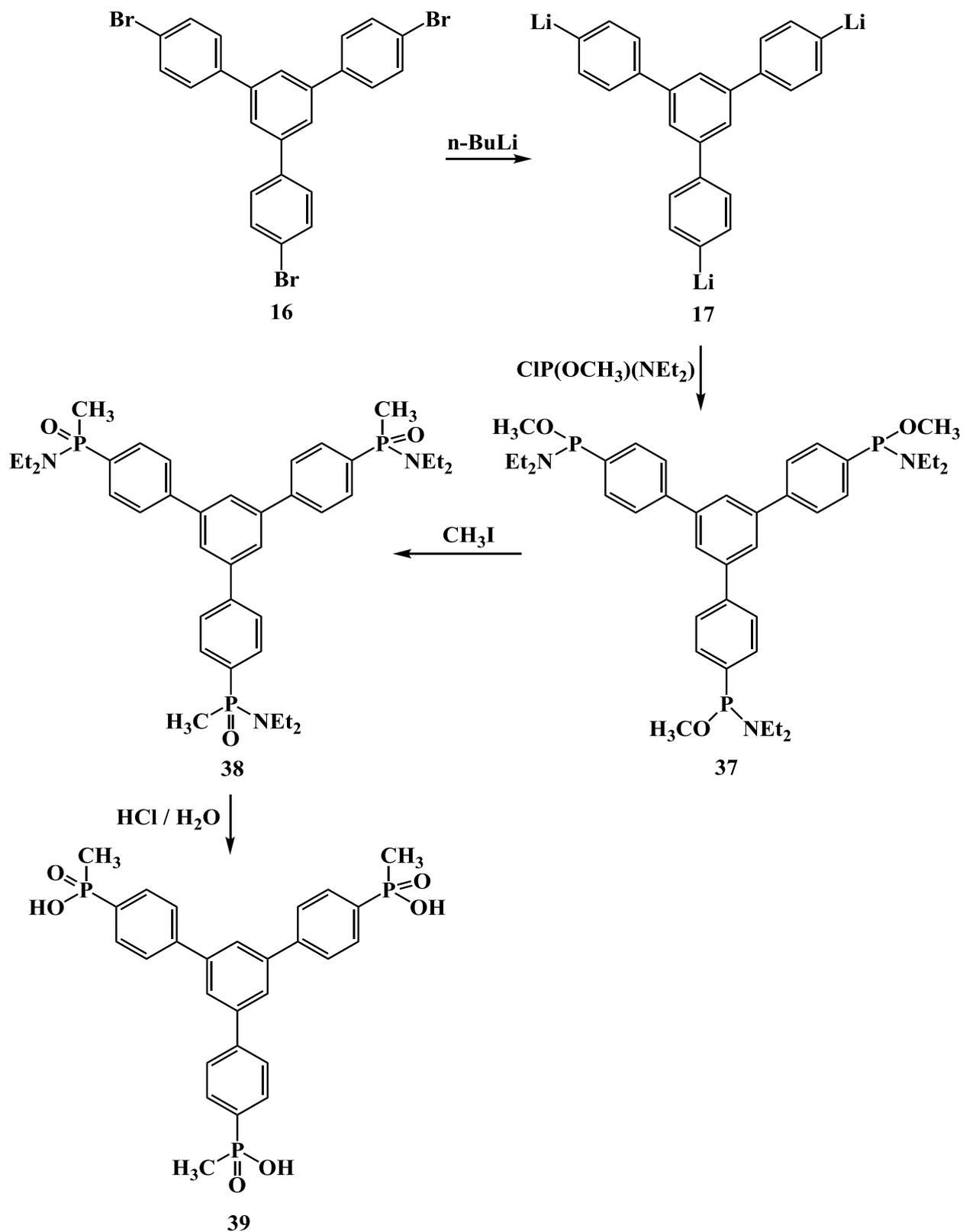
Название кислоты	Выход, %
4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (15)	89
1,3,5-бензолтриил-трис(4-фенил(Н-фосфиновая кислота)) (19)	89
1,3-бензолдиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (23)	63
1,3,5-бензолтриил-трис(4-фенил(фенилфосфиновая кислота)) (25)	74
2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновая кислота) (30)	67
2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновая кислота) (31)	63



С целью получения амидов арендиил-бис(алкилфосфиновых кислот) с высоким выходом нами был предложен следующий метод, основанный на взаимодействии 4,4'-бифенилдиил-дилития с О-метил-N,N'-диэтиламинохлорфосфитом. Полученный 4,4'-бифенилдиил-бис(N,N'-диэтиламино-О-метилфосфонит) (33) был введён в реакцию Арбузова с метилйодидом, приводя к соединению 32, гидролиз которого под действием 10% соляной кислоты дает кислоту 5.



Аналогично были синтезированы и алкилпроизводные других кислот фосфора.



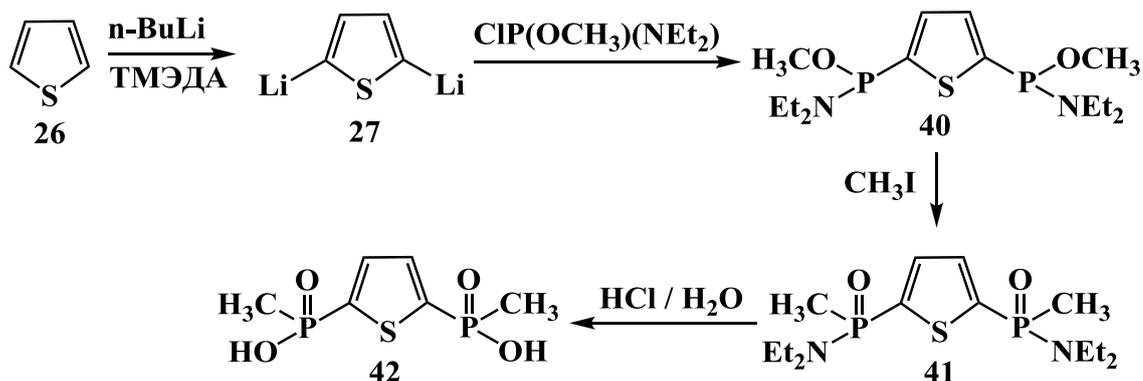


Таблица 5. Выход арендиил-бис(алкилфосфиновых кислот) (5, 36, 39, 42).

Название кислоты	Выход, %
4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновая кислота) (5)	76
4,4'-бифенилдиил-бис(этилфосфиновая кислота) (36)	75
1,3,5-бензолтриил-трис(4-фенил(метилфосфиновая кислота)) (39)	71
2,5-тиофендиил-бис(метилфосфиновая кислота) (42)	75

Для очистки полученных кислот (1, 2, 5, 15, 30, 36, 42) от примесей солянокислого диэтиламина был применён метод, основанный на обработке полученной смеси гидроксидом натрия, выдерживании раствора в вакууме для удаления диэтиламина. Упаривание раствора, суспендирование осадка в этаноле с последующей обработкой соляной кислотой и фильтрование от выпавшего хлорида натрия с последующей перекристаллизацией позволяют получать фосфиновые кислоты (1, 2, 5, 15, 30, 36, 42) в чистом виде.

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

2.2. Структура 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (2)

Несмотря на то, что ряд арендиил-бисфосфиновых кислот был известен ранее, их строение в твёрдой фазе изучено не было, хотя понимание системы водородных связей в подобных супрамолекулярных ансамблях является основой для понимания комплексообразующих свойств и структуры их координационных

полимеров [126]. Согласно литературным данным, фосфиновые кислоты в кристаллическом состоянии образуют сильные водородные связи между протоном гидроксильной группы и кислородом фосфорильной группы [127]. При этом водородное связывание может реализовываться различными способами. Так, дифенилфосфиновая кислота в кристалле находится в виде димера, образованного посредством водородных связей [128]. Однако в родственной ферроценилфосфиновой кислоте включение гидроксильных групп в межмолекулярное взаимодействие приводит к образованию одномерных полимерных цепей [129]. В связи с этим представляло интерес изучить строение кислоты **2** в твёрдой фазе.

Нами установлено, что в кислоте **2** по данным рентгеноструктурного анализа имеет место образование димеров посредством сильных водородных связей между водородом ОН группы и кислородом фосфорильной группы (Рисунок 1). Группа симметрии кристалла моноклинная, кислота в кристалле находится в виде R,S-изомера.

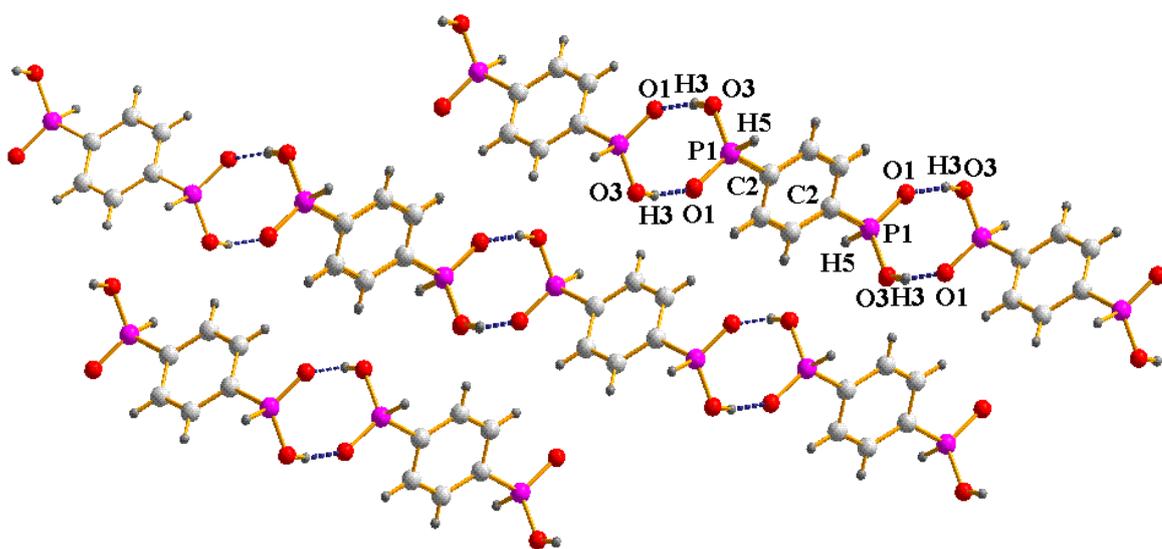


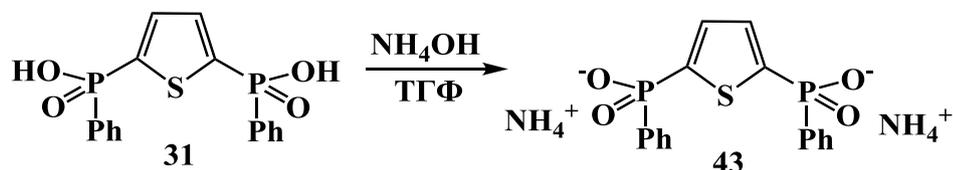
Рисунок 1. Кристаллическая упаковка 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**). Основные геометрические параметры: длина связи (Å): P(1)-O(1) 1.500(3), P(1)-O(3) 1.555(3), P(1)-C(2) 1.810(3), P(1)-H(5) 1.21(4); валентные углы (°): O(1)P(1)O(3) 116.1(1), O(1)P(1)H(5) 119(2), O(3)P(1)H(5) 97(2), O(1)P(1)C(2) 109.3(1), O(3)P(1)C(2) 108.9(1), C(2)P(1)H(5) 105(2). Параметры водородных связей: длина связи O1...H3 = 1,577 (Å); угол O1-H3-O3 = 162,05 (°)

Вместе с тем, наличие второй фосфорильной группы приводит к образованию одномерной полимерной цепи. Наличие более слабых водородных взаимодействий СН-О между цепями приводит к реализации плотной упаковки. Таким образом, даже в самой дифосфиновой кислоте без участия ковалентных связей образуются одномерные полимерные цепи.

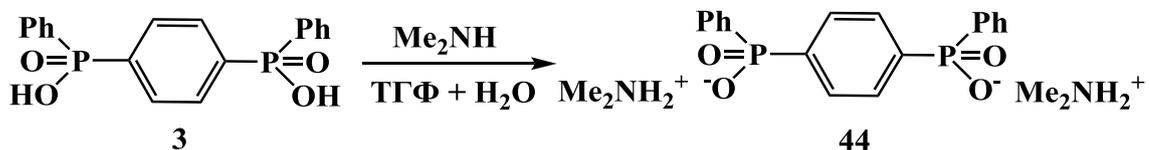
2.3. Соли аммония арендиил-бисфосфиновых кислот

Слабые, невалентные взаимодействия, в том числе водородные связи, являются одним из важных факторов формирования кристаллической структуры вещества, и понимание их системы является важным фактором для конструирования координационных полимеров. Поэтому с целью первичного определения потенциала конструирования координационных полимеров на основе бисфосфиновых кислот нами проведено изучение строения их аммониевых солей методом рентгеноструктурного анализа.

Нами установлено [130], что медленная диффузия аммиака в раствор кислоты **31** в ТГФ приводит к образованию игольчатых кристаллов аммонийной соли 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**43**).



Аналогично была синтезирована и соль (**44**) на основе диметиламина и 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**3**):



Супрамолекулярную структуру солей (**43**, **44**) 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.

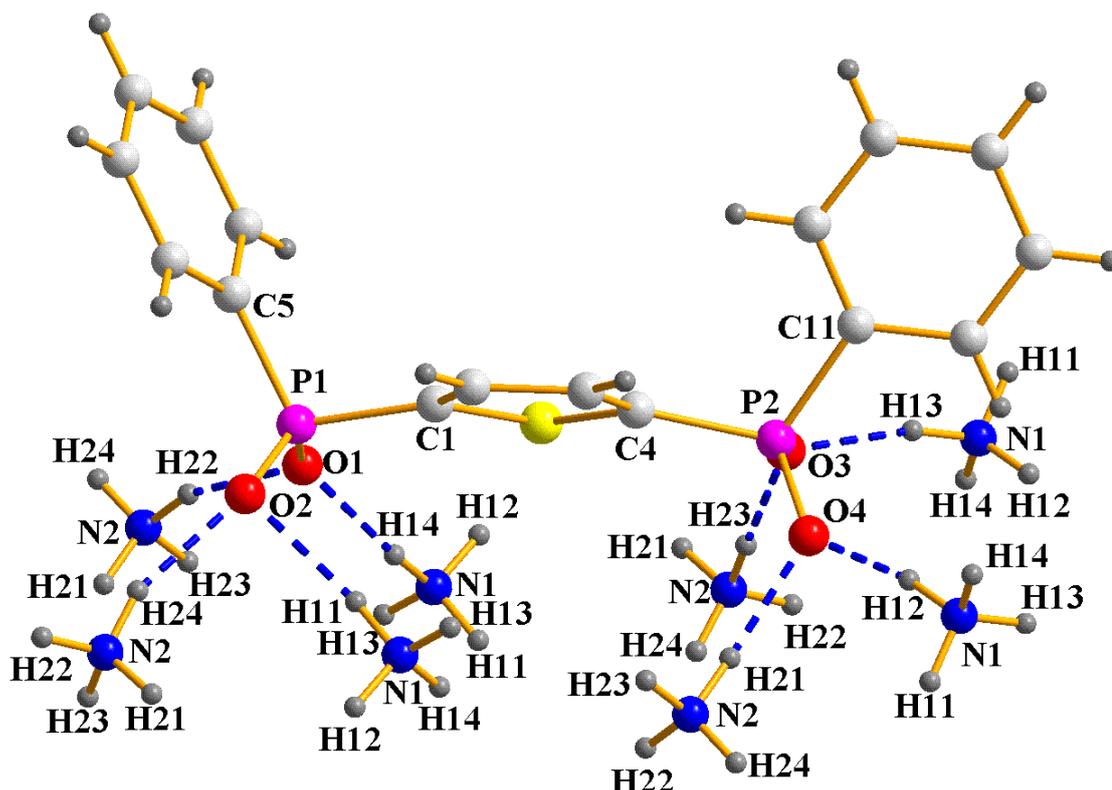


Рисунок 2. Структура и схема водородных связей в кристаллах **43**. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): P(1)-O(1) 1.4999(3), P(1)-O(2) 1.5005(3), P(1)-C(1) 1.8129(5), P(1)-C(5) 1.8028(4); валентные углы (°): O(1)P(1)O(2) 119.00(1), O(1)P(1)C(5) 108.76(2), O(2)P(1)C(5) 109.31(2), O(1)P(1)C(1) 106.55(1), O(2)P(1)C(1) 105.58(1), C(1)P(1)C(5) 106.96(2)

Так, в кристалле соли **43** наблюдаются межмолекулярные водородные связи между атомами кислорода фосфинат-анионов и всеми четырьмя атомами водорода катионов аммония (Рисунок 2). Фенильные заместители аниона 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) располагаются с одной стороны относительно плоскости тиофенового фрагмента (Рисунок 2), 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 **43** являются типичными для контактов с участием атомов азота и кислорода: расстояния N-

$\text{H}\cdots\text{O}$ находятся в пределах 1.7 – 2.0 Å, углы $\text{N-H}\cdots\text{O}$ в интервале 161 – 178° (Таблица 6) [131].

Таблица 6. Параметры водородных связей для соединения **43** в твёрдой фазе.

N-H \cdots O	d(H \cdots O), Å	\angle NHO, (°)
N(1)-H(14) \cdots O(1)	1.852	162.99
N(1)-H(22) \cdots O(1)	1.921	162.38
N(1)-H(24) \cdots O(2)	1.868	159.84
N(1)-H(11) \cdots O(2)	1.984	171.52
N(2)-H(23) \cdots O(3)	1.723	171.42
N(2)-H(13) \cdots O(3)	1.818	166.32
N(2)-H(21) \cdots O(4)	1.818	164.20
N(2)-H(12) \cdots O(4)	1.786	167.99

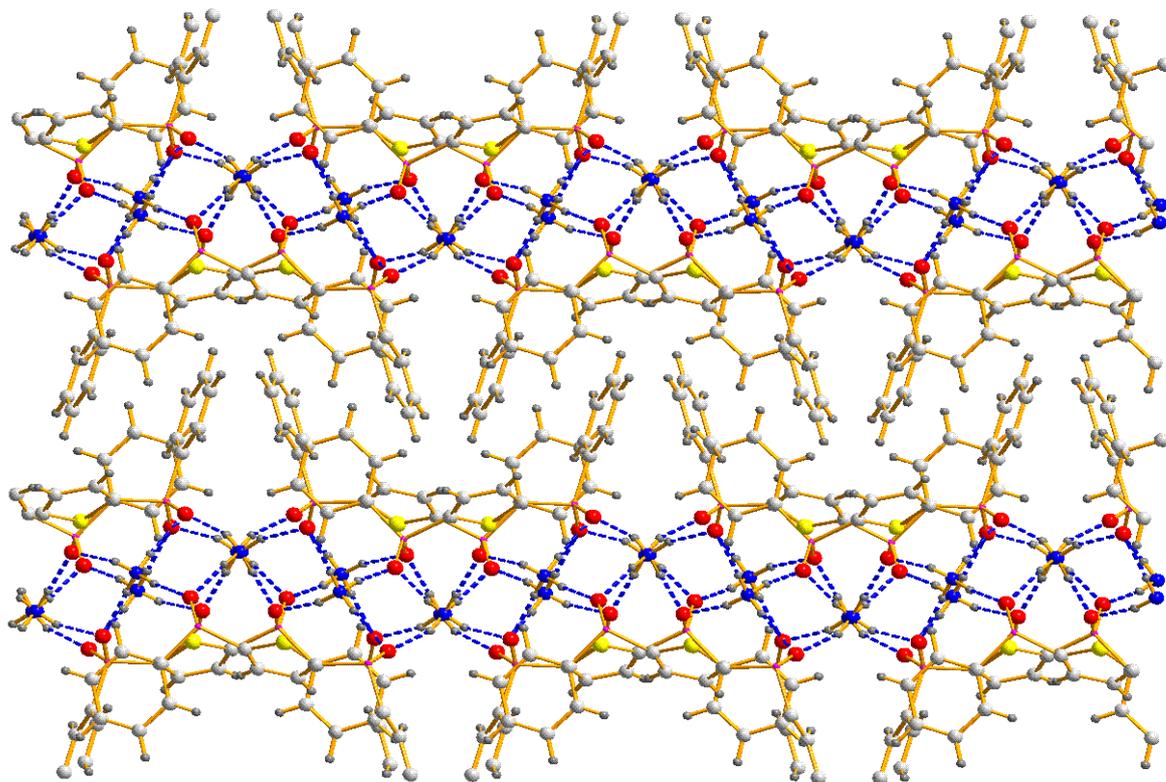


Рисунок 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **43**

Таким образом, в кристалле соли **43** формируется трёхслойная сэндвичевая супрамолекулярная структура, образованная из двух анионных слоёв, между

которыми располагается слой катионов аммония (Рисунок 3). Соседние «анионные» слои двух сэндвичных структур формируют гидрофобную область с взаимопроникающими фенильными участками.

В кристаллической структуре соли **44** 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 (Рисунок 4).

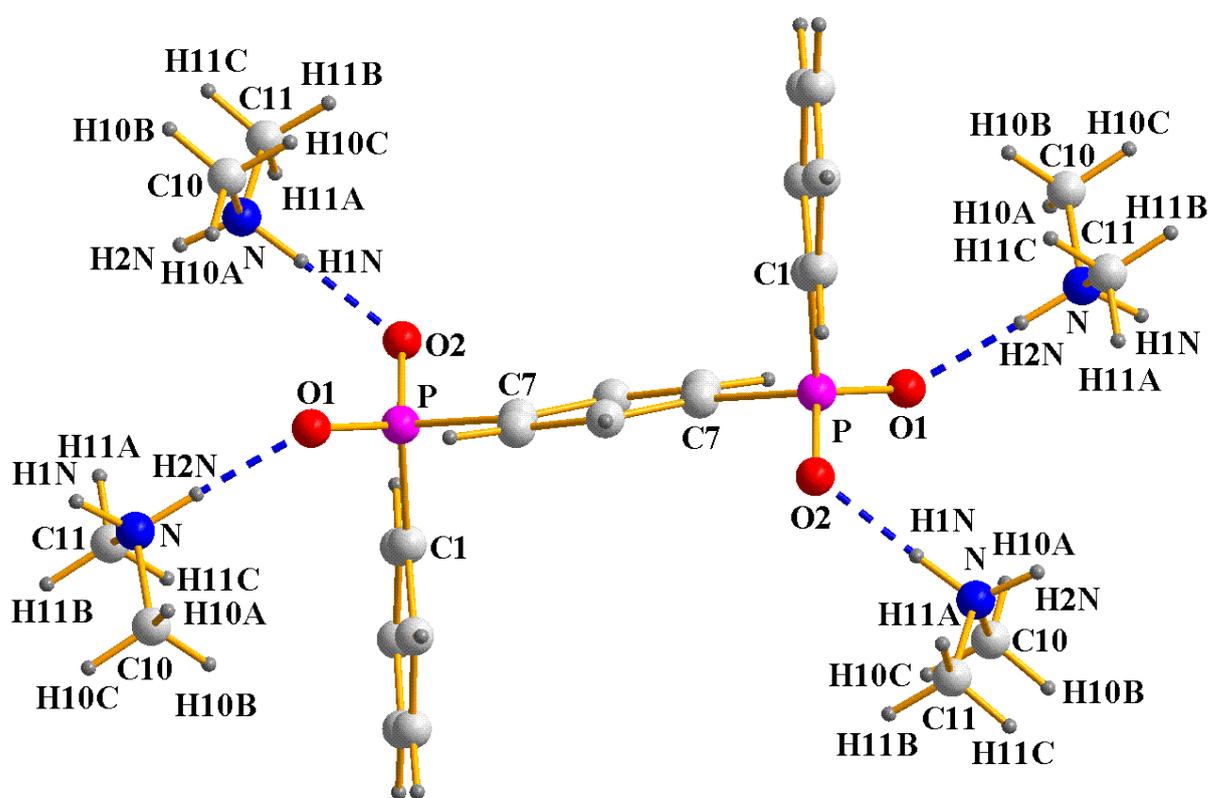


Рисунок 4. Структура и схема водородных связей в кристалле **44**. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): P-O(1) 1.508(2), P-O(2) 1.494(2), P-C(7) 1.812(3), P-C(1) 1.808(4); валентные углы (°): O(1)PO(2) 117.6(1), O(1)PC(1) 109.1(1), O(2)PC(1) 107.7(1), O(1)PC(7) 107.6(1), O(2)PC(7) 108.5(1), C(1)PC(7) 105.9(1)

Строение анионов солей **43** и **44** существенно отличается друг от друга взаимным расположением фенильных заместителей у атомов фосфора – в анионе соли **44** наблюдается транс-ориентация в отличие от цис-ориентации для соли **43**. Вследствие 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 5).

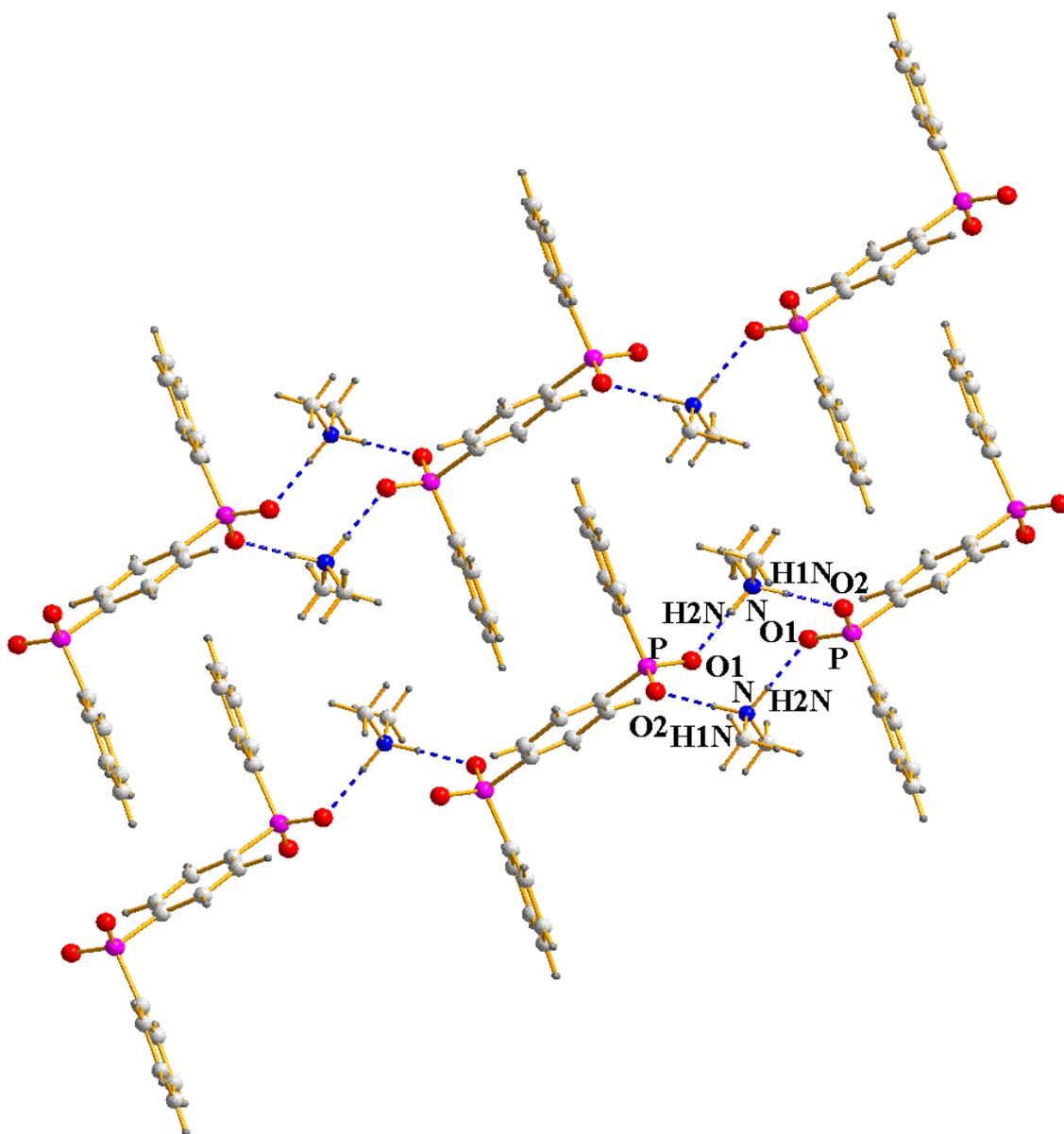


Рисунок 5. Фрагмент упаковки кристалла **44**

Таблица 7. Параметры водородных связей соединения **44** в твёрдой фазе.

N-H \cdots O	d(H \cdots O), Å	\angle NHO, (°)
N(1)-H(2N) \cdots O(1)	1.728	172.97
N(1)-H(1N) \cdots O(2)	1.681	177.73

Следует отметить тот факт, что аммонийные соли бисфосфиновых кислот могут быть интересны и с точки зрения практически полезных материалов, например, устройств для экстракции водорода [132], мембран с протонной проводимостью [133], высокочувствительных сенсоров [134, 135].

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 **43** задаёт направленность межмолекулярных взаимодействий, а количество атомов водорода в катионах – число межмолекулярных водородных связей [130]. 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 ОРОНННОРОНН, имеющееся в соединении **44**, скорее всего будет реализовываться и в металлокомплексах, в случае включения обоих атомов кислорода в координацию с ионом комплексообразователем.

2.4. Комплексообразующие свойства арендиил-бисфосфиновых кислот

Арендиил-бисфосфиновые кислоты (**1-5, 15, 19, 23, 25, 30-31, 36, 39, 42**) представляют собой интересные объекты для конструирования координационных полимеров, образование которых можно рассматривать как самосборку тектонов. Поскольку геометрия тектонов предопределяет структуру координационных полимеров, нами были выбраны арендиил-бисфосфиновые кислоты, содержащие 1,4- и 1,3-бензолдиил, а также 2,5-тиофендиил линкеры между фосфинатными группами, поскольку в них различаются углы между атомами фосфора и, следовательно, можно ожидать образования линейных в первом случае и зигзагообразных во втором случае одномерных полимерных цепочек. В кислотах на основе 4,4'-бифенила и 1,3,5-трифенилбензола увеличивается расстоянием

между атомами фосфора, что предположительно может повлечь за собой увеличение размера пор (Рисунок 6).

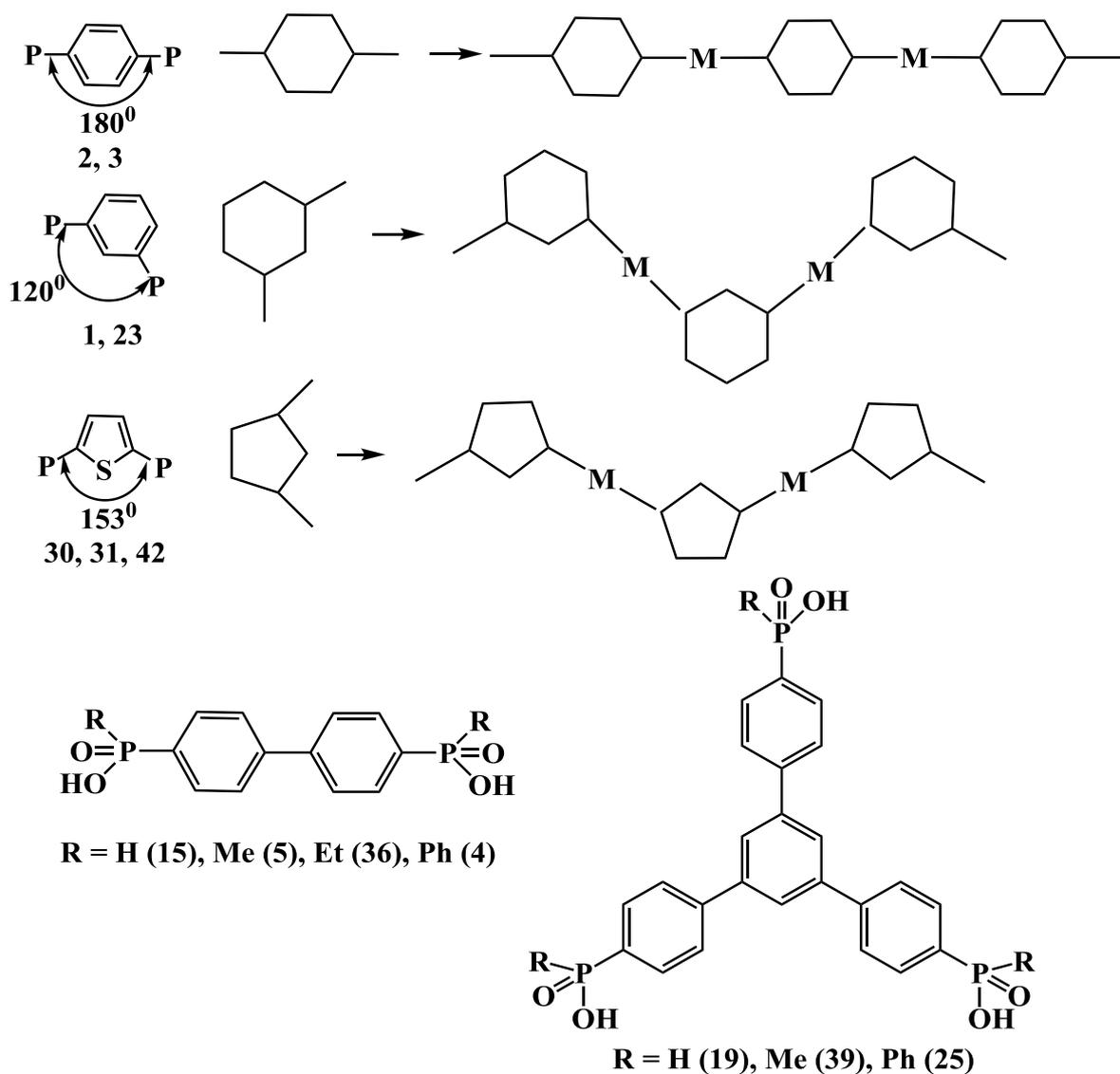


Рисунок 6. Схематическое изображение возможных координационных мотивов для арендил-бисфосфиновых кислот

Необходимо отметить, что кислоты (1-5, 15, 19, 23, 25, 30-31, 36, 39, 42) обладают жёсткой структурой в отличие от алкилфосфиновых кислот, в которых имеется свободное вращение вокруг связи фосфор-углерод алкильной группы с одной стороны и ферроценилфосфиновых кислот [136], для которых характерно свободное вращение циклопентадиенильных колец, несущих фосфинатную группу, с другой.

Анализ литературных данных, посвященных комплексам переходных металлов с фосфиновыми кислотами, позволяет выделить восемь основных типов координации фосфиновой группы [137].

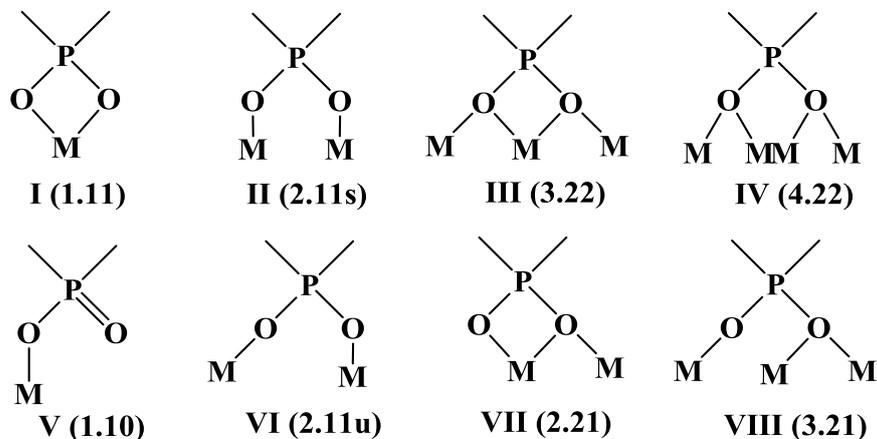


Рисунок 7. Возможные типы координации фосфинатной группы с атомами металла

Согласно Кэмбриджской базе данных рентгеноструктурного анализа (CCDC) [138, 139] в большинстве комплексов фосфиновых кислот с металлами реализуется несимметричный мостиковый тип связи VI (2.11u, где первая цифра – общее количество координируемых металлов кислородами при фосфоре, а цифры после точки указывают на количество металлов координируемых каждым кислородом).

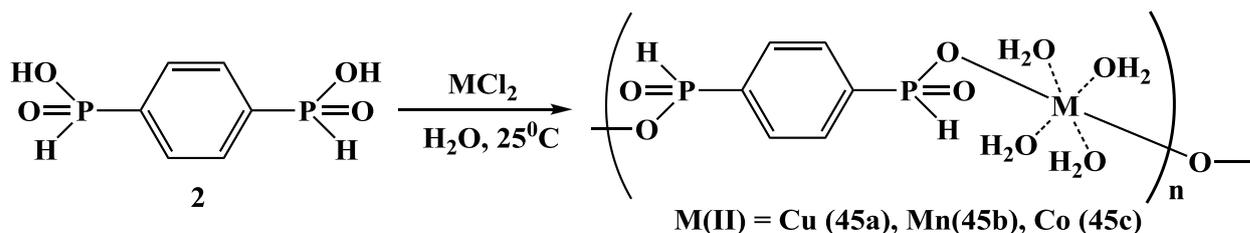
Следовательно, по аналогии с литературными данными для аренил-бисфосфиновых кислот (1-5, 15, 19, 23, 25, 30-31, 36, 39, 42) можно ожидать реализацию мостикового типа координации 2.11u, что должно приводить к образованию двумерных координационных полимеров вследствие наличия двух фосфинатных групп.

2.4.1 Одномерные координационные полимеры на основе аренил-бисфосфиновых кислот (2, 30)

Вместе с тем, нами обнаружено, что тип координации фосфиновых кислот (2, 30) 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, смешивание водных растворов хлорида меди (II) и кислоты **2** и выдерживание полученной смеси при комнатной температуре в течение 12 часов

приводит к образованию с практически количественным выходом одномерного координационного полимера **45a**. Образование сходных полимеров **45b,c** имеет место и в ходе взаимодействия кислоты **2** с хлоридами марганца и кобальта. Структура всех координационных полимеров **45** была доказана методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 8). Поскольку все координационные полимеры **45** являются изоструктурными, рассмотрим их строение на примере соединения **45a**, что позволит выявить ряд структурных особенностей.



Так, тип координации фосфорильной группы во всех координационных полимерах можно определить как 1.10, то есть 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 (Рисунок 9).

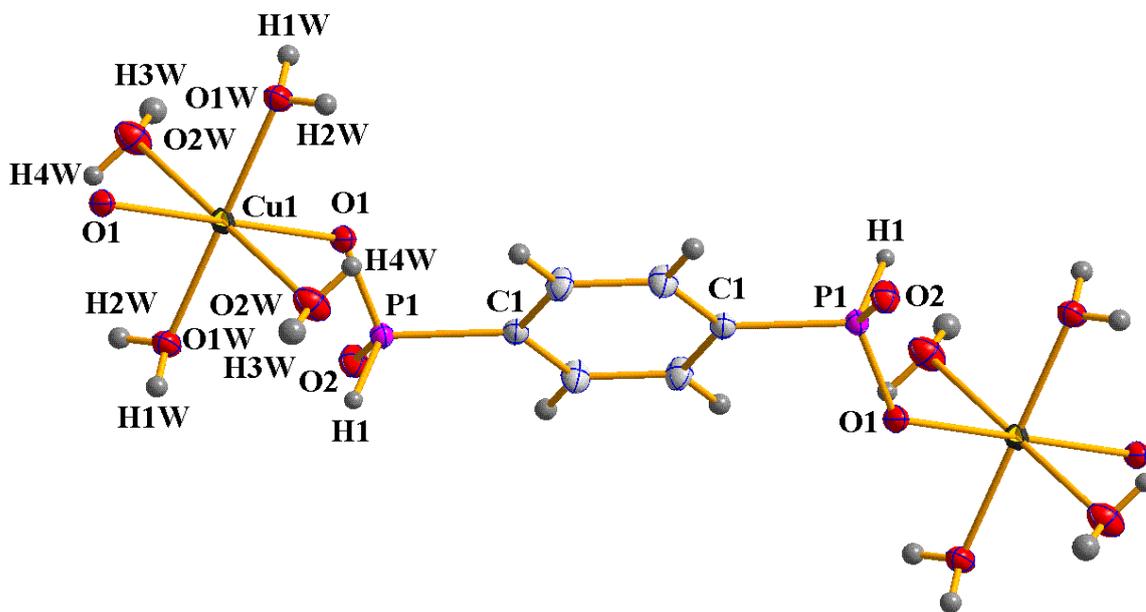


Рисунок 8. Строение координационного полимера **45a** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид

Ион меди (II) полимера **45a** 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.

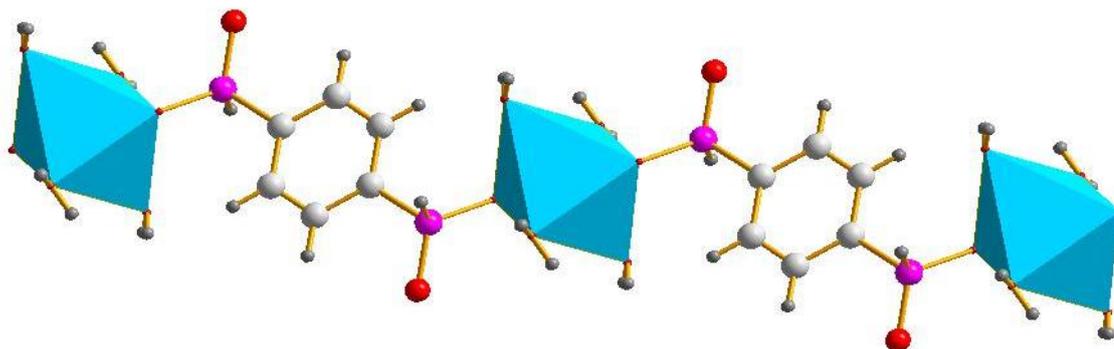


Рисунок 9. Строение координационного полимера **45a** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

Дианион кислоты **2** 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 (Рисунок 10). Длины всех водородных связей меньше 3 Å (Таблица 8), а параметры связей М-О являются типичными для фосфинатов переходных металлов [102, 105].

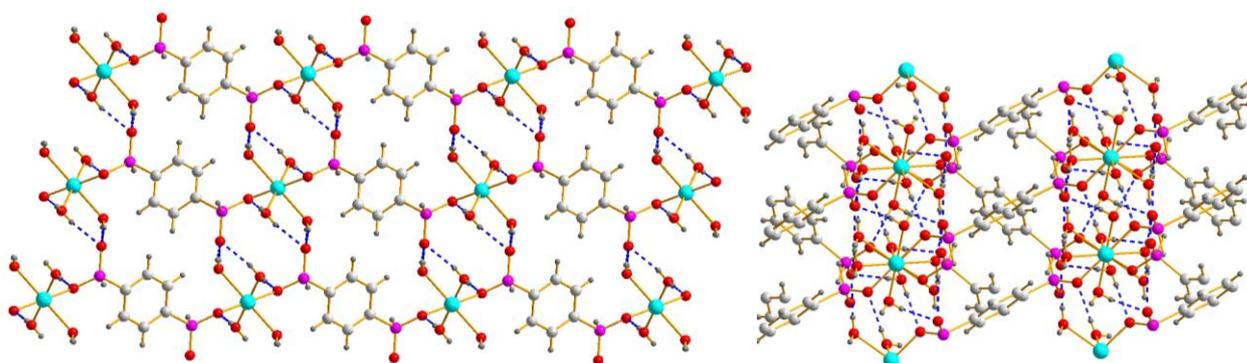


Рисунок 10. Супрамолекулярная 3D архитектура координационного полимера **45a** по данным рентгеноструктурного анализа

Наличие сложной системы водородных связей в соединении **45a** обуславливает чередование гидрофильных и гидрофобных областей.

Таблица 8. Основные геометрические параметры: длина связи и валентные углы в координационных полимерах **45a-c**.

	45a	45b	45c
Длины связи, Å			
M(1)-O(1)	1.967(1)	2.122(3)	2.065(2)
P(1)-O(1)	1.528(1)	1.504(3)	1.514(2)
P(1)-O(2)	1.508(1)	1.496(3)	1.505(2)
P(1)-H(1)	1.25(2)	1.30(3)	1.19(3)
P(1)-C(1)	1.800(2)	1.788(4)	1.801(3)
H(2w)-O(2)	1.953	2.113	1.886
H(1w)-O(1)	1.967	2.236	1.997
H(3w)-O(2)	2.059	1.935	1.944
H(4w)-O(2)	2.133	1.960	2.217
Валентные углы, °			
O(1)-P(1)-O(2)	116.84(8)	117.0(1)	117.0(1)
O(1)-P(1)-H(1)	107(1)	107(1)	107(1)
O(2)-P(1)-H(1)	111(1)	109(1)	109(1)
O(1)-P(1)-C(1)	106.82(8)	106.8(1)	107.0(1)
O(2)-P(1)-C(1)	109.06(8)	109.5(1)	108.9(1)
H(1)-P(1)-C(1)	106(1)	107(1)	107(1)
O(1w)-H(2w)-O(2)	168.61	173.71	175.21
O(1w)-H(1w)-O(1)	177.76	153.91	149.17
O(2w)-H(3w)-O(2)	175.31	148.38	167.01
O(2w)-H(4w)-O(2)	167.91	170.41	160.57

Схожее химическое поведение демонстрируют и другие арендил-бисфосфиновые кислоты. Так, взаимодействие кислоты **30** с хлоридом меди (II) или хлоридом кобальта (II) в воде при комнатной температуре протекает с

образованием одномерных координационных полимеров **46** (Рисунок 11), строение которых было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа.

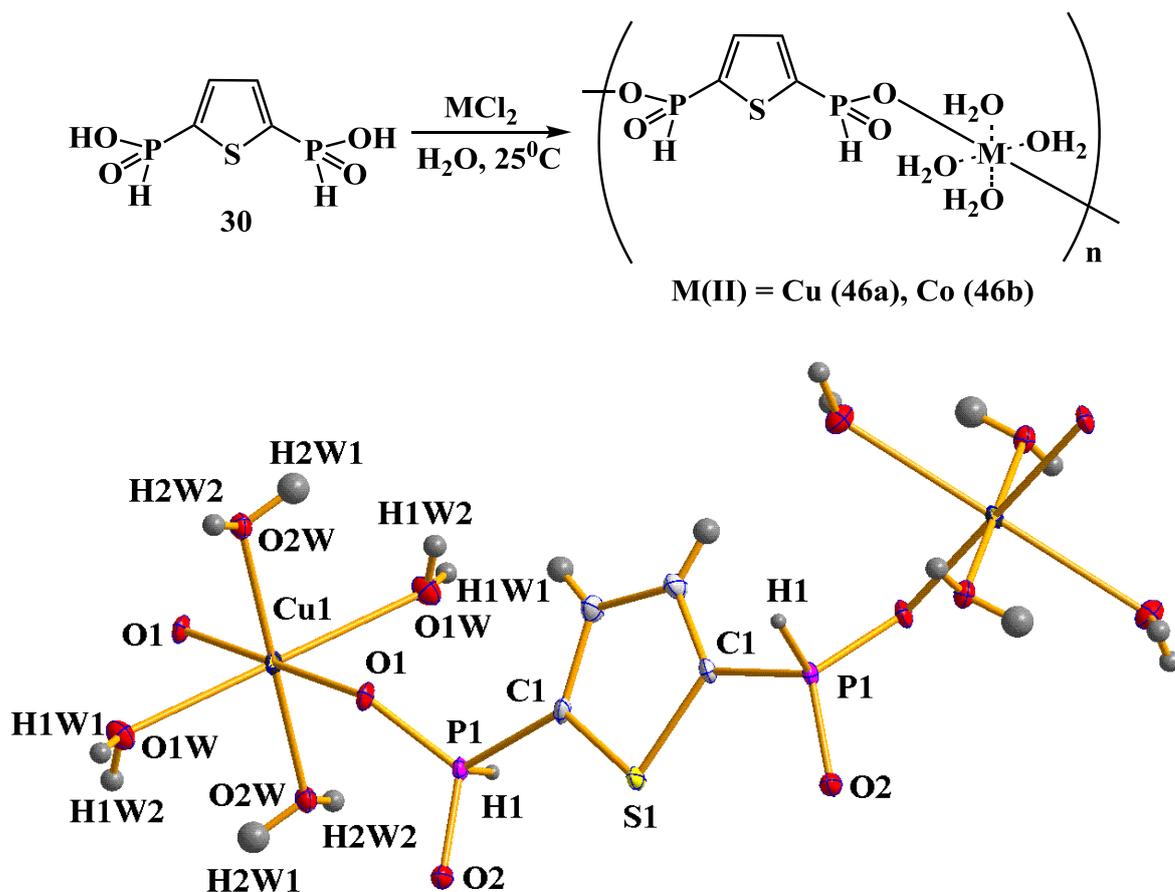


Рисунок 11. Строение координационного полимера **46a** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид

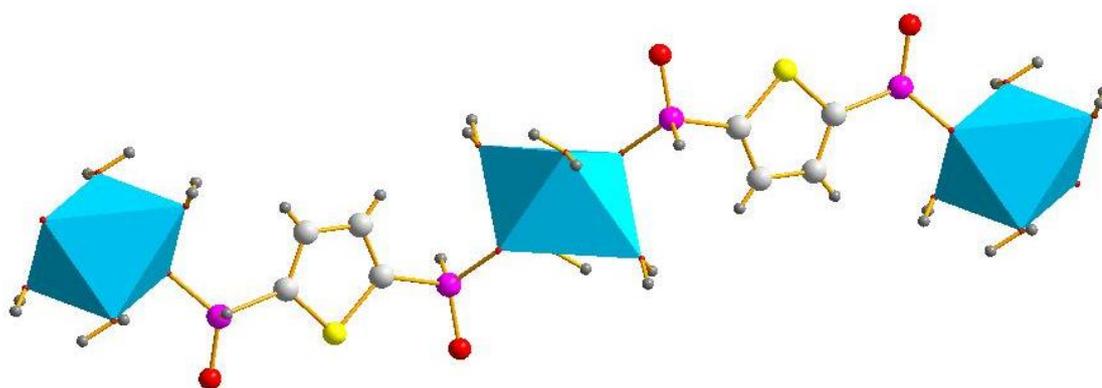


Рисунок 12. Строение координационного полимера **46a** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

Отметим, что для соединений **46**, в отличие от полимеров **45**, 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 **30**, в результате чего кристалл в целом становится ахиральным.

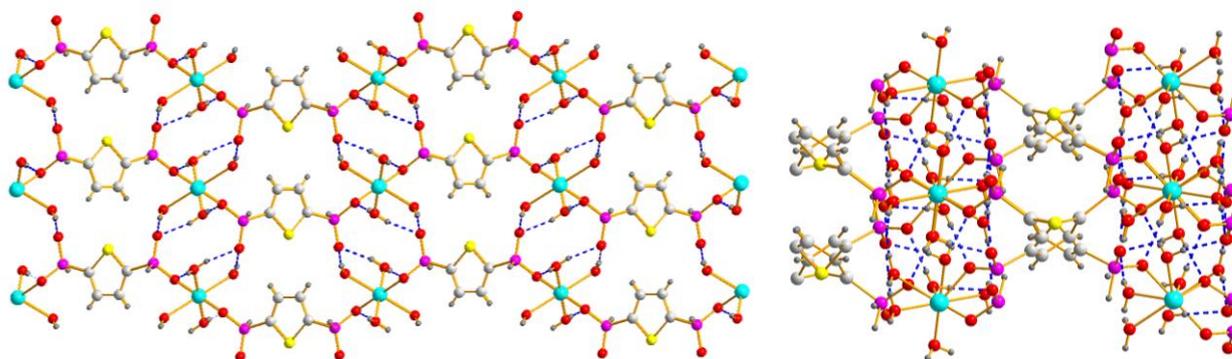


Рисунок 13. Супрамолекулярная 3D архитектура координационного полимера **46a** по данным рентгеноструктурного анализа

Таким образом, взаимодействие арендил-бисфосфиновых кислот с хлоридами переходных металлов в воде при комнатной температуре приводит к образованию одномерных координационных полимеров, в которых фосфинатная группа имеет достаточно редкий несимметричный тип координации 1.10. Наличие молекул воды в координационной сфере металла приводит к чередованию гидрофильных и гидрофобных элементов кристаллической упаковки, в результате чего координационные цепи становятся экранированными относительно друг друга. Действительно, изучение статической магнитной восприимчивости одномерных координационных полимеров **45a** и **46a**, 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 около 2К, что является характерным для спиновой цепи Гейзенберга (Рисунок 14).

Антиферромагнитная модель Гейзенберга является одной из фундаментальных теоретических моделей в квантовом магнетизме.

Экспериментальная реализация антиферромагнитного взаимодействия спиновой цепи Гейзенберга является основой для ряда определений теории квантового магнетизма.

Таблица 9. Основные геометрические параметры: длина связи и валентные углы в координационных полимерах **46a-b**.

	46a	46b
Длины связи, Å		
M(1)-O(1)	1.982(1)	2.081(2)
P(1)-O(1)	1.527(1)	1.513(2)
P(1)-O(2)	1.510(1)	1.507(2)
P(1)-H(1)	1.33(2)	1.27(3)
P(1)-C(1)	1.792(2)	1.792(3)
H(2w1)-O(2)	1.908	1.841
H(2w2)-O(1)	1.989	2.019
H(1w1)-O(2)	2.083	1.968
H(1w2)-O(2)	2.138	2.222
Валентные углы, °		
O(1)-P(1)-O(2)	116.83(8)	117.0(1)
O(1)-P(1)-H(1)	106(1)	106(1)
O(2)-P(1)-H(1)	110(1)	108(1)
O(1)-P(1)-C(1)	106.68(8)	106.86(1)
O(2)-P(1)-C(1)	108.55(8)	108.39(1)
H(1)-P(1)-C(1)	108(1)	109(1)
O(2w)-H(2w1)-O(2)	167.69	174.29
O(2w)-H(2w2)-O(1)	178.17	149.58
O(1w)-H(1w1)-O(2)	170.16	161.86
O(1w)-H(1w2)-O(2)	168.43	161.09

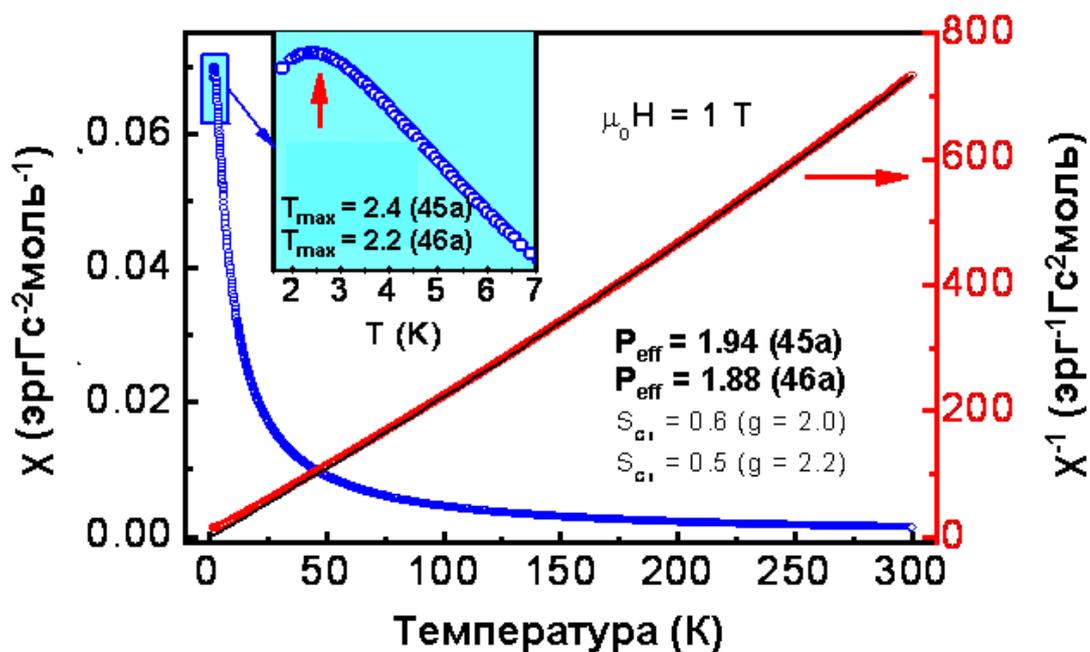


Рисунок 14. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости $\chi_m = M/H$ и соответствующей обратной восприимчивости χ_m^{-1} согласно закону Кюри-Вейса для координационных полимеров **45a** и **46a**

Наличие антиферромагнитного обменного взаимодействия в обоих координационных полимерах подтверждено при изучении зависимости магнетизации от температуры – экспериментальные значения ниже ожидаемых в соответствии с законом Бриллюена (Рисунок 15).

Таким образом, арендиил-бисфосфиновые кислоты (**2**, **30**) представляют значение как потенциальные лиганды для синтеза одномерных координационных полимеров, обладающих интересными магнитными свойствами. При этом координационная сфера металлов полимеров (**45a-c**, **46a-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 (**2**, **30**) с солями переходных металлов при повышенной температуре как потенциальный способ синтеза координационных полимеров более высокой размерности.

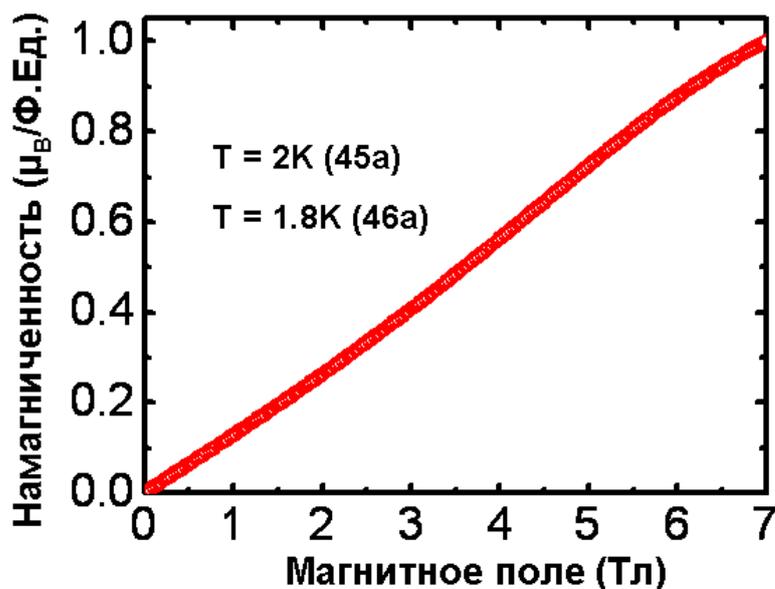
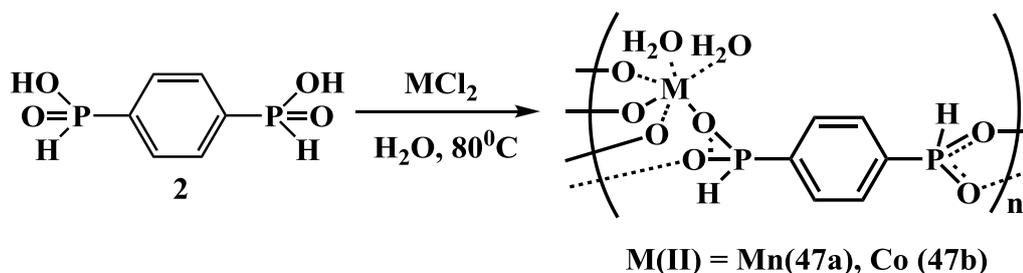


Рисунок 15. Температурная зависимость магнетизации для координационных полимеров **45a** и **46b**

2.4.2. Двумерные координационные полимеры на основе аренил-бисфосфиновых кислот

Нами обнаружено, что нагревание смеси солей переходных металлов с 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислотой) (**15**), а также с 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислотой) (**5**), 4,4'-бифенилдиил-бис(этилфосфиновой кислотой) (**36**) и 4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновой кислотой) (**4**) 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) (**2**). Так, нагревание смеси водных растворов кислоты **2** и хлорида марганца (II) до 80°C в течение 12 часов позволяет синтезировать двумерный координационный сетчатый полимер **47a** с количественным выходом.



Аналогичный координационный полимер был получен и в ходе реакции кислоты **2** с хлоридом кобальта. Строение координационных полимеров **47a,b** было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Поскольку оба координационных полимера имеют схожее строение, рассмотрим их строение более подробно на примере соединения **47a** (Рисунок 16).

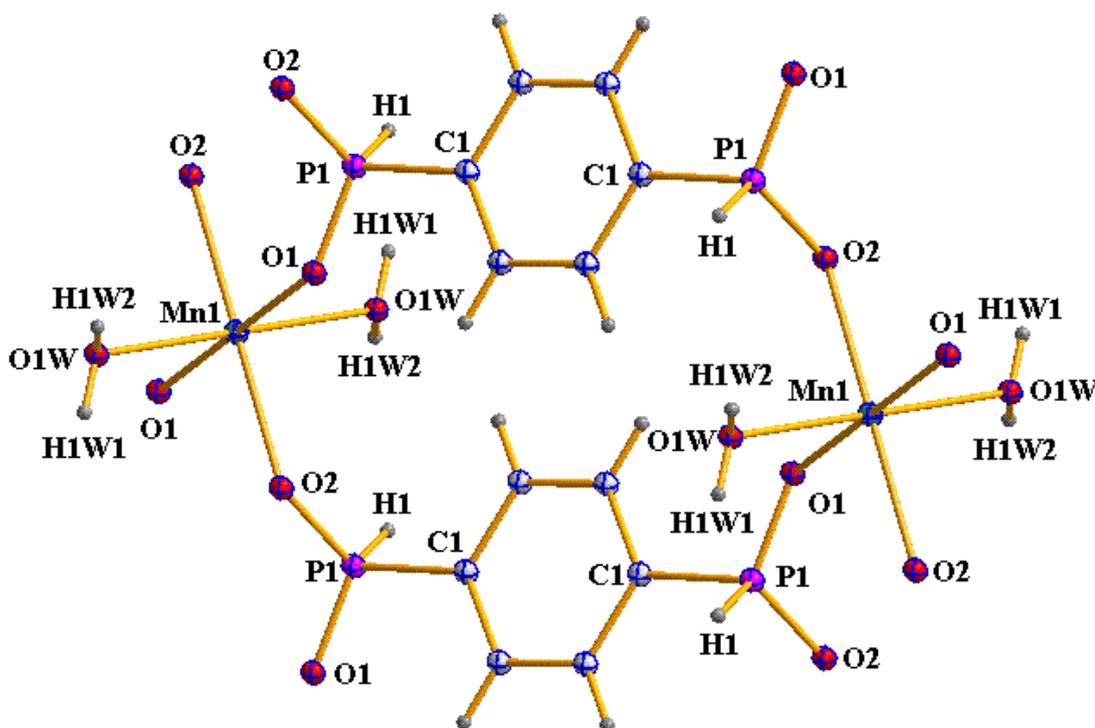


Рисунок 16. Строение координационного полимера **47a** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид

Оба атома кислорода фосфинатной группы принимают участие в связывании с ионами марганца, реализуя тем самым симметричный тип координации 2.11s. Ион марганца (II) имеет октаэдрическое координационное окружение, образованное двумя молекулами воды в аксиальных позициях и четырьмя атомами кислорода четырёх фосфорильных групп в экваториальных позициях.

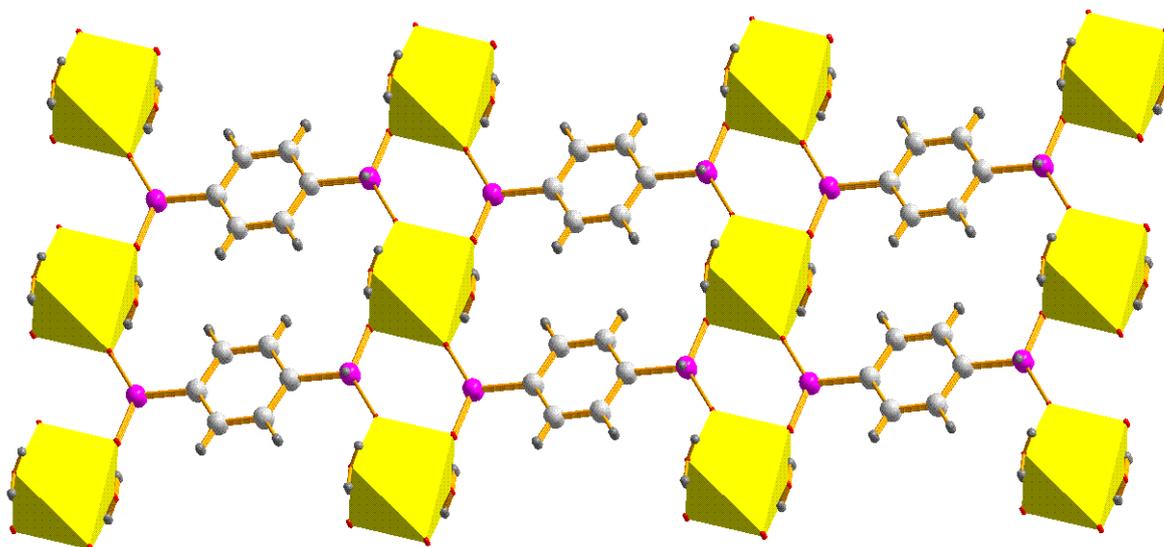


Рисунок 17. Строение координационного полимера **47a** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

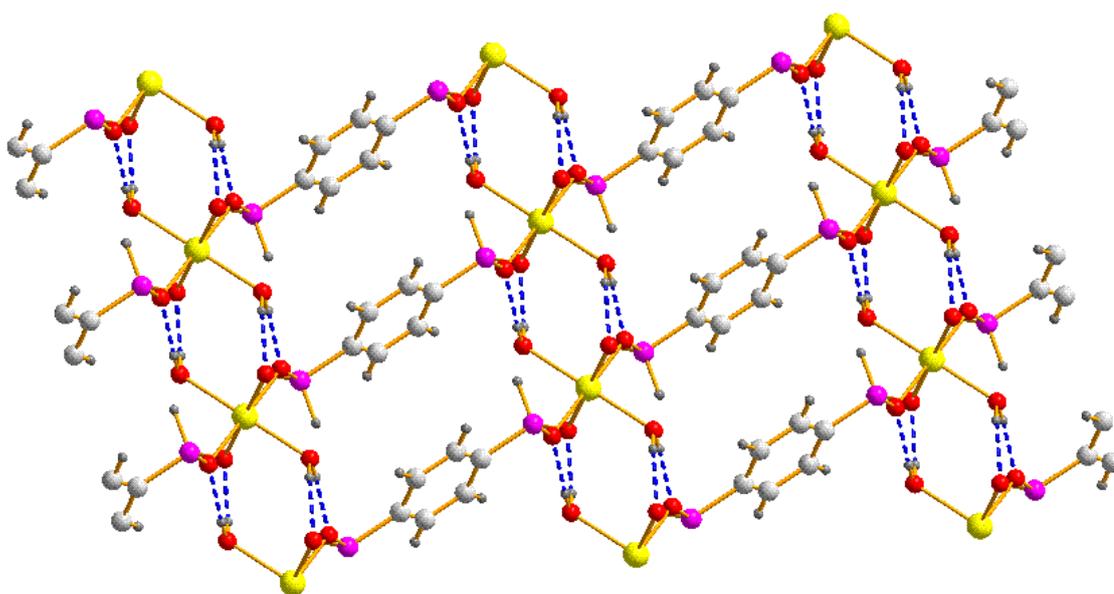


Рисунок 18. Супрамолекулярная 3D архитектура координационного полимера **47a** по данным рентгеноструктурного анализа

В обоих изоструктурных полимерах общей формулы $[M(O_2P(H)-C_6H_4-(H)PO_2)(H_2O)_2]_n$ кислота **2** 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 (Рисунок 18). Длины всех водородных связей меньше 3 Å (Таблица 10), а параметры связей М-О являются типичными для фосфинатов переходных металлов [106, 112, 114].

Таблица 10. Основные геометрические параметры: длина связи и валентные углы в координационных полимерах **47a-b**.

	47a	47b
Длины связи, Å		
M(1)-O(1)	2.194(2)	2.039(1)
M(1)-O(2)	2.180(2)	2.024(2)
P(1)-O(1)	1.511(2)	1.521(1)
P(1)-O(2)	1.515(2)	1.525(1)
P(1)-H(1)	1.29(2)	1.34(2)
P(1)-C(1)	1.806(2)	1.806(2)
H(1w1)-O(1)	1.954	1.986
H(1w2)-O(2)	2.016	2.021
Валентные углы, °		
O(1)-P(1)-O(2)	117.03(9)	116.86(8)
O(1)-P(1)-H(1)	109.6(9)	109.6(9)
O(2)-P(1)-H(1)	108.3(9)	110.2(9)
O(1)-P(1)-C(1)	109.13(9)	108.95(8)
O(2)-P(1)-C(1)	108.62(1)	108.78(8)
H(1)-P(1)-C(1)	103.2(9)	102.1(9)
O(1w)-H(1w1)-O(1)	161.83	167.18
O(1w)-H(1w2)-O(2)	158.59	155.23

Таким образом, варьирование условий реакции, в частности, температуры проведения процесса, позволяет синтезировать двумерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот. Вместе с тем, дальнейшее

повышение температуры, а именно, проведение реакций в условиях сольвотермического синтеза в закрытых автоклавах, не приводит к изменению направления процесса и образованию трёхмерных координационных полимеров. Следовательно, полученные результаты позволяют сделать два вывода – во-первых, одномерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот можно рассматривать как продукты кинетического контроля реакции комплексообразования, в то время как двумерные являются продуктами термодинамического контроля. Во-вторых, для получения трёхмерных координационных полимеров необходимо применение дополнительных лигандов, обеспечивающих образование металлоорганических каркасов как потенциальных материалов для сорбции газов.

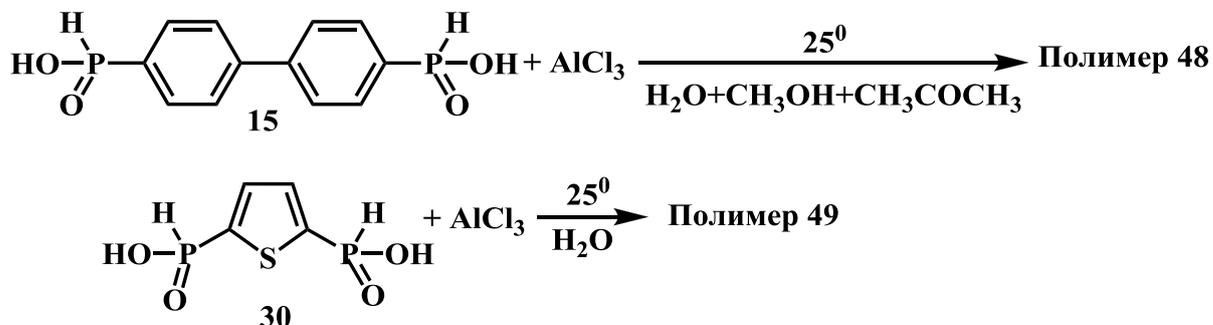
2.4.3. Трёхмерные координационные полимеры на основе арендиил-бисфосфиновых кислот

С точки зрения инженерии кристаллов, образование трёхмерных координационных полимеров возможно двумя способами – с использованием дополнительных нейтральных лигандов, таких как 4,4'-дипиридил, которые могли бы заместить молекулы воды в координационной сфере металла, давая тем самым дополнительную сшивку дву- или одномерных координационных полимеров в трёхмерный, либо с применением обладающего дополнительными вакантными координационными местами трёхвалентного иона металла или трёхдентантной кислоты в качестве центрального иона.

Вместе с тем, многочисленные попытки синтеза трёхмерных координационных полимеров на основе реакций 1,3,5-бензолтриил-трис(Н-фосфиновой кислоты) (**19**) с соединениями переходных или редкоземельных металлов окончились безрезультатно – во всех случаях имеет место образование осадков, состав которых соответствует трёхмерным координационным полимерам, однако, являющихся рентгеноаморфными.

Образование схожих осадков имеет место и при взаимодействии 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**15**) и 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**30**) с хлоридом алюминия при комнатной температуре.

Хотя по данным элементного анализа в полимерах **48**, **49** отсутствует хлор, а согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа соотношение металл-лиганд составляет 2:3, что косвенно указывает на образование трёхмерных координационных полимеров, аморфная природа осадков не позволила установить их строение методом рентгеноструктурного анализа.



Вместе с тем, дополнительное подтверждение трёхмерного строения координационных полимеров **48**, **49** было получено при изучении их сорбционных свойств. Для этого образцы соединений **48**, **49** были подвергнуты сверхкритической сушке с использованием диоксида углерода. Ниже представлены две изотермы адсорбции/десорбции азота высушенными образцами полимеров **48** и **49** (Рисунок 19)¹.

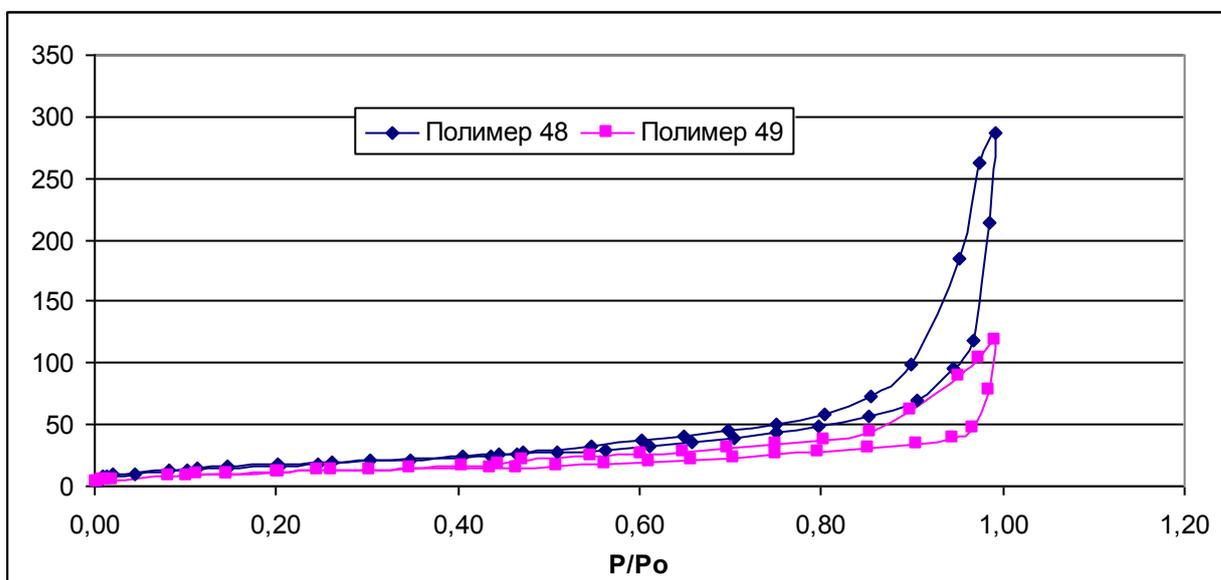


Рисунок 19. Изотермы адсорбции N₂ полимерами **48** и **49**

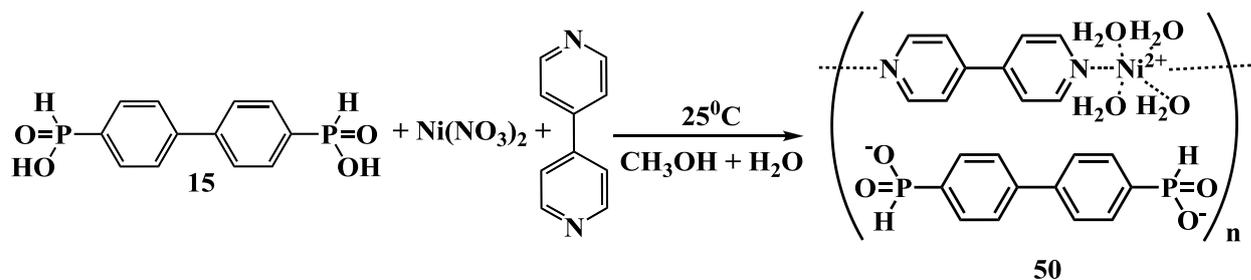
¹ Измерения проведены в ТУ г. Дрезден

Вид изотермы адсорбции относится к типу V, характерному для адсорбции паров на мезопористых и микропористых носителях, что косвенно указывает на образование трёхмерных координационных полимеров.

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. Кроме того, следует отметить, что нагревание смеси арендиил-дикарбоновых кислот, солей переходных металлов и 4,4'-дипиридила приводит к формированию трёхмерных координационных полимеров [140, 141].

Вместе с тем, нами показано, что в аналогичных условиях кислоты **5** или **15** 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 кислоты **15** и 4,4'-дипиридила с раствором нитрата никеля (II) при комнатной температуре был получен координационный полимер **50** (Рисунок 20), имеющий солевую структуру [142].



Строение соединения **50** подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 20). Молекула полимера **50** 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.

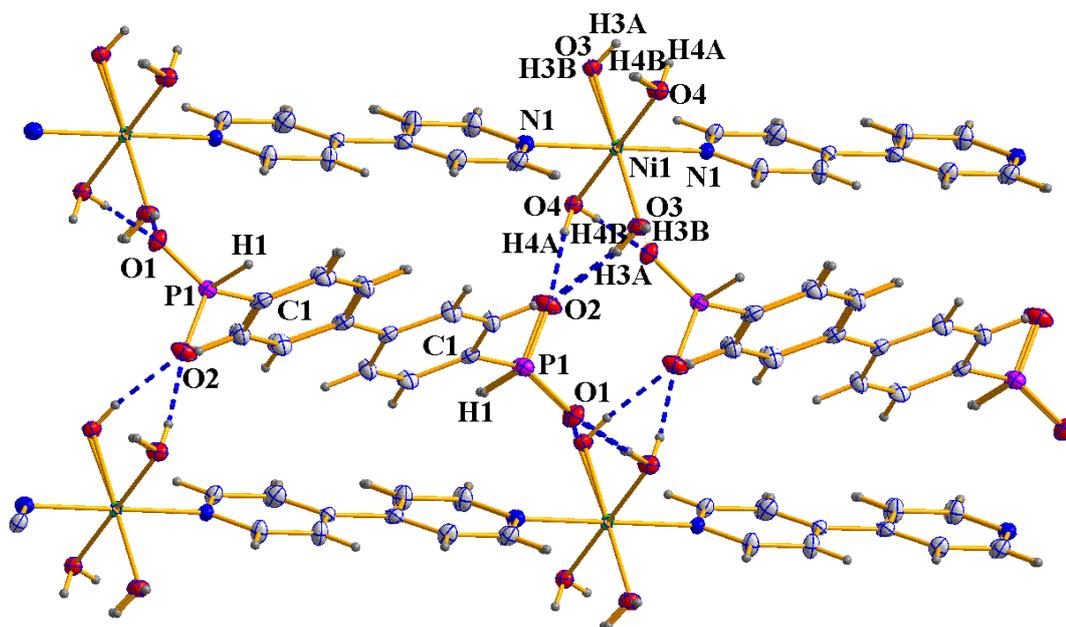


Рисунок 20. Строение координационного полимера **50** по данным рентгеноструктурного анализа. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Ni(1)-N(1) 2.1020(2), P(1)-O(1) 1.5144(1), P(1)-O(2) 1.5022(1), P(1)-H(1) 1.3991(1), P(1)-C(1) 1.8048(2); валентные углы (°): O(1)-P(1)-O(2) 117.36(2), O(1)-P(1)-H(1) 107.65(2), O(2)-P(1)-H(1) 108.54(2), O(1)-P(1)-C(1) 108.83(2), O(2)-P(1)-C(1) 109.39, C(1)-P(1)-H(1) 104.27(3). Параметры водородных связей: длина связи (Å): H(3B)-O(1) 1.914, H(3A)-O(2) 1.931, H(4A)-O(2) 1.997, H(4B)-O(1) 1.919; угол (°): O(3w)H(3B)O(1) 164.43, O(3w)H(3A)O(2) 171.53, O(4w)H(4A)O(2) 172.17, O(4w)H(4B)O(1) 178.05

В кристалле имеются многочисленные невалентные взаимодействия, в том числе водородные связи между фосфонатными атомами кислорода и молекулами координированной воды (Рисунок 21). Структуру кристалла можно рассматривать как структуру ионных каналов, образованных положительно заряженными полимерными цепями, состоящими из катионов Ni²⁺, окружённых четырьмя молекулами воды и соединённых молекулами 4,4'-дипиридила, между которыми находятся анионы кислоты.

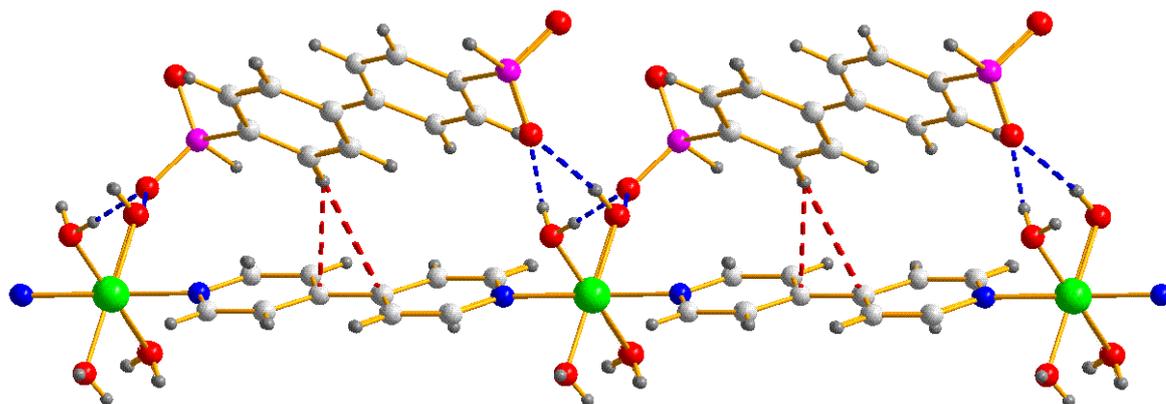


Рисунок 21. Изображение структуры полимера **50**, иллюстрирующее невалентные взаимодействия

Согласно данным Кембриджской кристаллографической базы (CCDC), в большинстве случаев торсионный угол между плоскостями фениленовых колец в бифениле находится в интервале от 10° до 30° , в тоже время число соединений с компланарным расположением фениленовых колец ($\varphi < 1^\circ$) также велико (Рисунок 22).

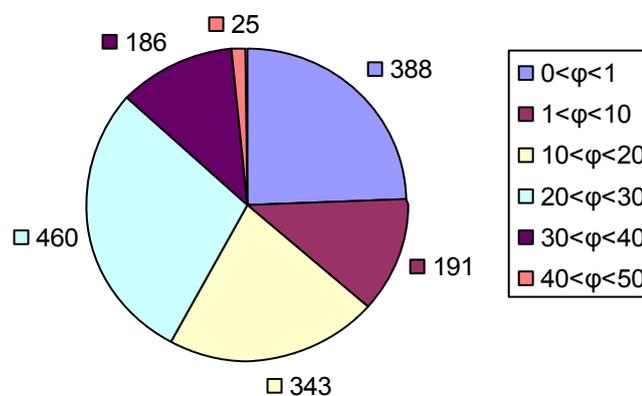


Рисунок 22. Статистическое распределение соединений, содержащих бифенильный участок, в зависимости от торсионного угла (φ , $^\circ$) между плоскостями фениленовых колец

Расчёты, проведённые методом теории функционала плотности при использовании гибридной функции B3LYP и базисного набора 6-31G, для молекулы кислоты **15** показали, что энергетическому минимуму соответствует

структура, в которой фениленовые кольца развернуты друг относительно друга на угол 37.8° (Рисунок 23)¹ [142].

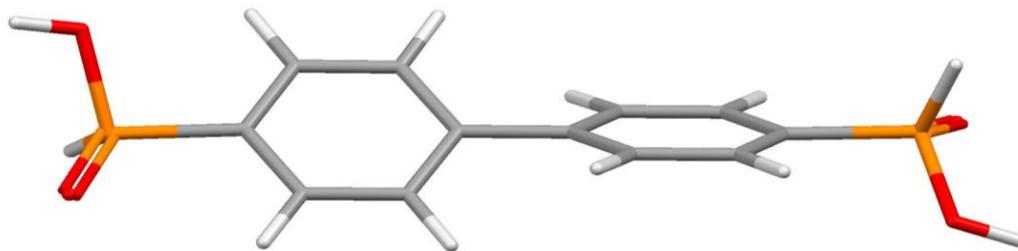
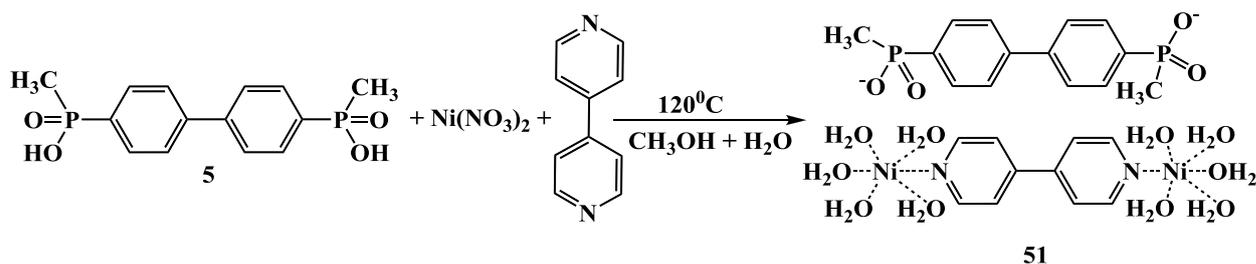


Рисунок 23. Молекулярная структура кислоты **15** согласно данным квантово-химических расчетов

Таким образом, депротонирование кислоты способствует вращению вокруг С-С-связи бифенильного фрагмента. Компланарное расположение фениленовых колец обусловлено, по всей видимости, эффектом плотной кристаллической упаковки и невалентными взаимодействиями.

Образование дискретных комплексов имеет место и в ходе реакций 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**5**) с ионами никеля. Так, продолжительное нагревание при 120°C водно-метанольного (4:1) раствора эквимольной смеси кислоты **5**, нитрата никеля (II) и 4,4'-дипиридила приводит к образованию комплекса **51**, строение которого было установлено методом рентгеноструктурного анализа.



Молекулы соединения **51** 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

¹ Квантово-химические расчёты произведены м.н.с. Туфатуллиным А.И. и д.х.н., зав. лаборатории дифракционных методов исследований Катаевой О.Н. (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

аксиальном положении. Каждая молекула 4,4'-дипиридила связана с двумя ионами никеля (Рисунок 24).

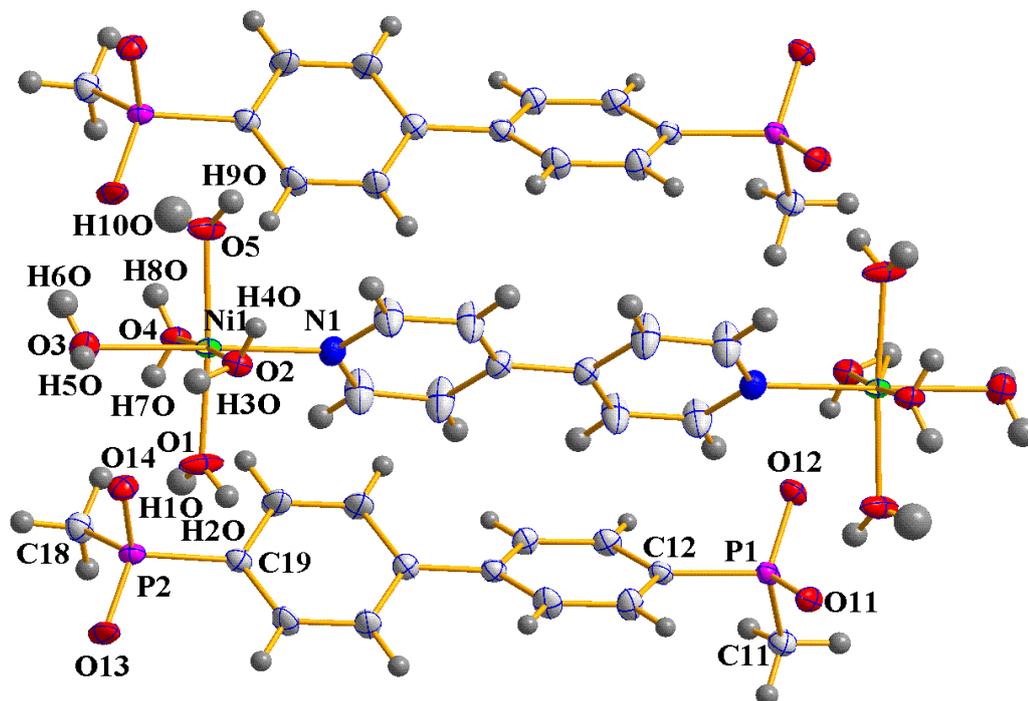


Рисунок 24. Строение комплексной соли **51** по данным рентгеноструктурного анализа. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Ni(1)-N(1) 2.0915(17), P(1)-O(11) 1.513(1), P(1)-O(12) 1.504(2), P(2)-O(13) 1.517(1), P(2)-O(14) 1.508(2), P(1)-C(11) 1.791(2), P(1)-C(12) 1.815(2), P(2)-C(18) 1.786(2), P(2)-C(19) 1.811(2); валентные углы (°): O(11)-P(1)-O(12) 114.96(8), O(13)-P(2)-O(14) 114.57(8), O(11)-P(1)-C(12) 108.88(9), O(14)-P(2)-O(19) 106.54(8), O(12)-P(1)-C(11) 111.0(1), O(14)-P(2)-C(18) 109.81(9), O(11)-P(1)-C(12) 108.88(9), O(13)-P(2)-C(19) 109.91(8), O(11)-P(1)-C(11) 108.0(1), O(13)-P(2)-C(18) 109.98(9), C(11)-P(1)-C(12) 105.6(1), C(18)-P(2)-C(19) 106.54(8)

Кристаллическая упаковка соединения **51** формируется набором различных факторов. В частности, имеет место Т-стэкинг (Рисунок 25).

Другим фактором, определяющим как кристаллическую упаковку, так и конформацию молекулы **51** (в частности, взаимное расположение фениленовых групп бифенильного спейсера), являются многочисленные водородные связи между молекулами воды, координационно связанной с атомами никеля (O1 – O5 и O6 – O10), а также упорядоченной воды в кристалле (O19, O20) и фосфинатными атомами кислорода (Рисунок 26).

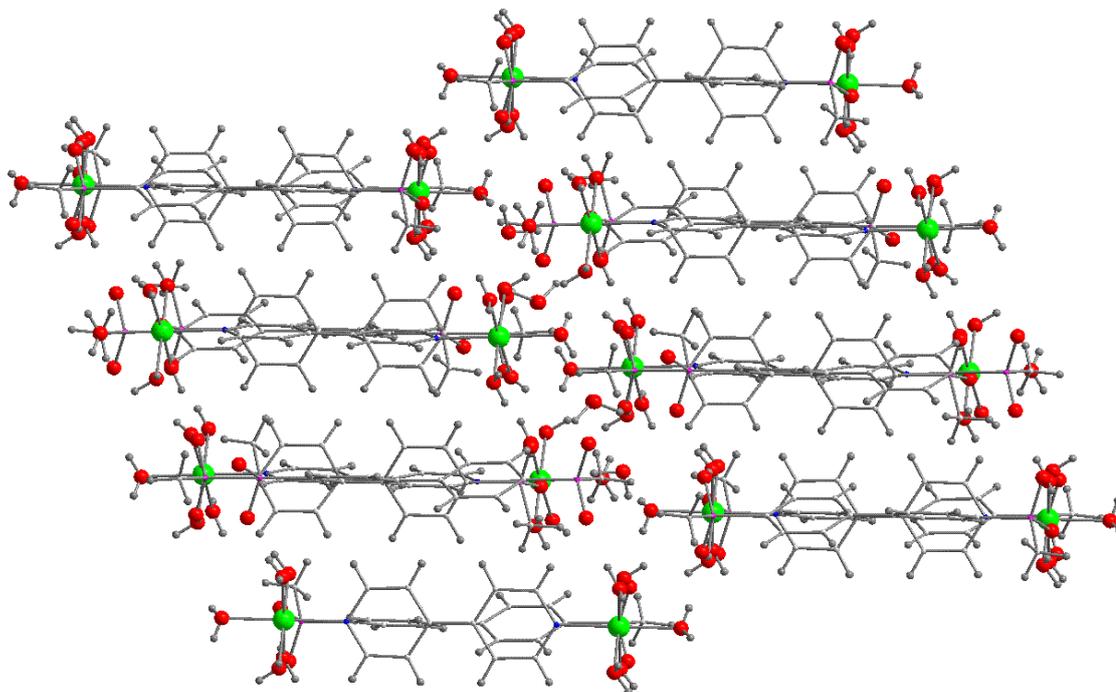


Рисунок 25. Кристаллическая упаковка комплекса **51** по данным рентгеноструктурного анализа

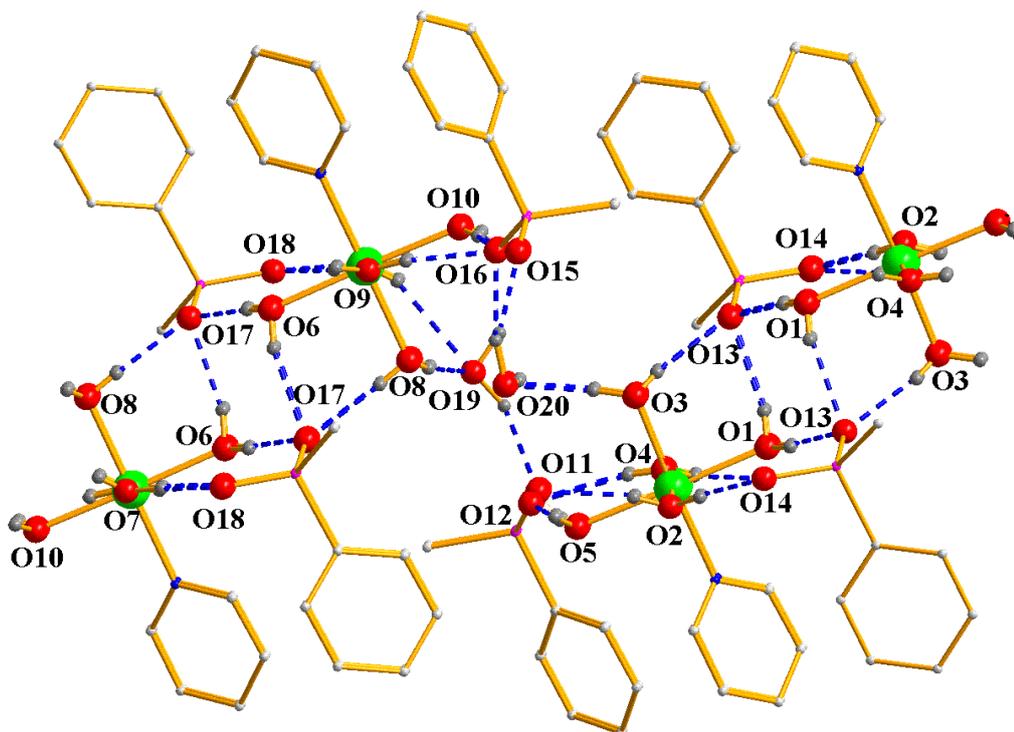


Рисунок 26. Невалентные межмолекулярные взаимодействия в комплексе **51**

Образование дискретных комплексов, хотя и несколько другого строения, имеет место и в ходе реакции кислоты **5** с нитратом кобальта и 4,4'-дипиридилем –

нагревание водно-метанольного (4:1) раствора кислоты **5** с двумя эквивалентами 4,4'-дипиридила и одним эквивалентом нитрата кобальта (II) при 90°C в течение 12 часов приводит к образованию комплекса **52**, в котором на один атом металла приходится две молекулы 4,4'-дипиридила [143].

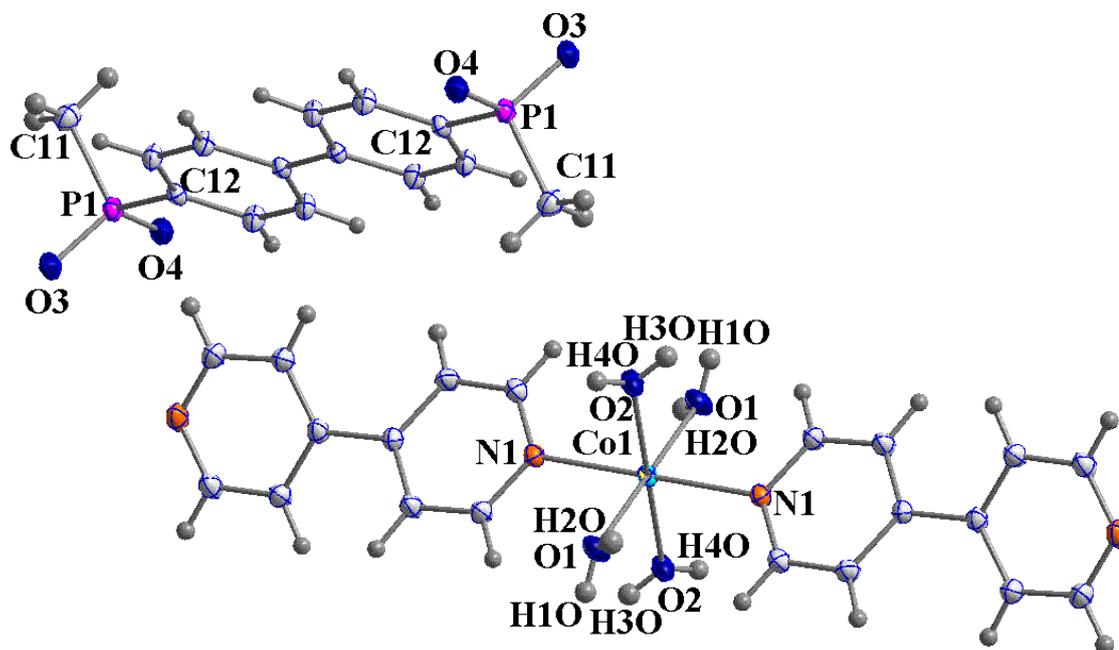
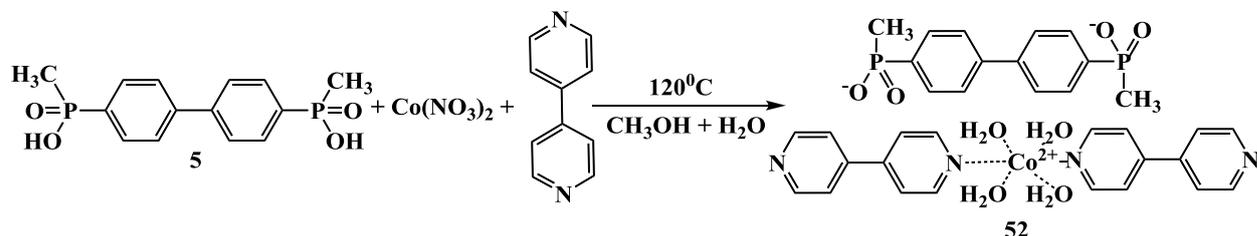


Рисунок 27. Кристаллическая структура комплекса **52** по данным рентгеноструктурного анализа. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Co(1)-N(1) 2.177(1), P(1)-O(4) 1.502(2), P(1)-O(3) 1.521(1), P(1)-C(11) 1.799(2), P(1)-C(12) 1.810(1); валентные углы (°): O(3)-P(1)-O(4) 116.80(6), O(4)-P(1)-C(11) 110.06(7), O(3)-P(1)-C(11) 107.95(7), O(4)-P(1)-C(12) 108.28(6), O(3)-P(1)-C(12) 108.15(6), C(11)-P(1)-C(12) 104.95(7)

Строение комплекса **52** установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа. Молекулы соединения **52** 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 27).

В комплексной соли **52** образуются трёхмерные полимерные сетки за счёт многочисленных водородных связей между молекулами воды, находящимися в координационной сфере кобальта (O2, O7), а также сольватной воды в кристалле (O1, O3-O6) и фосфинатными атомами кислорода (Рисунок 28) [143].

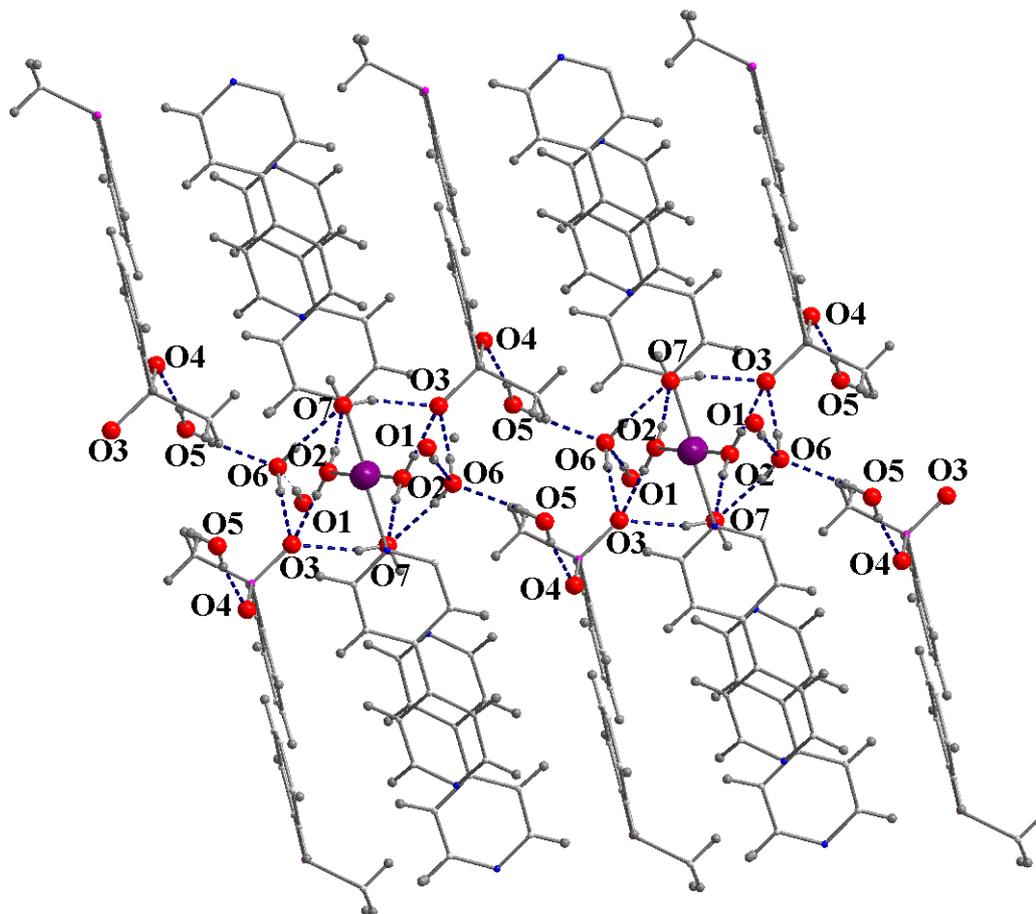


Рисунок 28. Невалентные взаимодействия в кристалле комплекса **52**

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 этой связи необходимо упомянуть работу [36], в которой описан синтез одномерного полимера состава $[\text{Co}(2,2'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{dbp})]_n$ (**53**) и комплексной соли состава $[\text{Ni}(2,2'\text{-bipy})_2(\text{H}_2\text{dbp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

(54), образование которых по мнению авторов напрямую зависит от угла поворота фениленовых колец в бифениле. (Рисунок 29). Так, в полимере 53 угол закручивания составляет $16,46^\circ$, а в комплексной соли 54 – $39,04^\circ$.

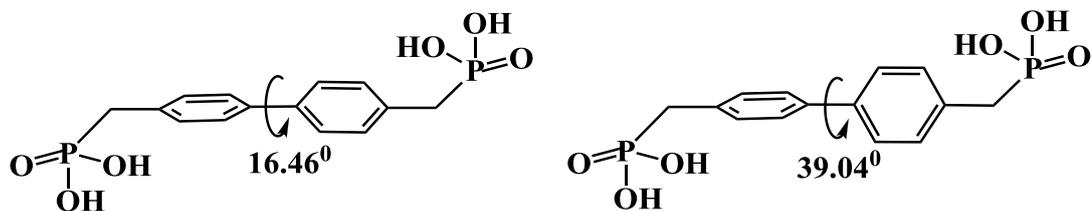
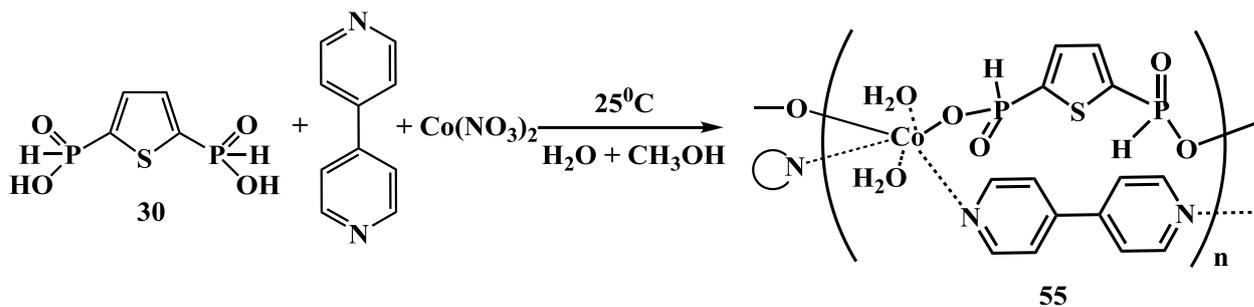


Рисунок 29. Схема поворота фениленовых колец бифенила в соединении (53) и (54).

В полученных нами комплексных солях и координационном полимере солевой структуры углы поворота составляют $55,6^\circ$ (50, 51) и $33,7^\circ$ (52), что, по аналогии с вышеприведенными данными, свидетельствует о том, что увеличение угла закручивания влечёт за собой отсутствие координации обеих фосфорильных групп с ионом комплексообразователем. 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-фосфиновой кислоты) (30) с 4,4'-дипиридилем и нитрата кобальта (II) был получен первый двумерный полимер 55, структура которого была охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа.



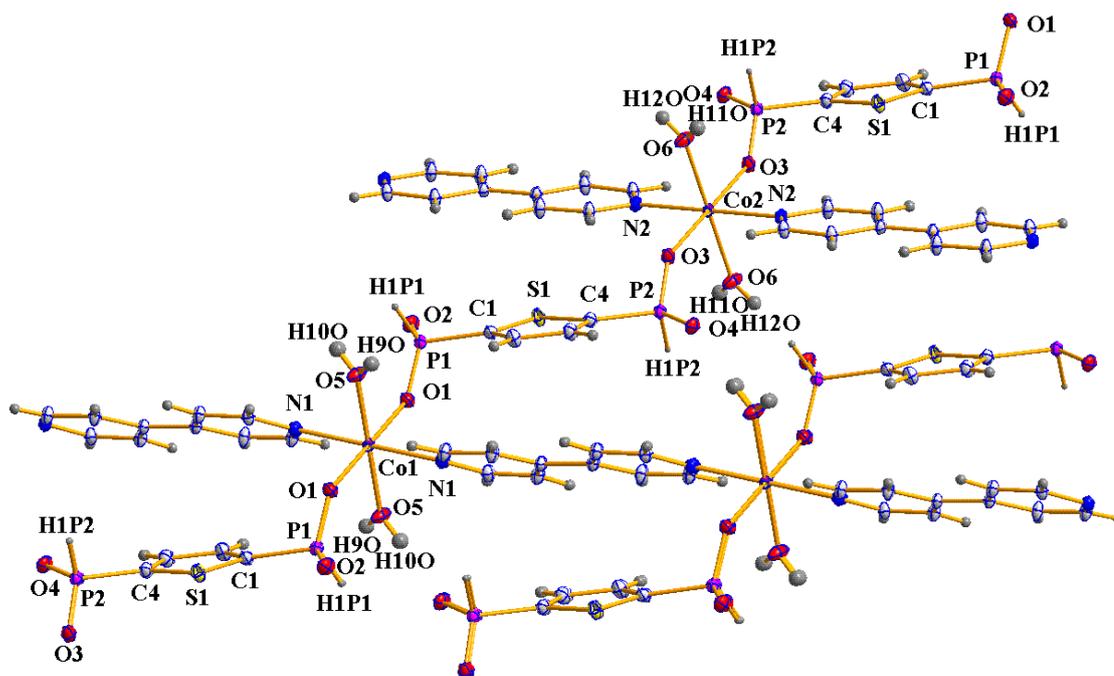


Рисунок 30. Строение координационного полимера **55** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Co(1)-N(1) 2.129(1), Co(2)-N(2) 2.123(1), Co(1)-O(1) 2.0650(9), Co(2)-O(3) 2.0914(9), P(1)-O(1) 1.5036(9), P(1)-O(2) 1.500(1), P(2)-O(3) 1.4986(9), P(2)-O(4) 1.505(1), P(1)-H(1P1) 1.33(2), P(2)-H(1P2) 1.36(3), P(1)-C(1) 1.810(1), P(2)-C(4) 1.801(1); валентные углы (°): O(1)P(1)O(2) 118.04(6), O(3)P(2)O(4) 118.16(6), O(1)P(1)H(1P1) 111.3(7), O(2)P(1)H(1P2) 107.2(7), O(3)P(2)H(1P2) 106.9(7), O(4)P(2)H(1P2) 110.8(7), O(1)P(1)C(1) 106.59(6), O(2)P(1)C(1) 109.63(6), O(3)P(2)C(4) 109.59(6), O(4)P(2)C(4) 106.69(6), C(1)P(1)H(1P1) 103.2(7), C(4)P(2)H(1P2) 103.8(7)

Катионы кобальта соединения **55** 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 **30** играет роль бидентантного лиганда. Структуру полимера можно представить как одномерные зигзагообразные полимерные цепи, состоящие из ионов кобальта (II) и дианиона кислоты (**30**). В свою очередь цепи связываются молекулами 4,4'-дипиридила в двумерные слои (Рисунок 31).

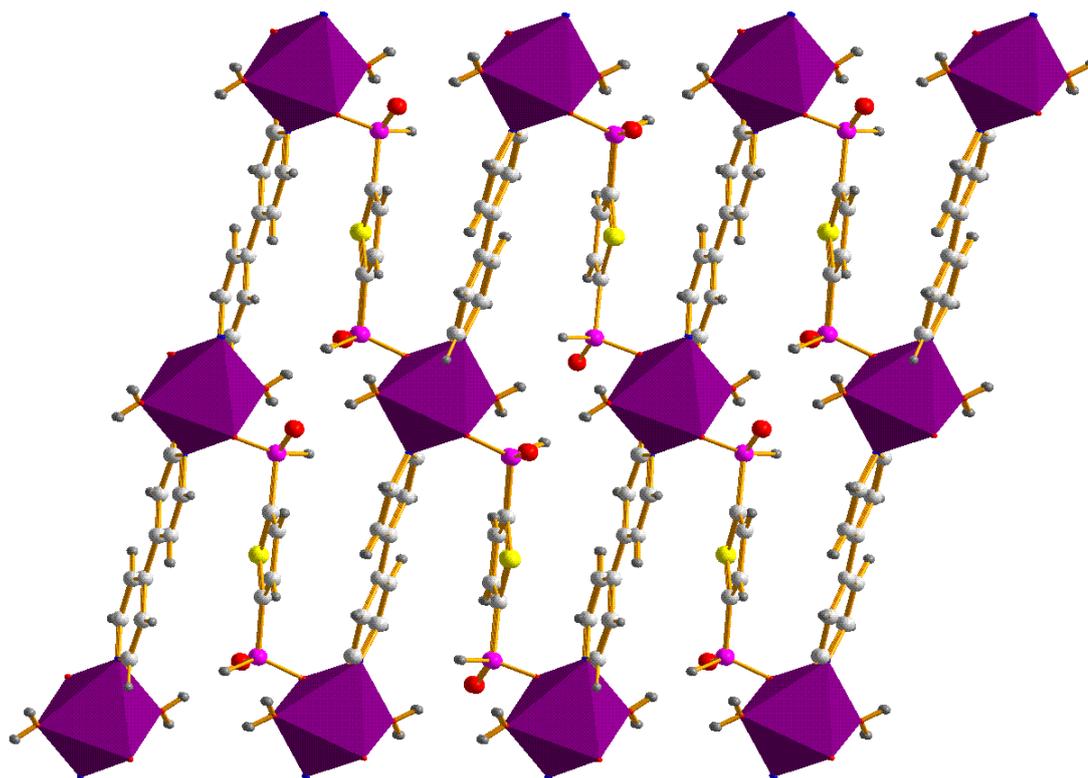


Рисунок 31. Строение координационного полимера **55** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

Супрамолекулярная структура координационного полимера образована многочисленными водородными связями между некоординированными атомами кислорода фосфинатных групп и атомами водорода молекул воды, находящихся в координационной сфере кобальта (Рисунок 32).

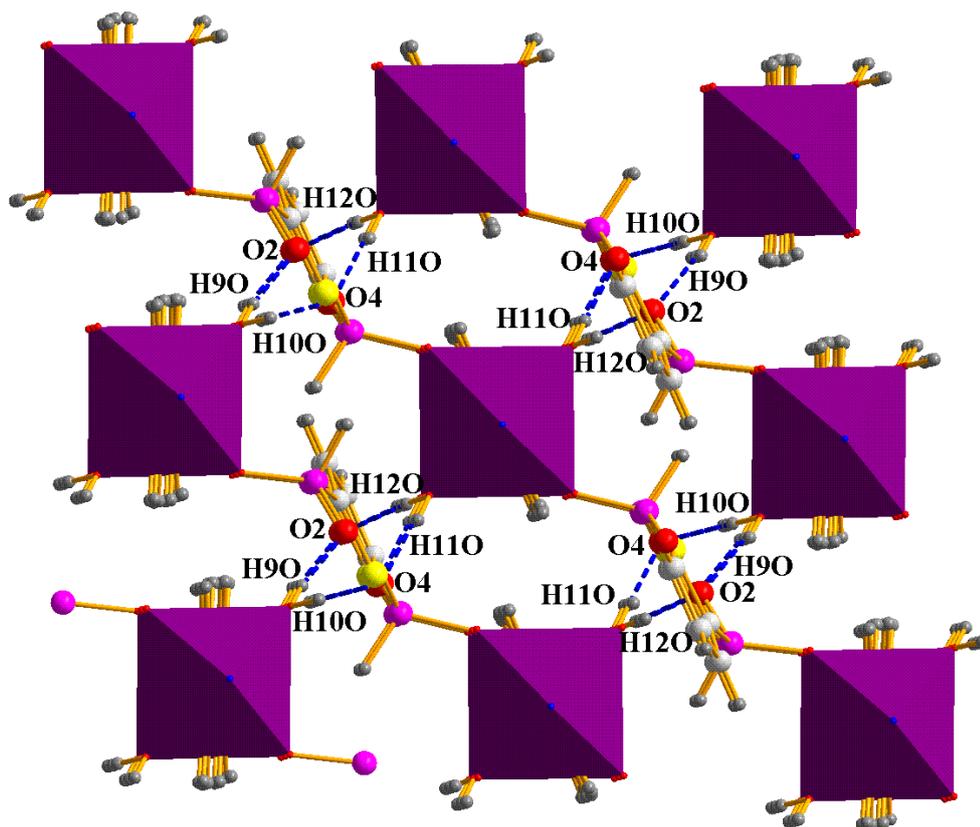
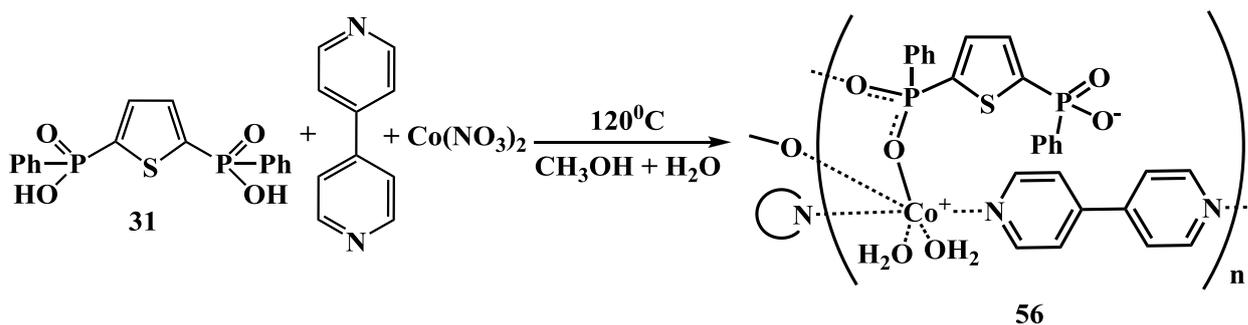


Рисунок 32. Трёхмерная супрамолекулярная структура координационного полимера **55** по данным рентгеноструктурного анализа. Параметры водородных связей: длина (Å): O(2)-H(9O) 2.088, O(2)-H(12O) 2.006, O(4)-H(10O) 1.883, O(4)-H(11O) 1.915; угол (°): O(2)H(9O)O(5) 172.01, O(2)H(12O)O(6) 175.86, O(4)H(10O)O(5O) 177.03, O(4)H(11O)O(6) 174.90



Образование схожего двумерного координационного полимера имеет место и в ходе реакции 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**31**) с нитратом кобальта (II) в присутствии 4,4'-дипиридила при 120°C. Строение полученного координационного полимера **56** установлено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 33).

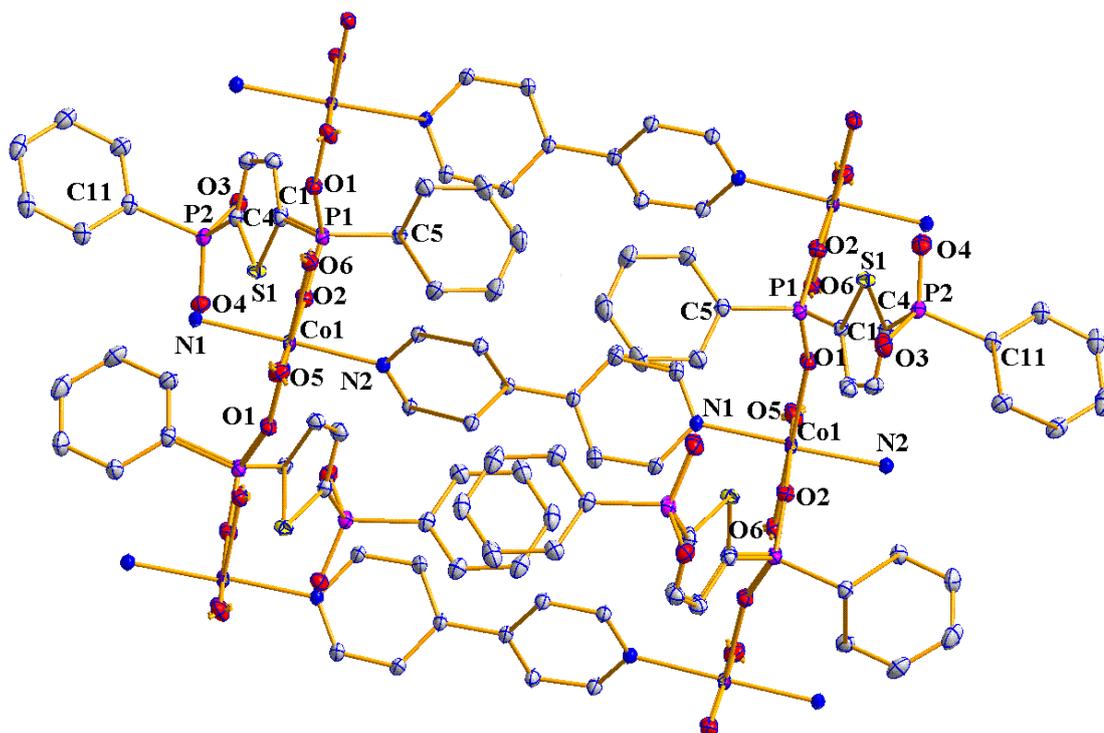


Рисунок 33. Структура координационного полимера **56** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид. Молекулы сокристаллизованного метанола и атомы водорода удалены для наглядности. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Co-N(1) 2.137(1), Co-N(2) 2.159(1), Co-O(1) 2.107(1), Co-O(2) 2.129(1), P(1)-O(1) 1.518(1), P(1)-O(2) 1.505(1), P(2)-O(3) 1.502(1), P(2)-O(4) 1.501(1), P(1)-C(Ph) 1.805(1), P(2)-C(Ph) 1.801(1), P(1)-C(1) 1.805(1), P(2)-C(4) 1.802(1); валентные углы (°): O(1)P(1)O(2) 116.50(6), O(3)P(2)O(4) 118.83(6), O(1)P(1)C(Ph) 109.70(6), O(2)P(1)C(Ph) 109.39(6), O(3)P(2)C(Ph) 107.47(6), O(4)P(2)C(Ph) 111.15(6), O(1)P(1)C(1) 107.05(6), O(2)P(1)C(1) 109.85(6), O(3)P(2)C(4) 106.65(6), O(4)P(2)C(4) 108.27(6), C(1)P(1)C(Ph) 103.56(6), C(4)P(2)C(Ph) 103.28(6)

Также, как и в координационном полимере **55**, в соединении **56** 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 (Рисунок 34).

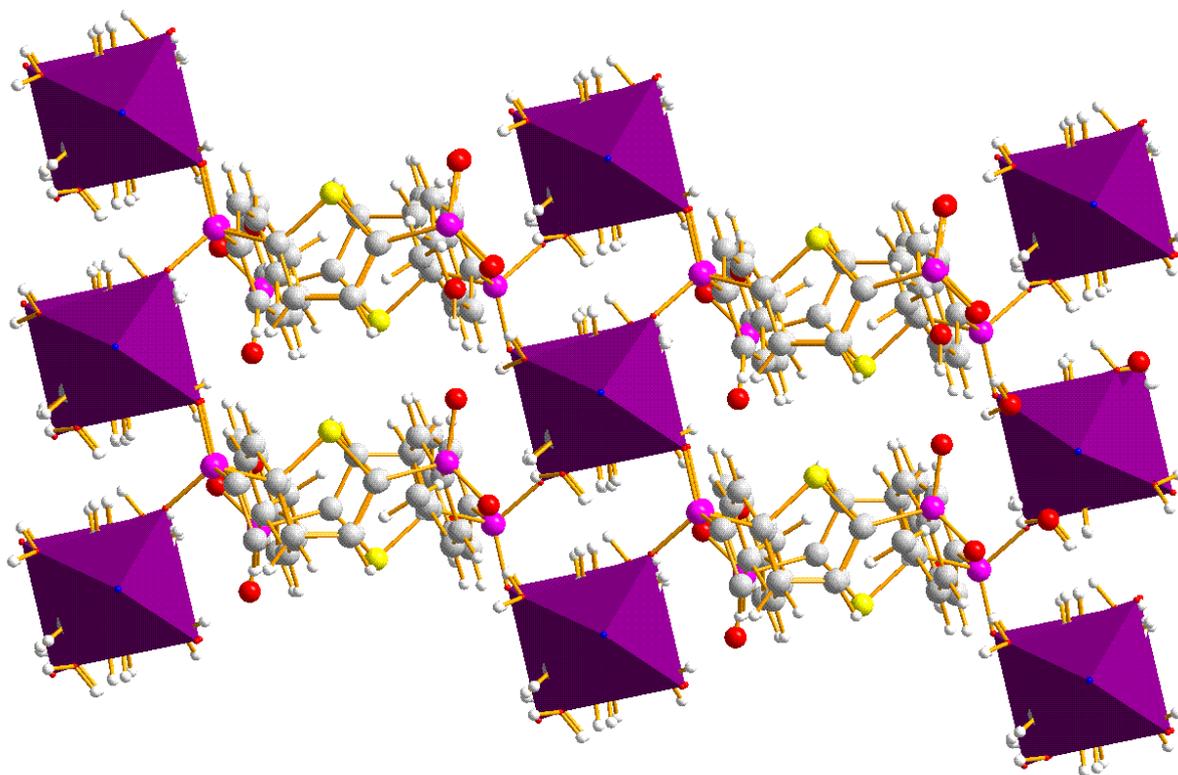


Рисунок 34. Строение координационного полимера **56** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

Некоординированная фосфинатная группа лиганда образует водородные связи с координационными молекулами воды и сокристаллизованной молекулой метанола (Рисунок 35).

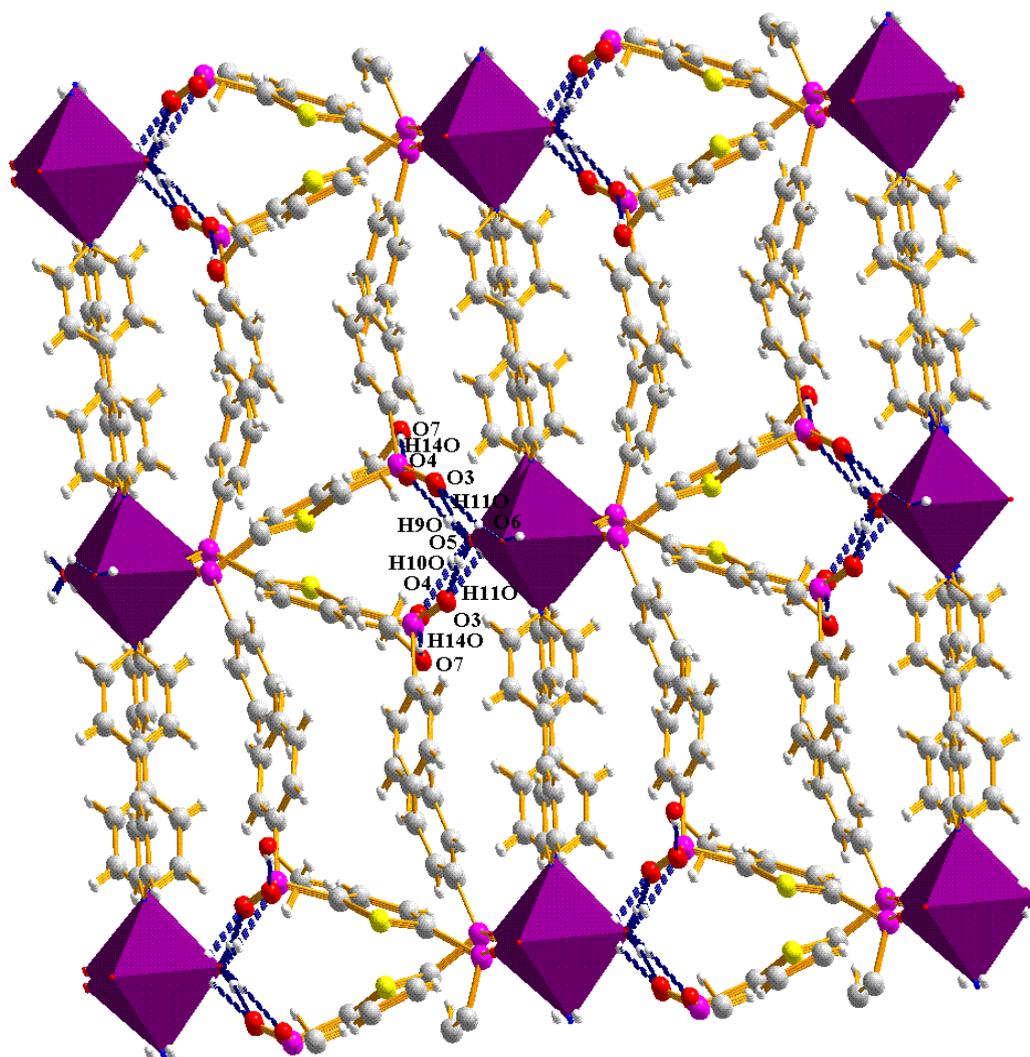
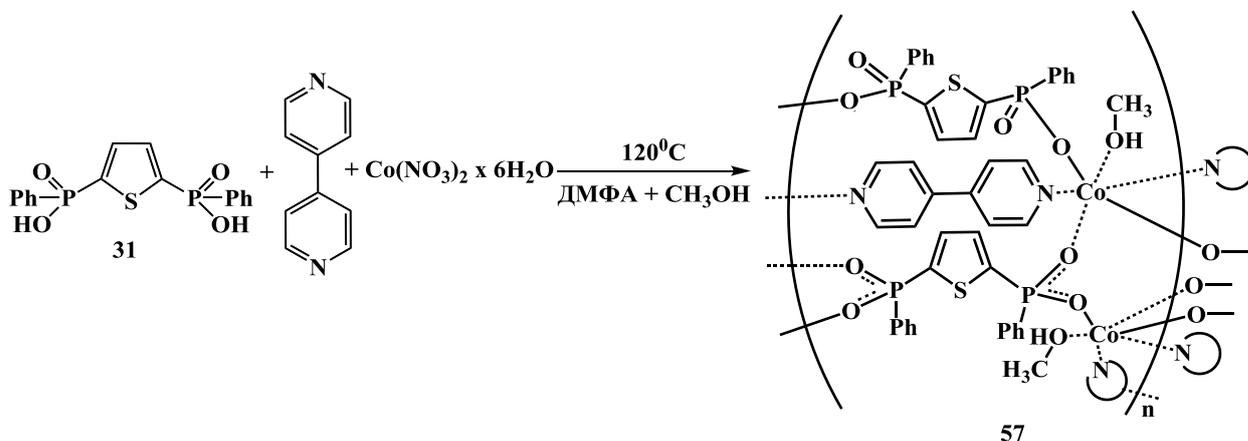


Рисунок 35. Строение координационного полимера **56** по данным рентгеноструктурного анализа. Параметры водородных связей: длина (Å): O(3)-H(10O) 1.950, O(3)-H(11O) 1.831, O(4)-H(9O) 1.887, O(4)-H(14O) 1.955; угол (°): O(3)H(10O)O(5) 165.09, O(3)H(11O)O(6) 165.92, O(4)H(9O)O(5) 172.67, O(4)H(14O)O(7) 169.36

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 **55**, **56**, которые занимают два координационных места и препятствуют

тем самым образованию трёхмерных полимеров. Для проверки данной гипотезы взаимодействие кислоты **31** с нитратом кобальта и 4,4'-дипиридилем было реализовано в неводной среде. В результате нами было синтезировано соединение **57**, являющееся согласно данным рентгеноструктурного анализа трёхмерным координационным полимером (Рисунок 36).



Атомы кобальта в полимере имеют октаэдрическое окружение, образованное двумя атомами азота двух молекул 4,4'-дипиридила в аксиальных положениях, тремя атомами кислорода фосфинатных групп трёх 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 кобальта. Строение полимера можно представить в виде начальных одномерных зигзагообразных полимерных цепей, в которых димерные единицы, состоящие из ионов кобальта (II), соединённых фосфинатными группами лиганда первого типа, связываются органической частью лиганда этого же типа в цепи, последние связываются в двумерные слои лигандами второго типа, которые в свою очередь сшиваются молекулами 4,4'-дипиридила в трёхмерную структуру (Рисунок 36).

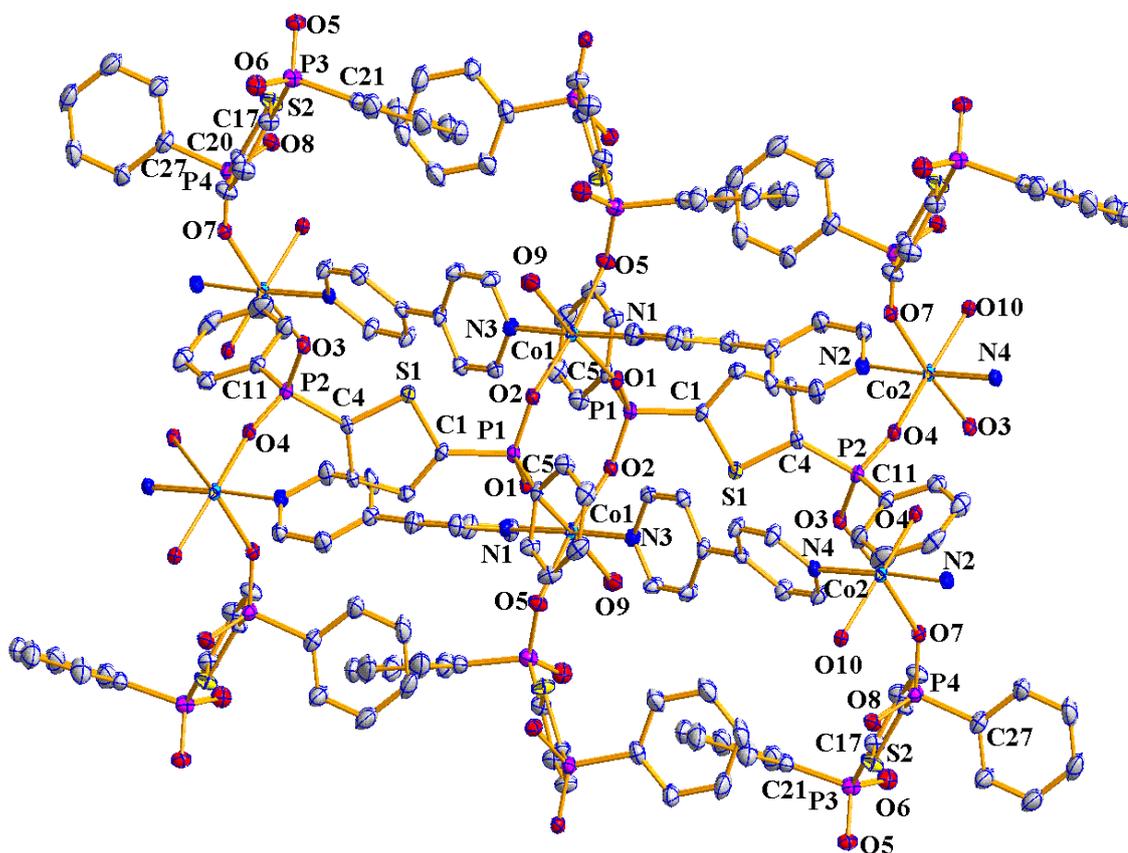


Рисунок 36. Строение координационного полимера **57** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид. На рисунке удалены атомы водорода для ясности. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Co(1)-N(1) 2.153(3), Co(1)-N(3) 2.138(3), Co(2)-N(2) 2.171(3), Co(2)-N(4) 2.190(3), Co(1)-O(1) 2.059(2), Co(1)-O(2) 2.067(2), Co(1)-O(5) 2.104(2), Co(2)-O(3) 2.057(2), Co(2)-O(4) 2.048(2), Co(2)-O(7) 2.099(2), P(1)-O(1) 1.498(2), P(1)-O(2) 1.501(2), P(2)-O(3) 1.506(2), P(2)-O(4) 1.491(2), P(3)-O(5) 1.503(2), P(3)-O(6) 1.504, P(4)-O(7) 1.505(2), P(4)-O(8) 1.505(2), P(1)-C(5) 1.809(4), P(2)-C(11) 1.806(14), P(3)-C(21) 1.804(4), P(4)-C(27) 1.798(3), P(1)-C(1) 1.812(3), P(2)-C(4) 1.797(3), P(3)-C(17) 1.789(4), P(4)-C(20) 1.803(4); валентные углы (°): O(1)P(1)O(2) 119.0(1), O(3)P(2)O(4) 119.2(1), O(5)P(3)O(6) 117.6(1), O(7)P(4)O(8) 117.4(1), O(1)P(1)C(P5) 108.9(1), O(2)P(1)C(5) 107.9(1), O(3)P(2)C(11) 109.3(1), O(4)P(2)C(11) 107.9(1), O(5)P(3)C(21) 109.7(1), O(6)P(3)C(21) 109.7(1), O(7)P(4)C(27) 108.8(1), O(8)P(4)C(27) 109.3(1), O(1)P(1)C(1) 106.5(1), O(2)P(1)C(1) 107.5(1), O(3)P(2)C(4) 105.1(1), O(4)P(2)C(4) 107.6(1), O(5)P(3)C(21) 109.7(1), O(6)P(3)C(21) 108.9(1), O(7)P(4)C(27) 108.8(1), O(8)P(4)C(27) 109.3(1), C(1)P(1)C(5) 106.3(2), C(4)P(2)C(11) 107.3(2), C(17)P(3)C(21) 106.8(2), C(20)P(4)C(27) 107.3(2)

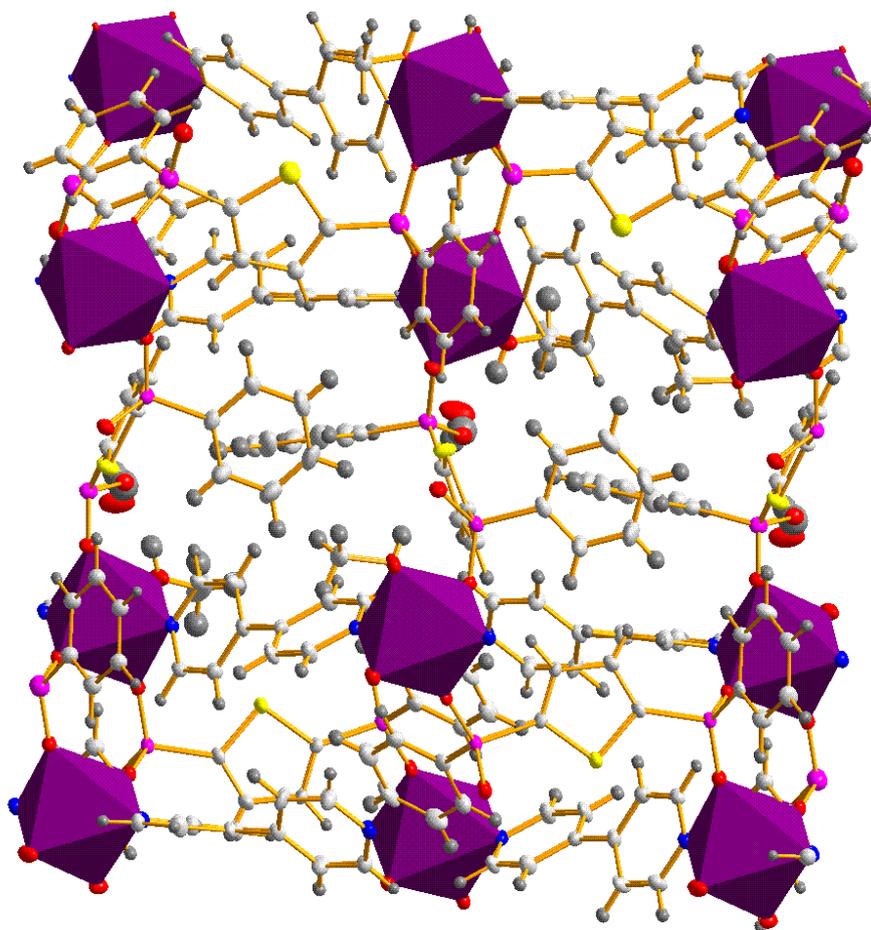


Рисунок 37. Строение координационного полимера **57** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

Структура дополнительно стабилизируется водородными связями между некоординированными фосфинатными атомами, молекулами кристаллизационного метанола и молекулами сокристаллизованной воды (Рисунок 38). Полимер **57** 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 свободное пространство, что препятствует сорбции малых молекул.

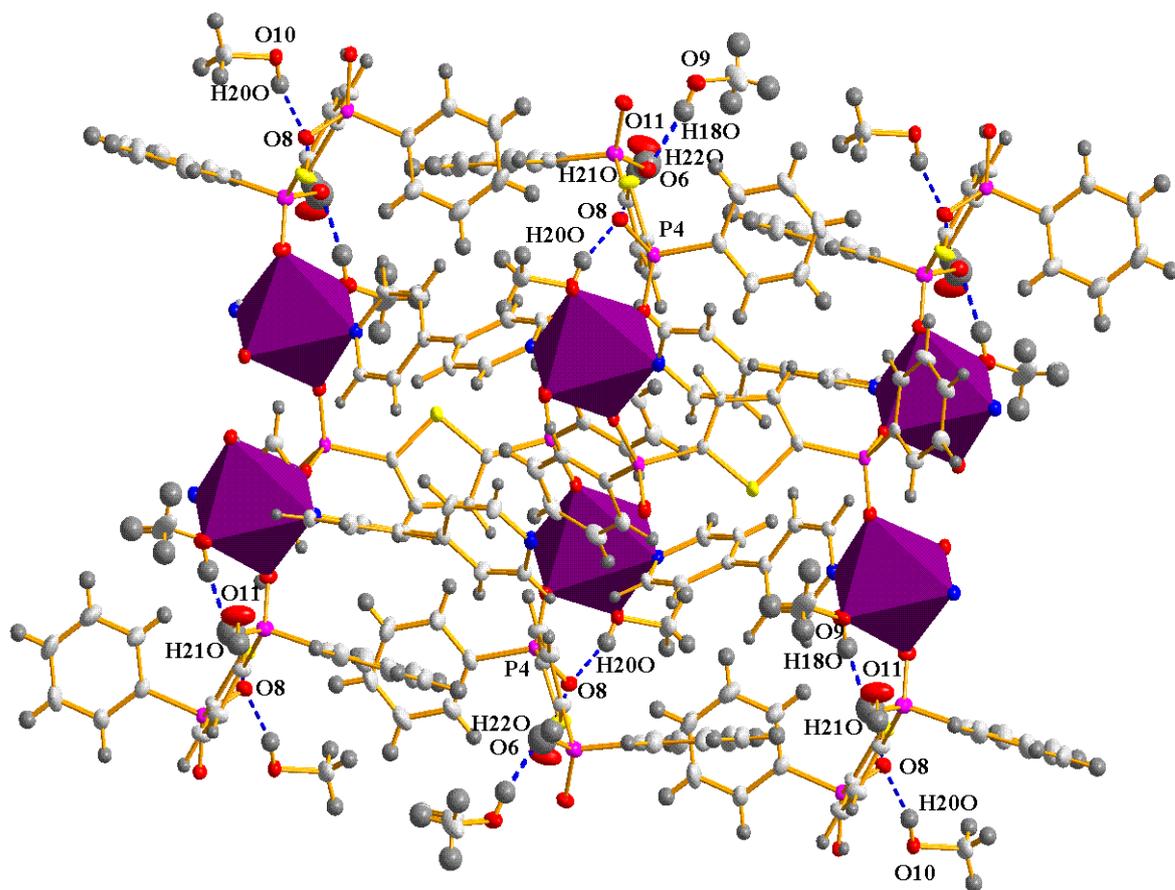
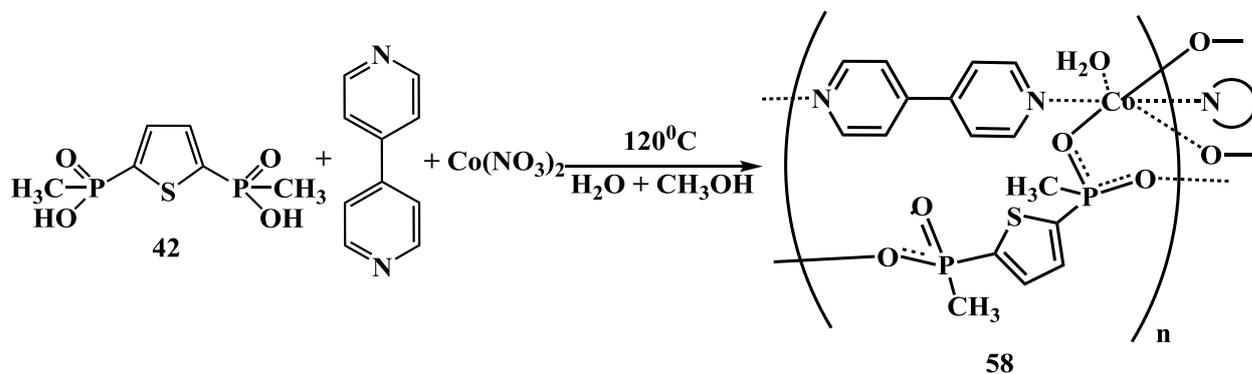


Рисунок 38. Структура координационного полимера **57** по данным рентгеноструктурного анализа. Параметры водородных связей: длина (Å): O(6)-H(18O) 1.819, O(6)-H(22O) 1.918, O(8)-H(20O) 1.899, O(8)-H(21O) 1.975; угол (°): O(6)H(18O)O(9O) 170.19, O(6)H(22O)O(11O) 155.87, O(8)H(20O)O(10O) 161.46, O(8)H(21O)O(11O) 162.53



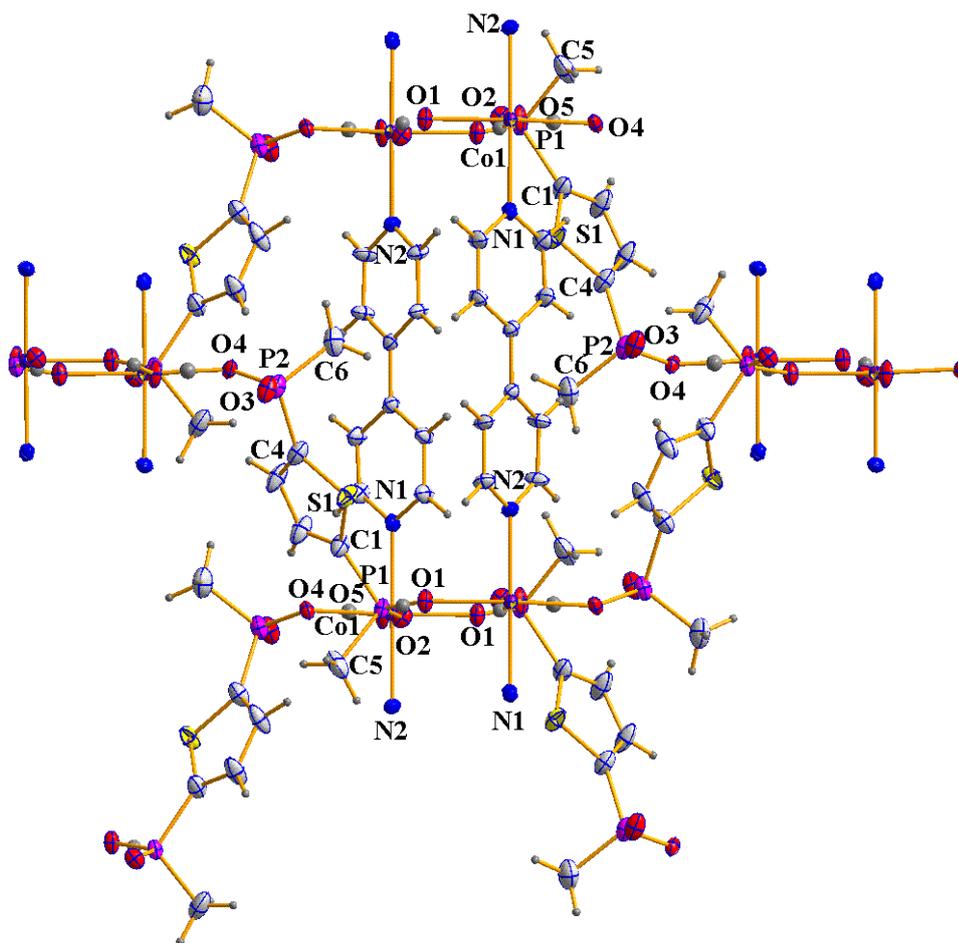


Рисунок 39. Строение координационного полимера **58** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид. Основные геометрические параметры: длина связи (Å): Co(1)-N(1) 2.1790(3), Co(1)-N(2) 2.139(24), Co(1)-O(1) 2.0622(2), Co(1)-O(2) 2.0721(2), Co(1)-O(4) 2.0551(2), P(1)-O(1) 1.4999(2), P(1)-O(2) 1.4895(2), P(2)-O(3) 1.4974(2), P(2)-O(4) 1.4969(2), P(1)-C(5) 1.7812(4), P(2)-C(6) 1.7682(14), P(1)-C(1) 1.8025(3), P(2)-C(4) 1.7904(3); валентные углы (°): O(1)P(1)O(2) 116.27(1), O(3)P(2)O(4) 117.41(1), O(1)P(1)C(5) 108.52(1), O(2)P(1)C(5) 110.03(1), O(3)P(2)C(6) 109.85(1), O(4)P(2)C(6) 108.69(1), O(1)P(1)C(1) 106.42(1), O(2)P(1)C(1) 108.81(1), O(3)P(2)C(4) 110.81(1), O(4)P(2)C(4) 104.34(1), C(1)P(1)C(5) 106.30(2), C(4)P(2)C(6) 104.93(2)

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) (**42**), 4,4'-дипиридила и нитрата кобальта (II) при 120°C было получено

соединение (**58**), являющееся согласно данным рентгеноструктурного анализа трёхмерным координационным полимером (Рисунок 39).

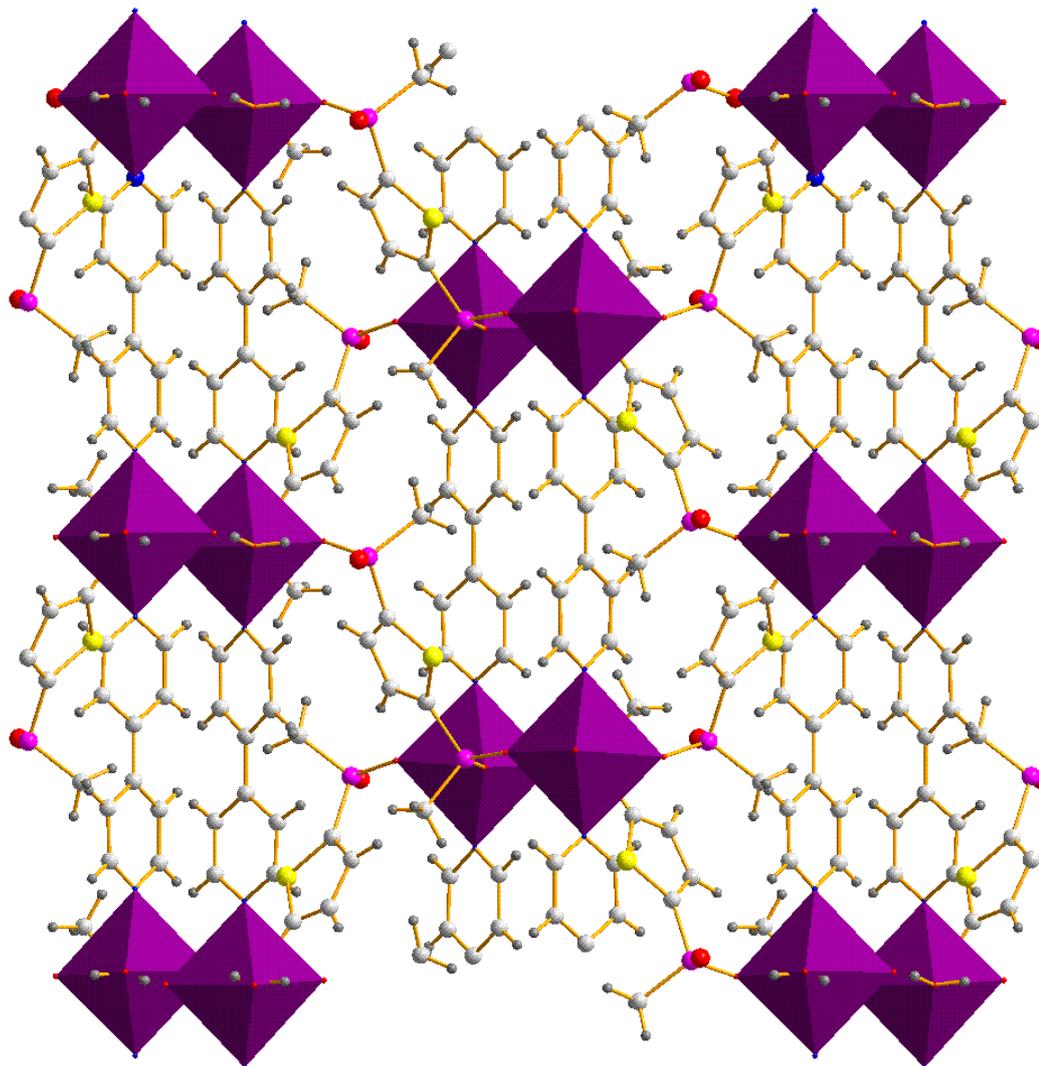
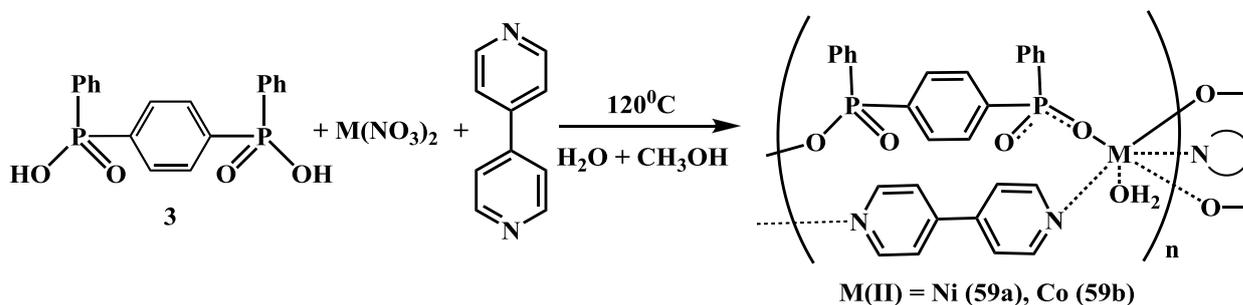


Рисунок 40. Строение координационного полимера **58** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

Катионы кобальта полимера **58** 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 **42** 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 (Рисунок 40).

Вместе с тем, для полимера **58** реализуется сверхплотная упаковка, характеризующаяся отсутствием пор. В тоже время микропоровый координационный полимер **59a** был получен нами в результате продолжительного нагревания трёхкомпонентной смеси водно-метанольных (4:1) растворов 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**3**), нитрата никеля (II) и 4,4'-дипиридила при 120°C. Строение полимера установлено на основе данных рентгеноструктурного анализа.



Аналогичный трёхмерный полимер **59b** был получен с ионами кобальта (II). В полимере **59a** 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 молекулы воды в экваториальных положениях. Кислота **3** в полимере играет роль тридентантного лиганда. Элементарное звено полимера **59a** 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 41).

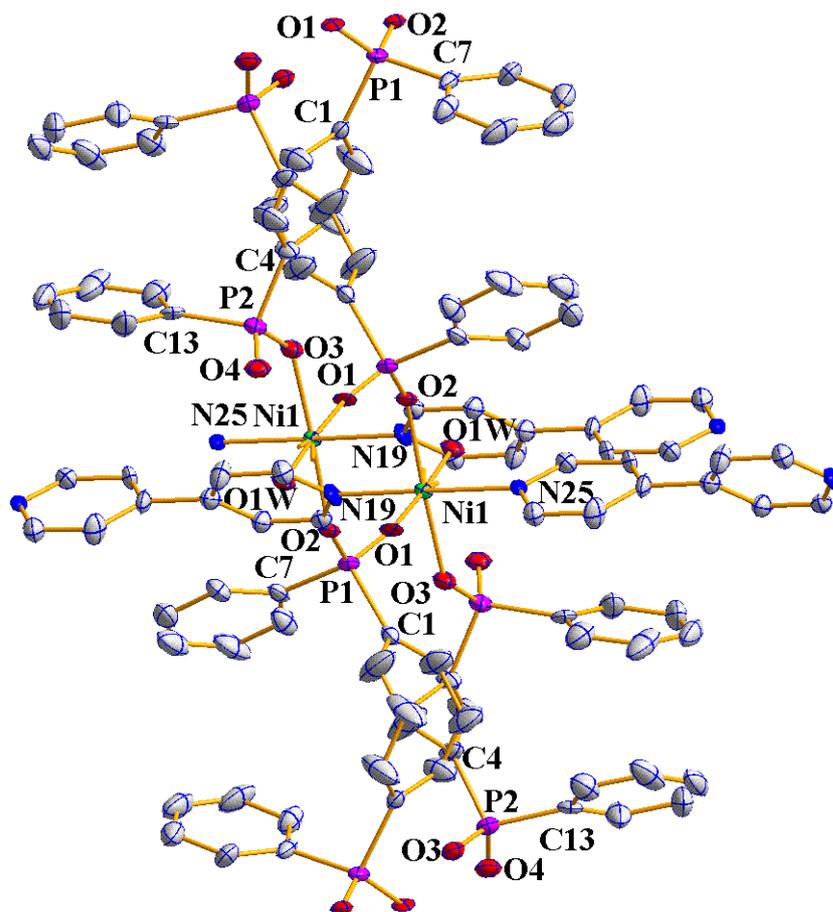


Рисунок 41. Строение координационного полимера **59a** по данным рентгеноструктурного анализа, ORTEP-вид. На рисунке удалены атомы водорода для ясности

Таблица 11. Основные геометрические параметры: длина связи и валентные углы в координационных полимерах **59а-с**.

	59а	59б
Длина связи, Å		
M(1)-N(19)	2.084(5)	2.137(1)
M(1)-N(25)	2.098(6)	2.147(2)
M(1)-O(1)	2.054(5)	2.086(1)
M(1)-O(2)	2.075(4)	2.183(1)
M(1)-O(3)	2.074(4)	2.080(1)
P(1)-O(1)	1.491(4)	1.5055(9)
P(1)-O(2)	1.493(5)	1.5086(8)
P(2)-O(3)	1.500(5)	1.4935(7)
P(2)-O(4)	1.518(5)	1.5039(9)
P(1)-C(7)	1.811(8)	1.807(1)
P(2)-C(13)	1.814(7)	1.809(1)
P(1)-C(1)	1.811(7)	1.807(1)
P(2)-C(4)	1.789(7)	1.8081(9)
Валентные углы, °		
O(1)-P(1)-O(2)	118.9(2)	118.72
O(1)-P(2)-O(4)	116.5(3)	116.74(2)
O(1)-P(1)-C(7)	109.8(3)	108.77(3)
O(2)-P(1)-C(7)	109.8(3)	108.72(3)
O(3)-P(2)-C(13)	109.6(3)	109.06(3)
O(4)-P(2)-C(13)	108.6(3)	109.98(3)
O(1)-P(1)-C(1)	106.5(3)	106.59(3)
O(2)-P(1)-C(1)	107.2(3)	109.59(3)
O(3)-P(2)-C(4)	107.0(3)	107.75(3)
O(4)-P(2)-C(4)	108.6(3)	106.64(3)
C(1)-P(1)-C(7)	103.3(3)	105.79(3)
C(4)-P(2)-C(13)	108.6(3)	103.35(3)

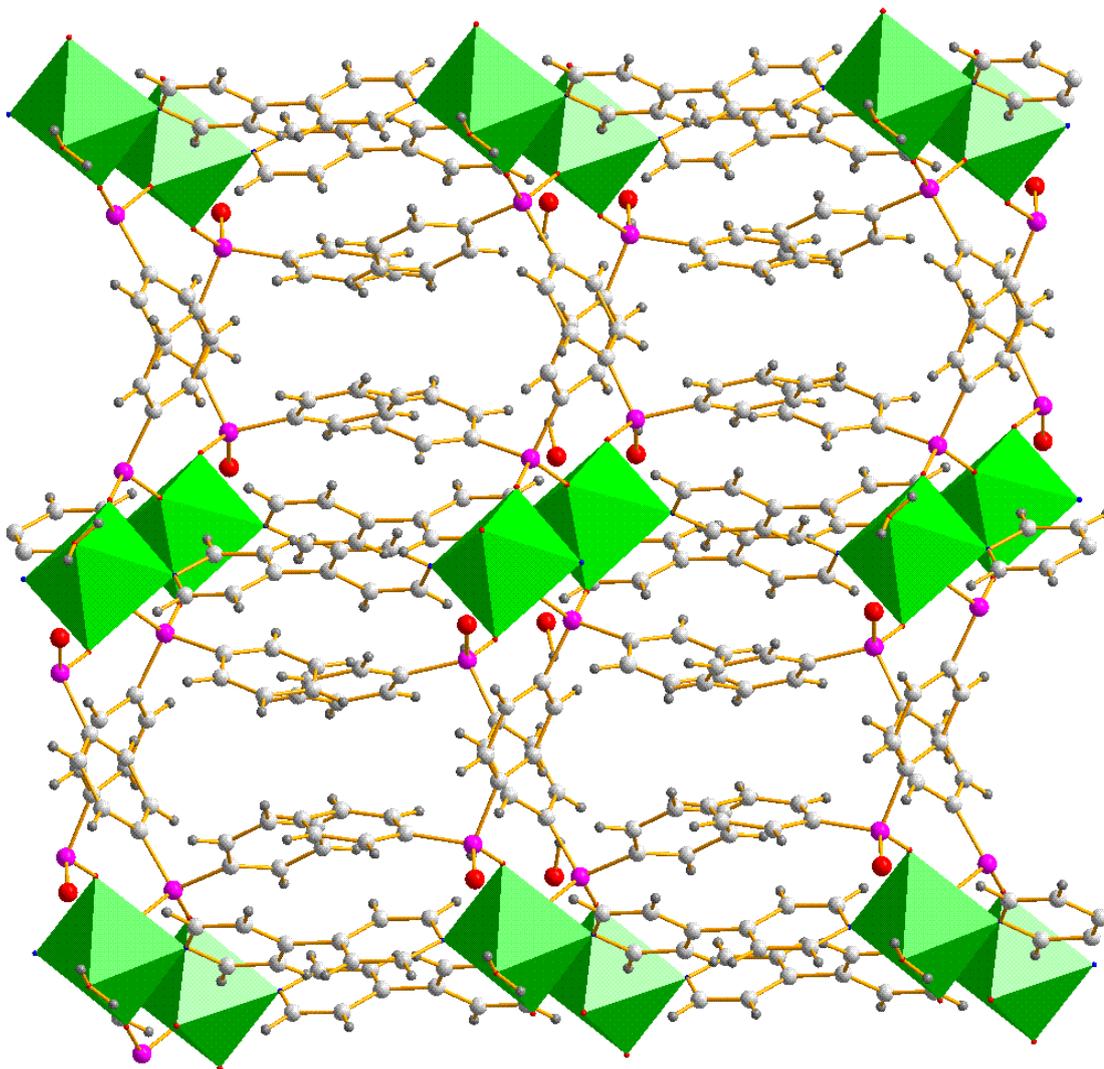


Рисунок 42. Строение координационного полимера **59a** по данным рентгеноструктурного анализа, построенное при помощи полиэдров

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 (Рисунок 43).

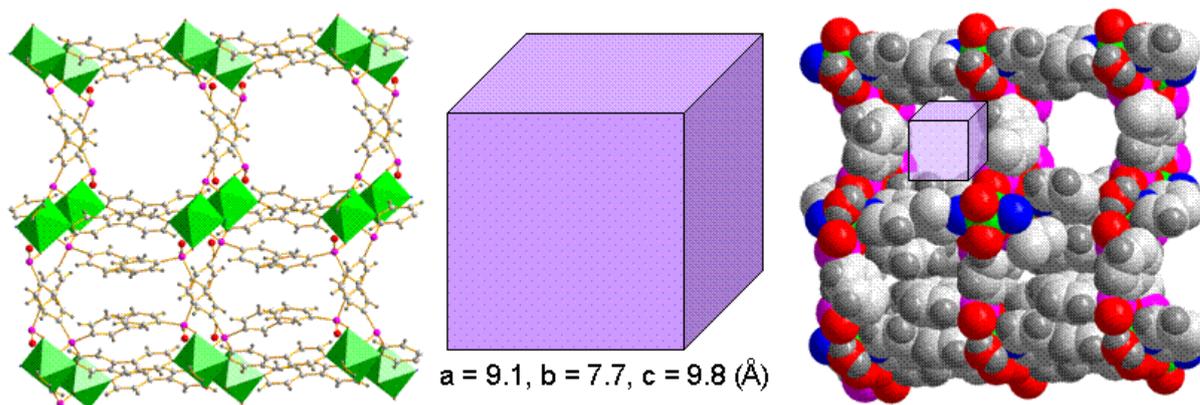


Рисунок 43. Схематичное изображение размеры поры координационного полимера **59a** с удалением на схеме фенильных радикалов. Для ясности в верхней части рисунков фенильные радикалы удалены, в нижней – сохранены

Изучение полимера **59a** методом термогравиметрического анализа¹ показало, что при нагревании до 100°C происходит удаление растворителя, а сам полимер сохраняет стабильность до 360°C (Рисунок 44).

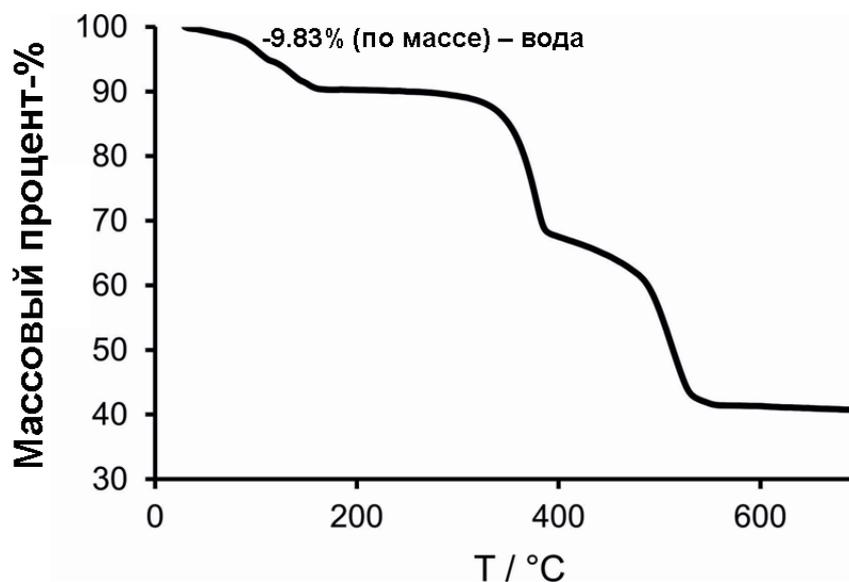


Рисунок 44. Термогравиметрический анализ координационного полимера **59a**

При этом дегидратированная форма полимера **59a** сохраняет структуру начального полимера, что подтверждают данные рентгенофазового анализа образцов полимера **59a** при комнатной температуре и после нагревания до 150°C (Рисунок 45).

¹ Термогравиметрический и рентгеноструктурный анализ проведены в ТУ г. Дрезден

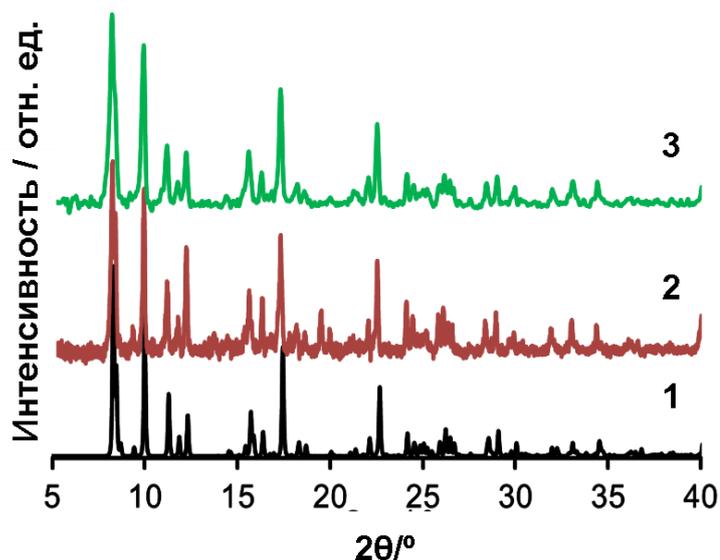


Рисунок 45. Данные рентгенофазового анализа соединения **59a**: **1** – рассчитанная кривая из данных рентгеноструктурного анализа монокристалла **59a**, **2** – кривая для исходной формы координационного полимера **59a**, **3** – кривая для дегидратированной формы координационного полимера **59a**

Следовательно, соединение **59a** относится к координационным полимерам второго вида по классификации Китагава [144], для которых характерно сохранение формы и вида пор при удалении молекул гостя, в данном случае воды.

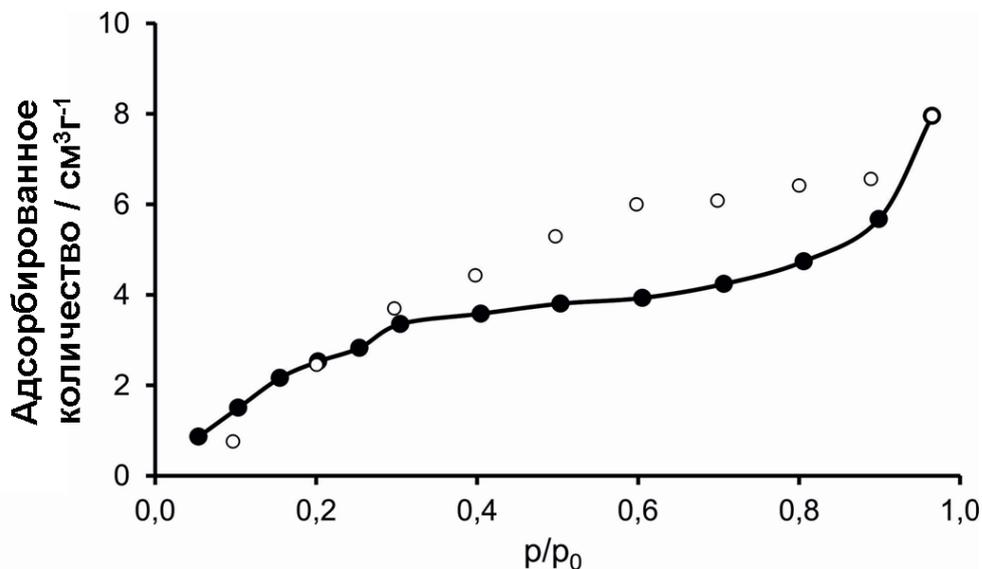


Рисунок 46. Изотермы адсорбции (чёрные точки) и десорбции (белые точки) азота (77K) для **59a**

Согласно данным сорбционного анализа, представленном на Рисунок 46, кривая адсорбции/десорбции имеет петлю гистерезиса (тип IV), характерную для микропористых материалов.

Однако количество сорбированного азота составляет примерно 9 мл/см³, что свидетельствует о сверхплотной упаковке координационного полимера **59a** и, следовательно, малом размере свободных пор.

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Физико-химические методы исследования

Спектры ЯМР были записаны на приборе Bruker MSL-400 (^1H 400 МГц, ^{31}P 162.97539 МГц, ^{13}C 100.6 МГц), Avance DRX 400 (Bruker) (^1H 400 МГц, ^{31}P 162.97 МГц, ^{13}C 100.6 МГц). Для записи спектров использовались 10 – 20% растворы в инертных растворителях (CDCl_3 , DMCO-d_6). В качестве внутреннего стандарта для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C использовался тетраметилсилан, для спектров ЯМР ^{31}P – внешний стандарт 85% H_3PO_4 .

ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Vector-22 (Bruker) в диапазоне 4000 – 400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} , с количеством сканов 32.

Статическую магнитную восприимчивость измеряли на SQUID-магнетометре Quantum Design.

Элементный анализ проводили на элементном CHNS-O анализаторе EuroVector EA3000.

Рентгенодифракционный монокристалльный и порошковый анализы, изучение сорбции азота были проведены в Техническом Университете г. Дрезден (Германия). Рентгеноструктурный анализ соединений был проведён в лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН с использованием автоматического дифрактометра Bruker Smart Apex II CCD с молибденовым монохроматором MoK_α (0.71073 Å), а также в Институте неорганической химии Университета г. Лейпциг (Германия) на дифрактометре Xcalibur-C (Oxford Diffraction).

Управление экспериментом, сбор и обработка экспериментальных данных были проведены с помощью программы APEX2 [145]. Структуры были расшифрованы прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов с использованием пакетов программ SHELXTL [146], WinGX [147]. Координаты атомов водорода были уточнены по соответствующим моделям «наездника», в ряде случаев положение атомов водорода аммонийной и гидроксильной групп определено из разностной карты разностной электронной плотности Фурье. Анализ

структур и рисунки были выполнены с использованием PLATON [148], Mercury [149] и Diamond [150].

Рентгенодифракционные порошковые эксперименты были проведены на автоматическом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance, оборудованном приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. Использовалось CuK_α излучение, монохроматизированное ($\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 1.5406 \text{ \AA}$) германиевым изогнутым монохроматором Йохансона, режим работы рентгеновской трубки 40 kV, 40 mA. Эксперименты были выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Расчёт дифрактограмм по монокристалльным данным был выполнен с помощью Mercury. Построение и анализ дифрактограмм были выполнены с использованием программы Bruker Diffrac Eva [151].

3.2. Синтез исходных соединений

Часть работ, связанных с подготовкой исходных реагентов, проведением синтезов и выделением продуктов, была проведена в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Петролейный эфир, ТГФ были перегнаны над Na/бензофеноном непосредственно перед использованием и хранились в атмосфере инертного газа. Диэтиловый эфир, дихлорметан были очищены по известным методикам [152]. Метилловый и этиловый спирты, ДМФА марки ЧДА использовались без дополнительной очистки.

Ряд исходных соединений был получен по известным методикам: $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PCl}$ [153, 154], $\text{PhP}(\text{O})(\text{Cl})\text{NEt}_2$ [155], $(\text{EtO})\text{P}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ [156], $(\text{MeO})\text{P}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ [157], 1,3-бензолдил-дилитий [122], 1,4-бензолдиил-дилитий [158], 4,4'-бифенилдиил-дилитий [124], 2,5-тиофендиил-дилитий [159], 1,3,5-трис(4'-бромфенил)бензол [160], 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-литийфенил) [161].

1,3-дибромбензол, 1,4-дибромбензол, 4,4'-дибромбифенил, тиофен, 4'-бромацетофенон, 4-метилтозилат, n-BuLi, ТМЭДА, EtI, MeI, HNEt_2 , PCl_3 , PhPCl_2 , O_2 , HCl, NaOH, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NEt_3 , NH_4OH , HNMe_2 , 15-краун-5 являются коммерчески доступными реагентами и были

использованы без предварительной очистки или перегнаны / перекристаллизованы при необходимости.

3.3. Синтез арендиил-бисфосфиновых кислот

3.3.1 Синтез 1,3-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (1)

а) К раствору 1,3-бензолдиил-дилития (**9**) в 150 мл петролейного эфира, полученному из 10 г 1,3-дибромбензола (42 ммоль) и 48.4 мл н-бутиллития 1.9 М в гексане (92 ммоль, 5.91 г), добавили при постоянном перемешивании и охлаждении до -78°C несколько капель 15-краун-5. В полученную суспензию добавили по каплям раствор 19.4 мл $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$ (92 ммоль, 19.37 г) в 25 мл петролейного эфира, поддерживая температуру не выше -78°C . По окончании добавления перемешивали 1 час при температуре -78°C и затем постепенно подняли температуру до комнатной в течение 5 часов. Полученную реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упарили досуха. В результате получено 12.35 г (69%) 1,3-бензолдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**12**) в виде масла жёлто-коричневого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.12 (24H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 3.1 (16H, дт, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{PH}} = 17.1$ $\text{CH}_2\text{-Et}$), 7.07 (1H, м, $^5\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.21 (2H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 12.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^4\text{H-}$, $^6\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.59 (1H, т, $^3J_{\text{PH}} = 12.1$, $^2\text{H-C}_6\text{H}_4$).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 99.19 (с).

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{P}_2$ (426.57) вычислено (%): C, 61.95; H, 10.40; N, 13.13; P, 14.52; найдено (%): C, 62.11; H, 10.61; N, 13.25; P, 14.03.

Все последующие стадии проводились без использования инертной атмосферы.

б) К раствору 1,3-бензолдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**12**) (29 ммоль, 12.35 г) в 150 мл петролейного эфира, охлаждённому до 0°C , добавили при постоянном перемешивании 21.6 мл концентрированной соляной кислоты (255 ммоль, 9.31 г) в 60 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре и затем упарили досуха. К сухому остатку добавили раствор 10.2 г NaOH (255 ммоль) в 50 мл воды, выдержали смесь при постоянном перемешивании в течение 3 часов, упарили растворитель досуха. Растворили сухой

остаток в 70 мл этилового спирта, добавили при перемешивании 21.6 мл концентрированной соляной кислоты (255 ммоль, 9.31 г), выдержали при постоянном перемешивании в течение 30 минут, отфильтровали выпавший осадок NaCl. Упарили фильтрат досуха. После полного высушивания получено 5.85 г (67%) белого порошка 1,3-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**1**) с температурой плавления 122-123°C (114°C [122]).

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 7.49 (2H, д, $^1J_{\text{PH}} = 548.6$, P-H), 7.67 (1H, м, $^5\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.88 (2H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 12.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^4\text{H-}$, $^6\text{H-C}_6\text{H}_4$), 8.00 (1H, т, $^3J_{\text{PH}} = 12.7$, $^2\text{H-C}_6\text{H}_4$).

Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 14.09 (д, $^1J_{\text{PH}} = 548.6$).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 133.55 (т, $^2J_{\text{PC}} = 10.4$, ^2C), 134.11 (д, $^3J_{\text{PC}} = 7.4$, ^5C), 134.26 (д, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$, ^4C , ^6C), 135.92 (дд, $^1J_{\text{PC}} = 132.1$, $^3J_{\text{PC}} = 11.0$, ^1C , ^3C).

Для $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{P}_2$ (206.08): вычислено (%): C, 34.97; H, 3.91; P, 30.06; найдено (%): C, 35.06; H, 3.97; P, 30.01.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3435, 3064, 2925, 2853, 2670, 2427, 2280, 2175, 1686, 1588, 1570, 1508, 1499, 1397, 1192, 1159, 1112, 1093, 1023, 1005, 969, 885, 799, 765, 693, 669, 573, 503, 458, 443.

3.3.2. Синтез 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**)

а) 1,4-бензолдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонит) (**13**) получили по методике 3.3.1.а) из 10 г 1,4-дибромбензола (42 ммоль), 48.4 мл н-бутиллития 1.9 М в гексане (92 ммоль, 5.91 г) и 19.4 мл $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$ (92 ммоль, 19.37 г). При перекристаллизации из петролейного эфира при -20°C получено 9.48 г (53%) 1,4-бензолдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**13**) в виде бесцветных кристаллов.

Спектр ЯМР ^1H -ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.10 (24H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 3.13 (16H, дт, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{PH}} = 17.6$, $\text{CH}_2\text{-Et}$), 7.62 (4H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$, C_6H_4).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 97.39 (с).

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{P}_2$ (426.57) вычислено (%): C, 61.95; H, 10.40; N, 13.13; P, 14.52; найдено (%): C, 62.13; H, 10.92; N, 12.83; P, 14.12.

б) Из 1,4-бензолдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**13**) (22 ммоль, 9.48 г) по методике 3.3.1.б) с использованием 16.4 мл (194 ммоль, 7.1 г) концентрированной HCl, 7.8 г (194 ммоль) NaOH и ещё одной порции 16.4 мл (194 ммоль, 7.1 г) HCl получено 4.44 г (51%) 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**) в виде белого мелко кристаллического порошка с температурой плавления 219-220°C (216,5-217,5°C [123]).

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d⁶, δ , м.д., J/Гц): 7.52 (2H, д, $^1J_{\text{PH}} = 553.5$, P-H), 7.85 (4H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 10.6$, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, C₆H₄).

Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO-d⁶, δ , м.д., J/Гц): 15.31 (д, $^1J_{\text{PH}} = 553.5$).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMCO-d⁶, δ , м.д., J/Гц): 127.08 (д, $^2J_{\text{PC}} = 12.1$, ^2C , ^3C , ^5C , ^6C), 136.98 (д, $^1J_{\text{PC}} = 126.8$, ^1C , ^4C).

Для C₆H₈O₄P₂ (206.08): вычислено (%): C, 34.97; H, 3.91; P, 30.06; найдено (%): C, 35.08; H, 3.95; P, 29.98.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3436, 3077, 2924, 2852, 2665, 2436, 2240, 2150, 1854, 1686, 1475, 1385, 1261, 1201, 1148, 1113, 1099, 1045, 1024, 960, 909, 837, 734, 669, 546, 516, 474, 444.

3.3.3. Синтез 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**15**)

а) 4,4'-бифенилдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонит) (**14**) получили по методике 3.3.1.а) из 10 г 4,4'-дибромбифенила (32 ммоль), 44.1 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (71 ммоль, 4.51 г) и 14.9 мл ClP(NEt₂)₂ (71 ммоль, 14.95 г). При перекристаллизации из петролейного эфира при -20°C получено 14.6 г (91%) 4,4'-бифенилдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**14**) в виде белых мелких кристаллов.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.15 (24H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CH₃-Et), 3.14 (16H, дт, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{PH}} = 17.1$, CH₂-Et), 7.51 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $^3J_{\text{PH}} = 5.2$, ^3H -, ^5H -, ^3H -, ^5H -C₁₂H₈), 7.62 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $^4J_{\text{PH}} = 2.3$, ^2H -, ^6H -, ^2H -, ^6H -C₁₂H₈).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 97.41 (с).

Для C₂₈H₄₈N₄P₂ (502.67): вычислено (%): C, 66.91; H, 9.63; N, 11.15; P, 12.32; найдено (%): C, 67.15; H, 9.98; N, 10.86; P, 12.01.

б) Из 4,4'-бифенилдиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**14**) (29 ммоль, 14.6 г) по методике 3.3.1.б) с использованием 21.6 мл (255 ммоль, 9.3 г) концентрированной HCl, 10.2 г (255 ммоль) NaOH и ещё одной порции 21.6 мл (255 ммоль, 9.3 г) HCl получено 8.0 г (89%) 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**15**) в виде белого порошка с температурой плавления 185-186°C.

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 7.54 (2H, д, $^1J_{\text{PH}} = 550.0$, P-H), 7.83 (4H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 13.0$, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-}$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-C}_{12}\text{H}_8$), 7.90 (4H, д, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-}$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-C}_{12}\text{H}_8$).

Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 16.09 (д, $^1J_{\text{PH}} = 550.0$).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 127.76 (д, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$, ^3C , ^5C , ^3C , ^5C), 132.00 (д, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$, ^2C , ^6C , ^2C , ^6C), 136.03 (д, $^1J_{\text{PC}} = 127.3$, ^4C , ^4C), 142.94 (д, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$, ^1C , ^1C).

Для C₁₂H₁₂O₄P₂ (282.17) вычислено (%): C, 51.08; H, 4.29; P, 21.95; найдено (%): C, 51.89; H, 4.62; P, 22.41.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3445, 3085, 3056, 3031, 2922, 2851, 2606, 2426, 2394, 2182, 1928, 1804, 1685, 1600, 1542, 1483, 1387, 1243, 1204, 1139, 1099, 1017, 974, 943, 876, 835, 814, 765, 720, 702, 664, 642, 564, 539, 495, 446.

3.3.4. Синтез 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(Н-фосфиновой кислоты)) (**19**)

а) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(ди(N,N-диэтиламино)фосфонит) (**18**) получили по методике 3.3.1.а) из 10 г 1,3,5-трис(4'-бромфенил)бензола (18 ммоль), 36.9 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (59 ммоль, 3.78 г) и 12.4 мл ClP(NEt₂)₂ (59 ммоль, 12.42 г). В результате получено 13.6 г (91%) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**18**) в виде желтовато-коричневого масла.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.22 (36H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CH₃-Et), 3.14 (24H, дт, $^3J_{\text{PH}} = 19.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CH₂-Et), 7.86 (6H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 13.0$, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^3\text{H-}$, $^3\text{H-C}_6\text{H}_3\text{-(C}_6\text{H}_4)_3$), 8.09 (3H, с, $^2\text{H-}$, $^4\text{H-}$, $^6\text{H-C}_6\text{H}_3\text{-(C}_6\text{H}_4)_3$), 8.11 (6H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$, $^3\text{H-}$, $^3\text{H-C}_6\text{H}_3\text{-(C}_6\text{H}_4)_3$).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 99.23 (с).

Для C₄₈H₇₅N₆P₃ (829.09) вычислено (%): C, 69.54; H, 9.12; N, 10.14; P, 11.21; найдено (%): C, 69.99; H, 9.62; N, 9.38; P, 11.01.

б) Из 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(ди(N,N-диэтиламино))фосфонита) (**18**) (16 ммоль, 13.6 г) по методике 3.3.1.б) с использованием 17.8 мл (211 ммоль, 7.7 г) концентрированной HCl, 8.44 г (211 ммоль) NaOH и ещё одной порции 17.8 мл (211 ммоль, 7.7 г) HCl получено 7.8 г (89%) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(Н-фосфиновой кислоты)) (**19**) в виде белого порошка с температурой плавления 233-234°C.

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 7.57 (2H, д, $^1J_{\text{PH}} = 548.5$, P-H), 7.85 (6H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 13.1$, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, 3^3H -, 3^5H -C₆H₃-(C₆H₄)₃), 8.07 (3H, с, ^2H -, ^4H -, ^6H -C₆H₃-(C₆H₄)₃), 8.09 (6H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{PH}} = 2.2$, 3^2H -, 3^6H -C₆H₃-(C₆H₄)₃).

Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 17.14 (д, $^1J_{\text{PH}} = 548.5$).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 126.49 (с, ^2C , ^4C , ^6C), 128.35 (д, $^2J_{\text{PC}} = 13.6$, 3^3C , 3^5C), 131.73 (д, $^3J_{\text{PC}} = 12.1$, 3^2C , 3^6C), 133.96 (д, $^1J_{\text{PC}} = 128.8$, 3^4C), 141.8 (с, ^1C , ^3C , ^5C), 144.17 (д, $^4J_{\text{PC}} = 2.6$, 3^1C).

Для C₂₄H₂₁O₆P₃ (498.35) вычислено (%): C, 57.84; H, 4.25; P, 18.65; найдено (%): C, 58.01; H, 4.78; P, 18.01.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3409, 3057, 2924, 2724, 2359, 1645, 1597, 1557, 1500, 1385, 1181, 1130, 1022, 972, 818, 764, 733, 687, 609, 576, 549, 469, 418.

3.3.5. Синтез 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**30**)

а) 2,5-тиофендиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонит) (**28**) получили по методике 3.3.1.а) из 5.7 мл тиофена (71 ммоль, 6 г), 23.7 мл ТМЭДА (157 ммоль, 18.25 г), 98.7 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (157 ммоль, 10.05 г) и 33 мл SIP(NEt₂)₂ (157 ммоль, 33.05 г). При перекристаллизации из петролейного эфира при -20°C получено 20.2 г (69%) 2,5-тиофендиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**28**) в виде белых мелких кристаллов.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.21 (24H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CH₃-Et), 3.10 (16H, дт, $^3J_{\text{PH}} = 19.2$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, CH₂-Et), 7.03 (2H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$, C₄H₂S).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 86.83 (с).

Для C₂₀H₄₂N₄P₂S (432.60) вычислено (%): C, 55.53; H, 9.79; N, 12.95; P, 14.32; S, 7.41; найдено (%): C, 56.03; H, 10.64; N, 13.56; P, 13.83; S, 7.38.

б) Из 2,5-тиофендиил-бис(ди(N,N-диэтиламино)фосфонита) (**28**) (49 ммоль, 20.2 г) по методике 3.3.1.б) с использованием 36.5 мл (431 ммоль, 15.75 г) концентрированной HCl, 17.2 г (431 ммоль) NaOH и ещё одной порции 36.5 мл (431 ммоль, 15.75 г) HCl получено 10.2 г (67%) 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**30**) в виде белого порошка с температурой плавления 151-152°C.

Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 7.62 (2H, д, $^1J_{\text{HP}} = 582.2$, H-P), 7.66 (2H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$, C₄H₂S).

Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 4.88 (д, $^1J_{\text{PH}} = 582.2$).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 134.86 (т, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$, ^3C , ^4C), 143.01 (д, $^1J_{\text{PC}} = 129.0$, $^4J_{\text{PC}} = 3.36$, ^2C , ^5C).

Для C₄H₆O₄P₂S (212.10) вычислено (%): C, 22.65; H, 2.85; P, 29.21; S, 15.12; найдено (%): C, 23.14; H, 3.46; P, 28.74; S, 15.02.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3432, 3078, 2960, 2923, 2854, 2644, 2460, 2394, 2185, 1703, 1547, 1500, 1420, 1263, 1213, 1101, 1064, 1006, 972, 947, 824, 751, 724, 671, 570, 491, 461, 430.

3.3.6. Синтез 1,3-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**23**)

а) К раствору 1,3-бензолдиил-дилития (**9**) в 150 мл петролейного эфира, полученному из 10 г 1,3-дибромбензола (42 ммоль) и 48.4 мл н-бутиллития 1.9 М в гексане (92 ммоль, 5.91 г), добавили при постоянном перемешивании и охлаждении до -78°C несколько капель 15-краун-5. В полученную суспензию добавили по каплям раствор 21.3 г PhP(O)(Cl)(NEt₂) (92 ммоль) в 25 мл ТГФ, поддерживая температуру не выше -78°C. По окончании добавления перемешивали 1 час при температуре -78°C и затем постепенно подняли температуру до комнатной в течение 5 часов. Полученную реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упарили досуха. В результате получено 15.4 г (65%) 1,3-бензолдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (**20**) в виде жёлто-коричневого масла.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.03 (12H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, CH₃-Et), 3.01 (8H, дт, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{PH}} = 15.6$ CH₂-Et), 7.01 (1H, м, $^5\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.19 (2H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 12.1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.21$, $^4\text{H-}$, $^6\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.45 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^m\text{H-Ph}$), 7.49 (2H, д, $^3J_{\text{HH}}$

= 6.3, ${}^m\text{H-Ph}$), 7.59 (1H, т, ${}^3J_{\text{PH}} = 12.1$, ${}^2\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.73 (4H, дд, ${}^3J_{\text{PH}} = 11.7$, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.3$, ${}^o\text{H-Ph}$).

Спектр ЯМР ${}^{31}\text{P}$ (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 38.87 (с).

Для $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (468.52) вычислено (%): С, 66.65; Н, 7.31; N, 5.98; P, 13.22; найдено (%): С, 67.34; Н, 7.92; N, 6.28; P, 12.74.

Все последующие стадии проводились без использования инертной атмосферы.

б) К раствору 1,3-бензолдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (**20**) (27 ммоль, 15.4 г) в 150 мл петролейного эфира, охлаждённому до 0°C , добавили при постоянном перемешивании 10.0 мл концентрированной соляной кислоты (119 ммоль, 4.34 г) в 60 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при температуре 40°C . Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и высушили. После полного высушивания получено 9.42 г (63%) белого порошка 1,3-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**23**) с температурой плавления $297\text{--}298^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ${}^1\text{H}$ (DMSO-d^6 , δ , м.д., J/Гц): 7.44 (1H, м, ${}^5\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.59 (2H, дд, ${}^3J_{\text{PH}} = 12.0$, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$, ${}^4\text{H-}$, ${}^6\text{H-C}_6\text{H}_4$), 7.70 (4H, дд, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.3$, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9$, ${}^m\text{H-Ph}$), 7.83 (2H, д, ${}^3J_{\text{HH}} = 6.9$, ${}^n\text{H-Ph}$), 8.01 (1H, т, ${}^3J_{\text{PH}} = 12.1$, ${}^2\text{H-C}_6\text{H}_4$), 8.12 (4H, дд, ${}^3J_{\text{PH}} = 11.6$, ${}^3J_{\text{HH}} = 7.3$, ${}^o\text{H-Ph}$).

Спектр ЯМР ${}^{31}\text{P}$ (DMSO-d^6 , δ , м.д., J/Гц): 22.70 (с).

Спектр ЯМР ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ (DMSO-d^6 , δ , м.д., J/Гц): 128.98 (д, ${}^3J_{\text{CP}} = 6.6$, ${}^m\text{C-Ph}$), 131.36 (д, ${}^2J_{\text{CP}} = 9.1$, ${}^o\text{C-Ph}$), 132.08 (с, ${}^n\text{-Ph}$), 133.60 (т, ${}^2J_{\text{CP}} = 10.5$, ${}^2\text{C-C}_6\text{H}_4$), 134.16 (д, ${}^1J_{\text{PC}} = 137.3$, ${}^{\text{ипсо}}\text{C-Ph}$), 134.21 (д, ${}^2J_{\text{PC}} = 9.2$, ${}^4\text{C-C}_6\text{H}_4$, ${}^6\text{C-C}_6\text{H}_4$), 135.60 (с, ${}^5\text{C-C}_6\text{H}_4$), 135.87 (дд, ${}^1J_{\text{CP}} = 132.8$, ${}^3J_{\text{CP}} = 11.0$, ${}^1\text{C}$, ${}^3\text{C-C}_6\text{H}_4$).

Для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2$ (358.27) вычислено (%): С, 60.35; Н, 4.50; P, 17.29; найдено (%): С, 61.01; Н, 4.87; P, 17.12.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3430, 3057, 3014, 2962, 2928, 2852, 2587, 2258, 2143, 1686, 1592, 1499, 1438, 1390, 1335, 1311, 1260, 1191, 1174, 1127, 1071, 1028, 1002, 950, 805, 750, 721, 695, 582, 535, 506, 486, 434.

3.3.7. Синтез 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (3)

а) 1,4-бензолдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфинат) (21) получили по методике 3.3.6.а) из 10 г 1,4-дибромбензола (42 ммоль), 48.4 мл н-бутиллития 1.9 М в гексане (92 ммоль, 5.91 г) и 21.3 г PhP(O)(Cl)(NEt₂) (92 ммоль). В результате получено 14.9 г (63%) 1,4-бензолдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (21) в виде желтовато-коричневого масла.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.03 (12H, т, ³J_{HH} = 7.0, CH₃-Et), 3.01 (8H, дт, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{PH} = 15.6 CH₂-Et), 7.39 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.2, ³J_{HH} = 6.7, ^mH-Ph), 7.47 (2H, д, ³J_{HH} = 6.7, ⁿH-Ph), 7.69 (4H, дд, ³J_{PH} = 11.8, ³J_{HH} = 7.2, ^oH-Ph), 7.72 (4H, дд, ³J_{PH} = 9.1, ³J_{HH} = 5.6, C₆H₄).

Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 39.73 (с).

Для C₂₆H₃₄N₂O₂P₂ (468.52) вычислено (%): С, 66.65; Н, 7.31; N, 5.98; P, 13.22; найдено (%): С, 67.42; Н, 7.84; N, 6.11; P, 12.95.

б) Из 1,4-бензолдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (21) (26 ммоль, 14.9 г) по методике 3.3.6.б) с использованием 9.6 мл (114 ммоль, 4.2 г) HCl получено 9.1 г (61%) 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (3) в виде белого порошка с температурой плавления 314-315°C (315°C [124]).

Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d⁶, δ, м.д., J/Гц): 7.47 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.4, ³J_{HH} = 7.0, ^mH-Ph), 7.51 (2H, д, ³J_{HH} = 7.0, ⁿH-Ph), 7.72 (4H, дд, ³J_{PH} = 11.8, ³J_{HH} = 7.4, ^oH-Ph), 7,80 (4H, дд, ³J_{PH} = 9.1, ³J_{HH} = 5.7, C₆H₄).

Спектр ЯМР ³¹P (DMCO-d⁶, δ, м.д., J/Гц): δ 22.36 (с).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (DMCO-d⁶, δ, м.д., J/Гц): 127.98 (д, ²J_{PC} = 12.8, ²C, ³C, ⁵C, ⁶C-C₆H₄), 129.0 (д, ²J_{PC} = 7.0, ^oC-Ph), 132.09 (д, ³J_{PC} = 5.8, ^mC-Ph), 132.01 (с, ⁿC-Ph), 135.89 (д, ¹J_{PC} = 128.2, ^{инсо}C-Ph), 136.98 (д, ¹J_{PC} = 127.1, ¹C-, ⁴C-C₆H₄).

Для C₁₈H₁₆O₄P₂ (358.27) вычислено (%): С, 60.35; Н, 4.50; P, 17.29; найдено (%): С, 60.98; Н, 4.97; P, 17.02.

ИК (KBr, ν, см⁻¹): 3434, 3058, 3026, 2962, 2929, 2855, 2606, 2266, 2162, 1685, 1593, 1486, 1438, 1384, 1338, 1314, 1262, 1193, 1161, 1135, 1071, 1023, 1001, 950, 826, 750, 718, 692, 587, 553, 487, 438.

3.3.8. Синтез 4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (4)

а) 4,4'-бифенилдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфинат) (22) получили по методике 3.3.6.а) из 10 г 4,4'-дибромбифенила (32 ммоль), 44.1 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (71 ммоль, 5.91 г) и 16.4 г PhP(O)(Cl)(NEt₂) (71 ммоль). В результате получено 15.6 г (76%) 4,4'-бифенилдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламиндифосфината) (22) в виде желтовато-коричневого масла.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.10 (12H, т, ³J_{HH} = 7.0, CH₃-Et), 3.08 (8H, дт, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{PH} = 15.6 CH₂-Et), 7.36 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.5, ³J_{HH} = 6.8, ^mH-Ph), 7.48 (2H, д, ³J_{HH} = 6.8, ⁿH-Ph), 7.53 (4H, дд, ³J_{HH} = 5.8, ⁴J_{PH} = 8.6, ²H-, ⁶H-, ^{2'}H-, ^{6'}H-C₁₂H₈), 7.64 (4H, дд, ³J_{PH} = 8.1, ³J_{HH} = 5.6, ³H-, ⁵H-, ^{3'}H-, ^{5'}H-C₁₂H₈), 7.72 (4H, дд, ³J_{PH} = 11.5, ³J_{HH} = 7.5, ^oH-Ph).

Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 34.98 (с).

Для C₃₂H₃₈N₂O₂P₂ (544.62) вычислено (%): С, 75.57; Н, 7.03; N, 5.14; Р, 11.37; найдено (%): С, 75.99; Н, 7.60; N, 5.28; Р, 11.07.

б) Из 4,4'-бифенилдиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (22) (24 ммоль, 15.6 г) по методике 3.3.6.б) с использованием 8.9 мл (106 ммоль, 3.9 г) HCl получено 10.2 г (74%) 4,4'-бифенилдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (4) в виде белого порошка с температурой плавления 319-320°C (313-315°C [124]).

Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d⁶, δ, м.д., J/Гц): 7.45 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.4, ³J_{HH} = 6.8, ^mH-Ph), 7.49 (2H, д, ³J_{HH} = 6.8, ⁿH-Ph), 7.69 (4H, дд, ³J_{PH} = 11.6, ³J_{HH} = 7.4, ^oH-Ph), 7.79 (4H, дд, ³J_{PH} = 12.7, ³J_{HH} = 8.1, ³H-, ⁵H-, ^{3'}H-, ^{5'}H-C₁₂H₈) 7.87 (4H, д, ³J_{HH} = 8.1, ²H-, ⁶H-, ^{2'}H-, ^{6'}H-C₁₂H₈).

Спектр ЯМР ³¹P (DMCO-d⁶): δ 23.15 (с).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (DMCO-d⁶, δ, м.д., J/Гц): 127.61 (д, ²J_{PC} = 12.6, ³C-, ⁵C-, ^{3'}C-, ^{5'}C-C₁₂H₈), 128.72 (д, ³J_{PC} = 6.8, ²C-, ⁶C-, ^{2'}C-, ^{6'}C-C₁₂H₈), 131.99 (д, ²J_{PC} = 10.3, ^oC-Ph), 132.01 (с, ⁿ-Ph), 132.11 (д, ³J_{PC} = 5.8, ^mC-Ph), 135.75 (д, ¹J_{PC} = 127.0, ^{ипсо}C-Ph), 136.16 (д, ¹J_{PC} = 127.7, ⁴C, ^{4'}C), 142.56 (д, ⁴J_{PC} = 1.8, ¹C, ^{1'}C).

Для C₂₄H₂₀O₄P₂ (434.37) вычислено (%): С, 66.36; Н, 4.64; Р, 14.26; найдено (%): С, 66.97; Н, 4.95; Р, 14.01.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3420, 3148, 3057, 3028, 2957, 2929, 2857, 2610, 2257, 2160, 1929, 1709, 1598, 1539, 1485, 1438, 1385, 1313, 1204, 1176, 1162, 1133, 1059, 1027, 1001, 964, 853, 817, 784, 743, 726, 695, 641, 618, 572, 546, 500, 483.

3.3.9. Синтез 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(фенилфосфиновой кислоты)) (25)

а) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил-N,N-диэтиламинофенилфосфинат) (**24**) получили по методике 3.3.6.а) из 10 г 1,3,5-трис(4'-бромфенил)бензола (18 ммоль), 36.9 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (59 ммоль, 3.78 г) и 13.6 г PhP(O)(Cl)(NEt₂) (59 ммоль). В результате получили 12.2 г (76%) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил-N,N-диэтиламинофенилфосфината) (**24**) в виде желтовато-коричневого масла.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.20 (18H, т, ³J_{HH} = 7.1, CH₃-Et), 3.11 (12H, дт, ³J_{PH} = 19.5, ³J_{HH} = 7.1, CH₂-Et), 7.31 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.8, ³J_{HH} = 6.7, ^{m''}H-Ph), 7.44 (2H, д, ³J_{HH} = 6.7, ^{m''}H-Ph), 7.69 (4H, дд, ³J_{PH} = 12.0, ³J_{HH} = 7.8, ^{o''}H-Ph), 7.82 (6H, дд, ³J_{PH} = 12.3, ³J_{HH} = 8.1, ^{3'}H-, ³5'H-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 8.04 (3H, с, ²H-, ⁴H-, ⁶H-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 8.08 (6H, дд, ³J_{HH} = 8.1, ⁴J_{PH} = 2.8, ³2'H-, ³6'H-C₆H₃-(C₆H₄)₃).

Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 36.35 (с).

Для C₅₄H₆₀N₃O₃P₃ (892.02) вычислено (%): С, 72.71; Н, 6.78; N, 4.71; Р, 10.42; найдено (%): С, 73.01; Н, 6.98; N, 4.97; Р, 10.02.

б) Из 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил-N,N-диэтиламинофенилфосфината) (**24**) (14 ммоль, 12.2 г) по методике 3.3.6.б) с использованием 7.8 мл (92 ммоль, 3.4 г) HCl получено 10.0 г (74%) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(фенилфосфиновой кислоты)) (**25**) в виде белого порошка с температурой плавления 336-337°C.

Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 7.36 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.8, ³J_{HH} = 6.8, ^{m''}H-Ph), 7.47 (2H, д, ³J_{HH} = 6.8, ^{m''}H-Ph), 7.74 (4H, дд, ³J_{PH} = 12.1, ³J_{HH} = 7.8, ^{o''}H-Ph), 7.87 (6H, дд, ³J_{PH} = 12.8, ³J_{HH} = 8.2, ^{3'}H-, ³5'H-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 8.11 (3H, с, ²H-, ⁴H-, ⁶H-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 8.17 (6H, дд, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{PH} = 3.0, ³2'H-, ³6'H-C₆H₃-(C₆H₄)₃).

Спектр ЯМР ³¹P (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 23.30 (с).

Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 126.32 (с, ²C-, ⁴C-, ⁶C-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 128.34 (д, ²J_{PC} = 13.9, ³3'C-, ³5'C-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 128.89 (д, ³J_{PC} = 6.6, ^{m''}C-Ph), 131.92 (д, ²J_{PC} = 12.0, ^{o''}C-Ph), 132.08 (с, ^{m''}-Ph), 132.16 (д, ³J_{PC} = 5.8, ³2'C-, ³6'C-C₆H₃-

(C₆H₄)₃), 134.02 (д, ¹J_{PC} = 128.0, 3⁴C-C₆H₃-(C₆H₃)₃), 136.97 (д, ¹J_{PC} = 126.0, ¹³C-Ph), 142.06 (с, ¹C-, ³C-, ⁵C-C₆H₃-(C₆H₄)₃), 144.93 (д, ⁴J_{PC} = 2.8, 3¹C-C₆H₃-(C₆H₄)₃).

Для C₄₂H₃₃O₆P₃ (726.65) вычислено (%): С, 69.42; Н, 4.58; Р, 12.79; найдено (%): С, 69.93; Н, 4.89; Р, 12.05.

ИК (KBr, ν, см⁻¹): 3424, 3156, 3050, 2928, 2854, 2359, 1720, 1654, 1560, 1500, 1437, 1403, 1310, 1281, 1173, 1131, 1047, 994, 752, 715, 697, 643, 576, 528, 487, 406.

3.3.10. Синтез 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (31)

а) 2,5-тиофендиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфинат) (**29**) получили по методике 3.3.6.а) из 3.8 мл тиофена (48 ммоль, 4 г), 15.9 мл ТМЭДА (105 ммоль, 12.17 г), 65.8 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (105 ммоль, 6.7 г) и 24.3 г PhP(O)(Cl)(NEt₂) (105 ммоль). В результате получено 14.73 г (65%) 2,5-тиофендиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (**29**) в виде желтовато-коричневого масла.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.13 (12H, т, ³J_{HH} = 7.0, CH₃-Et), 3.12 (8H, дт, ³J_{HH} = 7.0, ³J_{PH} = 15.7 CH₂-Et), 7.01 (2H, дд, ³J_{PH} = 6.5, ³J_{HH} = 3.1, C₄H₂S), 7.29 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.7, ³J_{HH} = 6.4, ^mH-Ph), 7.43 (2H, д, ³J_{HH} = 6.4, ⁿH-Ph), 7.68 (4H, дд, ³J_{PH} = 11.9, ³J_{HH} = 7.7, ^oH-Ph).

Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 31.84 (с).

Для C₂₄H₃₂N₂O₂P₂S (474.55) вычислено (%): С, 60.75; Н, 6.80; N, 5.90; Р, 13.05; S, 6.76; найдено (%): С, 61.53; Н, 7.12; N, 6.08; Р, 12.63; S, 6.69.

б) Из 2,5-тиофендиил-бис(фенил-N,N-диэтиламинофосфината) (**29**) (31 ммоль, 14.73 г) по методике 3.3.6.б) с использованием 11.5 мл (136 ммоль, 5.0 г) HCl получили 11.1 г (63%) 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**31**) в виде белого порошка с температурой плавления 203-204°C.

Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 7.23 (4H, дд, ³J_{HH} = 7.8, ³J_{HH} = 7.0, ^mH-Ph), 7.41 (2H, д, ³J_{HH} = 7.0, ⁿH-Ph), 7.58 (2H, д, ³J_{PH} = 6.7, C₄H₂S), 7.79 (4H, дд, ³J_{PH} = 12.7, ³J_{HH} = 7.8, ^oH-Ph).

Спектр ЯМР ³¹P (DMCO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 15.77 (с).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 128.38 (д, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$, $^m\text{C-Ph}$), 132.24 (с, $^n\text{-Ph}$), 132.51 (д, $^2J_{\text{PC}} = 9.9$, $^o\text{C-Ph}$), 134.79 (т, $^2J_{\text{PC}} = 12.9$, ^3C , $^4\text{C-C}_4\text{H}_2\text{S}$), 135.95 (д, $^1J_{\text{PC}} = 128.6$ $^{\text{mpco}}\text{C-Ph}$), 143.08 (д, $^1J_{\text{PC}} = 129.8$, $^4J_{\text{PC}} = 3.4$, ^2C , $^5\text{C-C}_4\text{H}_2\text{S}$).

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (364.30) вычислено (%): С, 52.75; Н, 3.87; Р, 17.00; S, 8.80; найдено (%): С, 52.65; Н, 3.97; Р, 16.89; S, 8.56.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3432, 3071, 3018, 2996, 2983, 2923, 2852, 2622, 2588, 2518, 2458, 2141, 1965, 1669, 1596, 1569, 1498, 1439, 1333, 1309, 1294, 1274, 1217, 1181, 1132, 1098, 1039, 1001, 965, 833, 751, 720, 688, 576, 547, 494, 456.

3.3.11. Синтез 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (5)

а) К раствору 4,4'-бифенилдиил-дилития в 150 мл ТГФ, полученному из 10 г 1,4-дибромбензола (32 ммоль) и 44.3 мл н-бутиллития 1.59 М в гексане (71 ммоль, 4.54 г), добавили при постоянном перемешивании и охлаждении до -78°C несколько капель 15-краун-5. В полученную суспензию добавили по каплям 12.0 г $(\text{CH}_3\text{O})\text{CIP}(\text{NEt}_2)$ (71 ммоль) в 25 мл ТГФ, поддерживая температуру не выше -78°C . По окончании добавления перемешивали 1 час при температуре -78°C и затем постепенно подняли температуру до комнатной в течение 5 часов. Полученную реакционную смесь отфильтровали, фильтрат упарили досуха. Остаток растворили в малом объёме CH_2Cl_2 , отфильтровали осадок и упарили досуха. В результате получено 11.2 г (83%) 4,4'-бифенилдиил-бис(О-метил-N,N-диэтиламинофосфонита) (**33**) в виде масла коричневатого-жёлтого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.10 (12H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $\text{CH}_3\text{-NEt}_2$), 3.13 (8H, дт, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$, $\text{CH}_2\text{-NEt}_2$), 3.69 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 13.5$, $-\text{OCH}_3$), 7.61 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, $^4J_{\text{PH}} = 5.7$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-}$, $^2'\text{H-}$, $^6'\text{H-C}_{12}\text{H}_8$), 7.65 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$, $^3J_{\text{PH}} = 8.4$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-}$, $^5'\text{H-C}_{12}\text{H}_8$).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 135.62 (с).

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (420.48) вычислено (%): С, 62.84; Н, 8.15; N, 6.66; Р, 14.73; найдено (%): С, 62.64; Н, 8.16; N, 6.78; Р, 14.45.

Все последующие стадии проводились без использования инертной атмосферы.

б) К раствору 4,4'-бифенилдиил-бис(О-метил-N,N-диэтиламинофосфонита) (**33**) (27 ммоль, 11.2 г) в 150 мл CH_2Cl_2 добавили при постоянном перемешивании 7.4 мл йодистого метила (118 ммоль, 16.73 г). Реакционную смесь кипятили с обратным водным холодильником при температуре 45°C в течение 2 часов. Затем реакционную смесь упарили досуха. В результате получено 10.66 г (94%) 4,4'-бифенилдиил-бис(О-метил-N,N-диэтиламинофосфината) (**32**) в виде масла коричневого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.08 (12H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $\text{CH}_3\text{-NEt}_2$), 3.08 (8H, дт, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$, $\text{CH}_2\text{-NEt}_2$), 2.18 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 7.8$, CH_3), 8.01 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, $^4J_{\text{PH}} = 5.8$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-}$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-C}_{12}\text{H}_8$), 8.25 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$, $^3J_{\text{PH}} = 8.8$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-}$, $^5\text{H-C}_{12}\text{H}_8$).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 34.45 (с).

Для $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (420.48) вычислено (%): С, 62.84; Н, 8.15; N, 6.66; P, 14.73; найдено (%): С, 62.78; Н, 8.15; N, 6.69; P, 14.81.

в) К раствору 4,4'-бифенилдиил-бис(О-метил-N,N-диэтиламинофосфината) (**32**) (25 ммоль, 10.66 г) в дихлорметане, охлаждённом до 0°C , добавили при постоянном перемешивании 10 мл концентрированной HCl (118 ммоль, 4.31 г) в 30 мл воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре и затем упарили досуха. К сухому остатку добавили раствор 4.73 г NaOH (118 ммоль) в 50 мл воды, выдержали реакционную смесь при постоянном перемешивании в течение 3 часов, упарили растворитель досуха. Растворили сухой остаток в 70 мл этилового спирта, добавили при перемешивании 10 мл концентрированной соляной кислоты (118 ммоль, 4.31 г), выдержали при постоянном перемешивании в течение 30 минут, отфильтровали выпавший осадок NaCl . Упарили фильтрат досуха. После полного высушивания получено 7.6 г (76%) белого порошка 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**5**) с температурой плавления $309\text{-}310^\circ\text{C}$ ($307\text{-}310^\circ\text{C}$ [125]).

Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 2.08 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 14.5$, CH_3), 8.11 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^4J_{\text{PH}} = 5.9$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-}$, $^2\text{H-}$, $^6\text{H-C}_{12}\text{H}_8$), 8.36 (4H, дд, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$, $^3J_{\text{PH}} = 8.5$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-}$, $^3\text{H-}$, $^5\text{H-C}_{12}\text{H}_8$).

Спектр ЯМР ^{31}P (DMSO-d_6 , δ , м.д., J/Гц): 34.33 (с).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 17.77 (д, $^1J_{\text{PC}} = 99.0$, CH_3), 127.76 (д, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$, ^3C -, ^5C -, ^3C -, ^5C - C_{12}H_8), 132.00 (д, $^3J_{\text{PC}} = 10.3$, ^2C -, ^6C -, ^2C -, ^6C - C_{12}H_8), 136.03 (д, $^1J_{\text{PC}} = 127.3$, ^1C -, ^1C - C_{12}H_8), 142.94 (д, $^4J_{\text{PC}} = 1.8$, ^4C , ^4C - C_{12}H_8).

Для $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2$ (310.23) вычислено (%): С, 54.20; Н, 5.20; Р, 19.97; найдено (%): С, 54.08; Н, 5.21; Р, 20.54.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3422, 3080, 3060, 3030, 2994, 2959, 2927, 2851, 2550, 2222, 2149, 1944, 1639, 1601, 1541, 1489, 1459, 1412, 1387, 1306, 1260, 1200, 1139, 1102, 1020, 992, 958, 883, 815, 783, 718, 694, 567, 514, 478, 446.

3.3.12. Синтез 4,4'-бифенилдиил-бис(этилфосфиновой кислоты) (36)

а) По методике 3.3.11.а) из 10 г 4,4'-дибромбензола (32 ммоль), 44.3 мл н-бутиллития 1.59 М в гексане (71 ммоль, 4.54 г) и 11.89 г (EtO)CIP(NEt₂) (71 ммоль) получено 11.76 г (82%) 4,4'-бифенилдиил-бис(О-этил-N,N-диэтиламинофосфонита) (**34**) в виде масла коричневатого-жёлтого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.02 (12H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-NEt}_2$), 1.30 (6H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 3.02 (8H, дт, $^3J_{\text{PH}} = 14.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH}_2\text{-NEt}_2$), 3.84 (4H, дт, $^3J_{\text{PH}} = 7.0$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $\text{CH}_2\text{-Et}$), 7.71 (4H, д, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, ^2H -, ^6H -, ^2H -, ^6H - C_{12}H_8), 7.80 (4H, д, $^3J_{\text{PH}} = 7.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, ^3H -, ^5H -, ^3H -, ^5H - C_{12}H_8).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 130.82 (с).

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (448.53) вычислено (%): С, 64.27; Н, 8.54; N, 6.25; Р, 13.81; найдено (%): С, 64.47; Н, 8.85; N, 6.26; Р, 13.62.

б) По методике 3.3.11.б) из 4,4'-бифенилдиил-бис(О-этил-N,N-диэтиламинофосфонита) (**34**) (26 ммоль, 11.76 г) и 9.2 мл йодистого этила (115 ммоль, 17.93 г) получено 10.94 г (93%) 4,4'-бифенилдиил-бис(этил-N,N-диэтиламинофосфината) (**35**) в виде масла коричневого цвета.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 1.01 (12H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $\text{CH}_3\text{-NEt}_2$), 1.28 (6H, т, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{CH}_3\text{-Et}$), 1.81 (4H, дт, $^3J_{\text{PH}} = 14.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $\text{CH}_2\text{-Et}$), 3.01 (8H, дт, $^3J_{\text{PH}} = 14.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $\text{CH}_2\text{-NEt}_2$), 7.78 (4H, д, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, ^2H -, ^6H -, ^2H -, ^6H - C_{12}H_8), 7.82 (4H, д, $^3J_{\text{PH}} = 7.9$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$, ^3H -, ^5H -, ^3H -, ^5H - C_{12}H_8).

Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 39.78 (с).

Для $C_{24}H_{38}N_2O_2P_2$ (448.53) вычислено (%): С, 64.27; Н, 8.54; N, 6.25; Р, 13.81; найдено (%): С, 64.87; Н, 8.94; N, 6.29; Р, 13.03.

в) Из 4,4'-бифенилдиил-бис(этил-N,N-диэтиламинофосфината) (**35**) (24 ммоль, 10.94 г) по методике 3.3.11.в) с использованием 9.1 мл концентрированной HCl (107 ммоль, 3.92 г), 4.3 г NaOH (107 ммоль) и ещё одной порции 9.1 мл концентрированной HCl (107 ммоль, 3.92 г) получено 8.11 г (75%) белого порошка 4,4'-бифенилдиил-бис(этилфосфиновой кислоты) (**36**) с температурой плавления 314-315°C.

Спектр ЯМР 1H (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 0.97 (6H, т, $^3J_{HH} = 7.6$ CH₃-Et), 1.78 (4H, дт, $^3J_{PH} = 14.6$, $^3J_{HH} = 7.6$, CH₂-Et), 7.80 (4H, д, $^3J_{HH} = 6.4$, 2H -, 6H -, $^2'H$ -, $^6'H$ -C₁₂H₈), 7.84 (4H, д, $^3J_{PH} = 7.9$, $^3J_{HH} = 6.4$, 3H -, 5H -, $^3'H$ -, $^5'H$ -C₁₂H₈).

Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 38.96 (с).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ (DMCO-d₆, δ , м.д., J/Гц): 6.85 (д, $^2J_{PC} = 4.8$, CH₃-Et), 24.12 (д, $^1J_{PC} = 98.7$, CH₂-Et), 127.81 (д, $^2J_{PC} = 12.5$, 3C -, 5C -, $^3'C$ -, $^5'C$ -C₁₂H₈), 132.56 (д, $^3J_{PC} = 10.3$, 2C -, 6C -, $^2'C$ -, $^6'C$ -C₁₂H₈), 136.59 (д, $^1J_{PC} = 127.3$, 4C -, $^4'C$ -C₁₂H₈), 143.50 (д, $^4J_{PC} = 1.8$, 1C -, $^1'C$ -C₁₂H₈).

Для $C_{16}H_{20}O_4P_2$ (338.28) вычислено (%): С, 56.81; Н, 5.96; Р, 18.31; найдено (%): С, 56.35; Н, 5.99; Р, 18.53.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3415, 3085, 3061, 3032, 2978, 2940, 2914, 2882, 2852, 2602, 2268, 2153, 1929, 1663, 1599, 1540, 1486, 1458, 1404, 1387, 1323, 1274, 1235, 1157, 1125, 1033, 999, 981, 957, 818, 785, 756, 740, 690, 566, 544, 526, 506, 478, 429.

3.3.13. Синтез 1,3,5-бензолтриилтрис(4'-фенил(метилфосфиновой кислоты)) (**39**)

а) По методике 3.3.11.а) из 10 г 1,3,5-трис(4'-бромфенил)бензола (18 ммоль), 36.9 мл н-бутиллития 1.6 М в гексане (59 ммоль, 3.78 г) и 10.0 г (CH₃O)ClP(NEt₂) (59 ммоль) получено 10.31 г (77%) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил-О-метил-N,N-диэтиламинофосфонита) (**37**) в виде масла коричневатого-жёлтого цвета.

Спектр ЯМР 1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 1.09 (18H, т, $^3J_{HH} = 7.2$, CH₃-NEt₂), 3.10 (12H, дт, $^3J_{HH} = 7.2$, $^3J_{PH} = 7.7$, CH₂-NEt₂), 3.48 (9H, д, $^3J_{PH} = 13.7$, -OCH₃), 7.74 (6H,

дд, $^3J_{PH} = 12.6$, $^3J_{HH} = 8.7$, 3^3H- , $3^5H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$, 8.12 (3H, с, $^2H-$, $^4H-$, $^6H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 8.18 (6H, дд, $^3J_{HH} = 8.7$, $^4J_{PH} = 2.2$, 3^2H- , $3^6H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 126.35 (с).

Для $C_{39}H_{54}N_3O_3P_3$ (705.80) вычислено (%): С, 66.37; Н, 7.71; N, 5.95; Р, 13.17; найдено (%): С, 66.91; Н, 8.38; N, 6.12; Р, 12.84.

б) По методике 3.3.11.б) из 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил-О-метил-N,N-диэтиламинофосфонита) (**37**) (14 ммоль, 10.31 г) и 3.8 мл йодистого метила (61 ммоль, 8.65 г) получено 10.00 г (96%) 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(метил-N,N-диэтиламинофосфината)) (**38**) в виде масла коричневого цвета.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.11 (18H, т, $^3J_{HH} = 7.3$, CH_3-NEt_2), 3.12 (12H, дт, $^3J_{HH} = 7.3$, $^3J_{PH} = 7.3$ CH_2-NEt_2), 2.23 (9H, д, $^3J_{PH} = 7.5$, CH_3), 7.90 (6H, дд, $^3J_{PH} = 12.3$, $^3J_{HH} = 8.0$, 3^3H- , $3^5H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 8.15 (3H, с, $^2H-$, $^4H-$, $^6H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 8.23 (6H, дд, $^3J_{HH} = 8.0$, $^4J_{PH} = 2.5$, 3^2H- , $3^6H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 37.46 (с).

Для $C_{39}H_{54}N_3O_3P_3$ (705.80) вычислено (%): С, 66.37; Н, 7.71; N, 5.95; Р, 13.17; найдено (%): С, 66.84; Н, 7.99; N, 6.16; Р, 12.47.

в) Из 1,3,5-бензолтриил-трис(4'-фенил(метил-N,N-диэтиламинофосфината)) (**38**) (13 ммоль, 10.00 г) по методике 3.3.11.в) с использованием 7.3 мл концентрированной HCl (86 ммоль, 3.13 г), 3.4 г NaOH (86 ммоль) и ещё одной порции 7.3 мл концентрированной HCl (86 ммоль, 3.13 г) получено 6.88 г (71%) белого порошка 1,3,5-бензолтриилтрис(4'-фенил(метилфосфиновой кислоты)) (**39**) с температурой плавления 302-303°C.

Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 2.05 (9H, д, $^3J_{PH} = 14.0$, CH_3), 7.81 (6H, дд, $^3J_{PH} = 12.3$, $^3J_{HH} = 8.4$, 3^3H- , $3^5H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 8.03 (3H, с, $^2H-$, $^4H-$, $^6H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 8.11 (6H, дд, $^3J_{HH} = 8.4$, $^4J_{PH} = 2.8$, 3^2H- , $3^6H-C_6H_3-(C_6H_4)_3$).

Спектр ЯМР ^{31}P ($DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 34.33 (с).

Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$ ($DMCO-d_6$, δ , м.д., J/Гц): 17.05 (д, $^1J_{PC} = 99.0$, CH_3), 125.99 (с, $^2C-$, $^4C-$, $^6C-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 128.04 (д, $^2J_{PC} = 14.0$, 3^3C- , $3^5C-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 131.22 (д, $^3J_{PC} = 12.0$, 3^2C , $3^6C-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 133.96 (д, $^1J_{PC} = 127.8$, $3^4C-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 136.06 (д, $^1J_{PC} = 125.8$), 141.97 (с, $^1C-$, $^3C-$, $^5C-C_6H_3-(C_6H_4)_3$), 144.63 (д, $^4J_{PC} = 2.9$, $3^1C-C_6H_3-(C_6H_4)_3$).

Для $C_{27}H_{27}O_6P_3$ (540.43) вычислено (%): С, 60.01; Н, 5.04; Р, 17.19; найдено (%): С, 60.96; Н, 5.96; Р, 16.94.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3414, 3028, 2919, 2853, 2678, 2359, 2328, 1652, 1597, 1556, 1504, 1415, 1386, 1302, 1174, 1128, 967, 881, 820, 763, 731, 702, 678, 610, 576, 539, 501, 449.

3.3.14. Синтез 2,5-тиофендиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (42)

а) По методике 3.3.11.а) из 4.75 мл тиофена (60 ммоль, 5 г), 19.8 мл ТМЭДА (132 ммоль, 15.29 г), 82.5 мл *n*-бутиллития 1.59 М в гексане (132 ммоль, 8.45 г) и 22.26 г $(CH_3O)CIP(NEt_2)$ (132 ммоль) получено 16.8 г (80%) 2,5-тиофендиил-бис(О-этил-*N,N*-диэтиламинофосфонита) (**40**) в виде масла коричневатого-жёлтого цвета.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.11 (12H, т, $^3J_{HH} = 7.4$, CH_3-NEt_2), 3.12 (8H, дт, $^3J_{HH} = 7.4$, $^3J_{PH} = 7.9$, CH_2-NEt_2), 3.54 (6H, д, $^3J_{PH} = 13.7$, $-OCH_3$), 7.12 (2H, дд, $^3J_{PH} = 6.9$, $^3J_{HH} = 6.1$, C_4H_2S).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 129.75 (с).

Для $C_{14}H_{28}N_2O_2P_2S$ (350.40) вычислено (%): С, 47.99; Н, 8.05; N, 7.99; Р, 17.68; S, 9.15; найдено (%): С, 48.78; Н, 8.48; N, 8.48; Р, 17.13; S, 9.69.

б) По методике 3.3.11.б) из 2,5-тиофендиил-бис(О-этил-*N,N*-диэтиламинофосфонита) (**40**) (48 ммоль, 16.8 г) и 13.2 мл йодистого метила (210 ммоль, 29.75 г) получили 16.77 г (96%) 2,5-тиофендиил-бис(метил-*N,N*-диэтиламинофосфината) (**41**) в виде масла коричневого цвета.

Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 1.04 (12H, т, $^3J_{HH} = 7.3$, CH_3-NEt_2), 3.03 (8H, дт, $^3J_{HH} = 7.3$, $^3J_{PH} = 7.5$, CH_2-NEt_2), 2.13 (6H, д, $^3J_{PH} = 7.4$, CH_3), 7.04 (2H, дд, $^3J_{PH} = 6.5$, $^3J_{HH} = 6.3$, C_4H_2S).

Спектр ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$, δ , м.д., J/Гц): 27.24 (с).

Для $C_{14}H_{28}N_2O_2P_2S$ (350.40) вычислено (%): С, 47.99; Н, 8.05; N, 7.99; Р, 17.68; S, 9.15; найдено (%): С, 48.84; Н, 8.58; N, 8.36; Р, 17.02; S, 9.49.

в) Из 2,5-тиофендиил-бис(метил-*N,N*-диэтиламинофосфината) (**41**) (46 ммоль, 16.77 г) по методике 3.3.11.в) с использованием 17.1 мл концентрированной HCl (202 ммоль, 7.34 г), 8.1 г NaOH (202 ммоль) и ещё одной порции 17.1 мл концентрированной HCl (202 ммоль, 7.34 г) получено 10.8 г (75%) белого порошка

2,5-тиофендиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**42**) с температурой плавления 184-185°C.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 1.61 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 15.2$, CH_3), (2H, дд, $^3J_{\text{PH}} = 5.6$, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$, $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$).

Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 27.00 (с).

Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 18.93 (т, $^1J_{\text{PC}} = 106.0$, CH_3), 135.39 (д, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$, ^3C -, ^4C - $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$), 143.88 (т, $^1J_{\text{PC}} = 129.9$, $^4J_{\text{PC}} = 3.7$, ^2C -, ^5C - $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$).

Для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (240.16) вычислено (%): C, 30.01; H, 4.20; P, 25.79; S, 13.35; найдено (%): C, 30.93; H, 4.93; P, 25.01; S, 13.96.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3416, 3088, 2960, 2923, 2869, 2268, 1646, 1502, 1468, 1413, 1308, 1173, 1117, 1050, 1021, 986, 878, 822, 767, 666, 541, 522, 490, 464, 436.

3.4. Получение солей аммония арендиил-бисфенилфосфиновых кислот

3.4.1. 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфинат аммония) (**43**)

Монокристаллы соли **43**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены методом диффузии. К раствору 0.03 г 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**31**) (0.08 ммоль) в 5 мл ТГФ добавили 0.3 мл жидкого аммиака и оставили для медленной диффузии. Через сутки на стенках пробирки появились прозрачные игольчатые кристаллы. Масса сухого продукта 0.029 г. Выход 89% (по кислоте).

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (398.36) вычислено (%): C, 48.24; H, 5.06; N, 7.04; P, 15.55; S, 8.05; найдено (%): C, 48.03; H, 5.24; N 6.50; P, 15.99; S, 8.06.

3.4.2. 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфинат диметиламмония) (**44**)

Монокристаллы соли **44**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены методом диффузии. К раствору 0.03 г 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**3**) (0.08 ммоль) в смеси 4 мл ТГФ и 1 мл воды добавили водный раствор диметиламина и оставили для медленной диффузии. Масса сухих прозрачных игольчатых кристаллов 0.021 г. Выход 87% (по кислоте).

Для $C_{22}H_{30}N_2O_4P_2$ (448.44) вычислено (%): С, 58.93; Н, 6.74; N, 6.25; Р, 13.81; найдено (%): С, 58.03; Н, 6.97; N, 6.14; Р, 13.89.

3.5. Синтез комплексных солей и полимера солевого типа на основе 4,4'-бифенилдиил-бисфосфиновых кислот

3.5.1. (4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфинат) поли[тетрааква(μ_2 -4,4'-дипиридил- $\kappa^2N:N'$)-никеля (II)] $[Ni(H_2O)_4(4,4'-bipy)][O_2NPC_6H_4-C_6H_4PHO_2]$ (50)

Монокристаллы солевого полимера **50**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом диффузии. 0.03 г 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**15**) (0.11 ммоль) растворили в смеси 4 мл метанола и 1 мл воды, 0.017 г 4,4'-дипиридила (0.11 ммоль) растворили в 1мл метанола и 0.032 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.11 ммоль) растворили в 4 мл воды. Смешали раствор соли металла с раствором 4,4'-дипиридила и затем полученную смесь прилили к раствору кислоты, оставили для медленной диффузии. Через трое суток на стенках сосуда появились небольшие зеленоватые пластинчатые кристаллы. Масса сухого продукта 0.055 г. Выход 91% (по кислоте).

Для $C_{22}H_{26}N_2NiO_8P_2$ (567.11) вычислено (%): С, 46.02; Н, 4.59; N, 4.94; Р, 10.93; найдено (%): С, 47.02; Н, 5.01; N, 5.18; Р, 10.02.

3.5.2. Ди(4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфинат)) (μ_2 -4,4'-дипиридил- $\kappa^2N:N'$)(ди(пентааква никеля (II)) дигидрат $[(Ni(H_2O)_5)_2(4,4'-bipy)][O_2MePC_6H_4-C_6H_4PMeO_2]_2 \cdot 2H_2O$ (51)

Монокристаллы комплексной соли **51**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.03 г 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**5**) (0.09 ммоль), 0.014 г 4,4'-дипиридила (0.09 ммоль) и 0.026 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.09 ммоль) в смеси 2 мл метанола и 8 мл воды нагревали до 120°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 25 часов и охладили до комнатной температуры в течение

20 часов. Масса сухих игольчатых бледно-зелёных кристаллов 0.048 г. Выход 90% (по кислоте).

Для $C_{38}H_{60}N_2Ni_2O_{20}P_4$ (1106.38) вычислено (%): С, 41.23; Н, 5.42; N, 2.53; Р, 11.21; найдено (%): С, 41.01; Н, 5.64; N, 2.96; Р, 11.08.

**3.5.3. 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфинат) (ди-4,4'-дипиридил- k^1N)(тетрааква кобальта (II) гексагидрат
[Co(4,4'-bipy) $_2$ (H $_2$ O) $_4$][(C $_6$ H $_4$ PMeO $_2$) $_2$] \cdot 6H $_2$ O (52)**

Монокристаллы комплексной соли **52**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.03 г 4,4'-бифенилдиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**5**) (0.09 ммоль), 0.028 г 4,4'-дипиридила (0.18 ммоль) и 0.026 г Co(NO $_3$) $_2$ \cdot 6H $_2$ O (0.09 ммоль) в смеси 2 мл метанола и 8 мл воды нагрели до 90°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 25 часов и охладили до комнатной температуры в течение 20 часов. Масса сухих пластинчатых бледно-розовых кристаллов 0.077 г. Выход 91% (по кислоте).

Для $C_{34}H_{50}CoN_4O_{14}P_2$ (763.79) вычислено (%): С, 47.50; Н, 8.49; N, 6.52; Р, 7.22; найдено (%): С, 47.01; Н, 8.94; N, 6.18; Р, 7.32.

3.6. Синтез координационных полимеров арендиил-бисфосфиновых кислот

**3.6.1. Поли[тетрааква(μ_2 -1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфинато)- k^2O)медь(II)]
[Cu(O $_2$ P(Н)-C $_6$ H $_4$ -(Н)PO $_2$)(H $_2$ O) $_4$] (45a)**

Монокристаллы координационного полимера **45a**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом диффузии. К раствору 0.02 г 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**) (0.10 ммоль) в 5 мл H $_2$ O прилили раствор 0.017 г CuCl $_2$ \cdot 2H $_2$ O (0.10 ммоль) в 5 мл H $_2$ O. Через 12 часов образовались прозрачные бледно голубые кристаллы. Выход: 0.030 г (92% по кислоте).

Для $C_6H_{14}CuO_8P_2$ (339.67) вычислено (%): С, 21.15; Н, 4.11; Р, 18.21; найдено (%): С, 21.94; Н, 4.81; Р, 17.87.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3438, 3381, 3102, 3089, 2856, 2439, 2287, 1807, 1646, 1309, 1285, 1161, 1100, 1098, 1035, 1014, 979, 839, 738, 667, 543, 473, 443.

3.6.2. Поли[тетрааква(μ_2 -1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфинато)- $\kappa^2\text{O}$)марганец(II)] [Mn(O₂P(Н)-C₆H₄-(Н)PO₂)(H₂O)₄] (45b)

Монокристаллы координационного полимера **45b**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом диффузии. К раствору 0.02 г 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**) (0.10 ммоль) в 5 мл H₂O прилили раствор 0.019 г MnCl₂·4H₂O (0.10 ммоль) в 5 мл H₂O. Через 12 часов образовались прозрачные бесцветные кристаллы. Выход: 0.029 г (91% по кислоте).

Для C₆H₁₄MnO₈P₂ (331.06) вычислено (%): С, 21.17; Н, 4.23; Р, 18.73; найдено (%): С, 21.97; Н, 4.92; Р, 18.04.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3436, 3380, 3139, 3101, 3088, 2854, 2436, 2285, 1806, 1647, 1305, 1286, 1166, 1112, 1089, 1038, 1018, 981, 840, 735, 661, 545, 483, 441.

3.6.3. Поли[тетрааква(μ_2 -1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфинато)- $\kappa^2\text{O}$)кобальт(II)] [Co(O₂P(Н)-C₆H₄-(Н)PO₂)(H₂O)₄] (45c)

Монокристаллы координационного полимера **29c**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом диффузии. К раствору 0.02 г 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**) (0.10 ммоль) в 5 мл H₂O прилили раствор 0.023 г CoCl₂·6H₂O (0.10 ммоль) в 5 мл H₂O. Через 12 часов образовались прозрачные бледно-красноватые кристаллы. Выход: 0.029 г (90% по кислоте).

Для C₆H₁₄CoO₈P₂ (335.05) вычислено (%): С, 21.49; Н, 4.18; Р, 18.51; найдено (%): С, 21.99; Н, 4.94; Р, 17.98.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3409, 3386, 3112, 3098, 2855, 2441, 2280, 1809, 1645, 1311, 1287, 1174, 1106, 1086, 1037, 1023, 981, 885, 787, 669, 539, 484, 449.

**3.6.4. Поли[тетрааква(μ_2 -2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфинато)- $\kappa^2\text{O}$)медь(II)]
[Cu(O₂P(H)-C₄H₂S-(H)PO₂)(H₂O)₄] (46a)**

Монокристаллы координационного полимера **46a**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом диффузии. К раствору 0.02 г 2,5-тиофендиил(Н-фосфиновой кислоты) (**30**) (0.09 ммоль) в 5 мл H₂O прилили раствор 0.017 г CuCl₂·2H₂O (0.09 ммоль) в 5 мл H₂O. Через 12 часов образовались прозрачные бледно-голубоватые кристаллы. Выход: 0.030 г (93% по кислоте).

Для C₄H₁₂CuO₈P₂S (345.69) вычислено (%): С, 13.85; Н, 3.46; Р, 17.89; S, 9.24; найдено (%): С, 14.16; Н, 3.98; Р, 17.12; S, 9.14.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3463, 3385, 3098, 3076, 2989, 2898, 2487, 2349, 2143, 1639, 1512, 1165, 1106, 1063, 1036, 976, 98, 867, 787, 745, 661, 538, 492, 468, 443.

**3.6.5. Поли[тетрааква(μ_2 -2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфинато)- $\kappa^2\text{O}$)кобальт(II)]
[Co(O₂P(H)-C₄H₂S-(H)PO₂)(H₂O)₄] (46b)**

Монокристаллы координационного полимера **46b**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом диффузии. К раствору 0.02 г 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**30**) (0.09 ммоль) в 5 мл H₂O прилили раствор 0.017 г CoCl₂·6H₂O (0.09 ммоль) в 5 мл H₂O. Через 12 часов образовались прозрачные бледно-розоватые кристаллы. Выход: 0.029 г (90% по кислоте).

Для C₄H₁₂CoO₈P₂S (341.08) вычислено (%): С, 14.08; Н, 3.52; Р, 18.18; S, 9.38; найдено (%): С, 14.85; Н, 3.99; Р, 17.81; S, 9.26.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3431, 3131, 3102, 2973, 2945, 2857, 2461, 2180, 1641, 1502, 1476, 1421, 1173, 1121, 1064, 981, 921, 834, 750, 714, 668, 545, 492, 465, 440.

3.6.6. 2D поли[диаква(μ_4 -1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфинато)- $\kappa^4\text{O}:\text{O}'$)марганец(II)] [Mn(O₂P(H)-C₆H₄-(H)PO₂)(H₂O)₂] (47a)

Монокристаллы координационного полимера **47a**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили при нагревании смеси растворов 0.04 г 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**) (0.19 ммоль) в 10 мл H₂O и 0.038 г

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.19 ммоль) в 5 мл H_2O до 80°C в течение 3 часов и последующем медленном охлаждении. В результате образовались прозрачные бесцветные кристаллы. Выход: 0.049 г (85% по кислоте).

Для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{MnO}_6\text{P}_2$ (295.03) вычислено (%): С, 24.41; Н, 3.39; Р, 21.02; найдено (%): С, 24.98; Н, 3.89; Р, 20.76.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3438, 3078, 2876, 2435, 2241, 2155, 1478, 1381, 1258, 1189, 1137, 1119, 1085, 1039, 1021, 962, 891, 832, 734, 663, 528, 484, 454.

3.6.7. 2D поли[диаква(μ_4 -1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфинато)- $\kappa^4\text{O}:\text{O}'$)кобальт(II)][$\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{H})\text{PO}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$] (47b)

Монокристаллы координационного полимера **47b**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили по выше описанной методике из 0.04 г 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**2**) (0.19 ммоль) и 0.046 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.19 ммоль). В результате образовались прозрачные бледно-красноватые кристаллы. Выход: 0.051 г (87% по кислоте).

Для $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CoO}_6\text{P}_2$ (299.02) вычислено (%): С, 24.08; Н, 3.34; Р, 20.74; найдено (%): С, 24.89; Н, 3.91; Р, 20.03.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3438, 3079, 2871, 2433, 2242, 2154, 1479, 1381, 1257, 1189, 1135, 1120, 1081, 1037, 1025, 961, 898, 835, 732, 661, 527, 482, 456.

3.6.8. Координационный полимер 48

Координационный полимер **48** получили при добавлении к раствору 0.08 г 4,4'-бифенилдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**15**) (0.28 ммоль) в 10 мл воды раствора 0.025 г AlCl_3 (0.19 ммоль) в 5 мл H_2O . В результате был получен белый аморфный осадок, который отфильтровали, промыли водой (50 мл) и высушили. В результате получили 0.081 г белого порошка. Выход: 86% (по кислоте).

Для $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{P}_6$ (894.44) вычислено (%): С, 48.32; Н, 3.36; Р, 20.81; найдено (%), С, 48.67; Н, 3.47; Р, 20.38.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}) 3399, 3060, 2926, 2855, 2373, 1926, 1637, 1603, 1543, 1488, 1387, 1312, 1181, 1147, 1084, 1018, 983, 854, 812, 779, 739, 722, 707, 630, 582, 479.

3.6.9. Координационный полимер 49

Координационный полимер **49** получили при добавлении к раствору 0.08 г 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (**30**) (0.38 ммоль) в 10 мл воды раствора 0.034 г $AlCl_3$ (0.25 ммоль) в 5 мл H_2O . В результате был получен белый аморфный осадок, который отфильтровали, промыли водой (50 мл) и высушили. В результате получили 0.088 г белого порошка. Выход: 88% (по кислоте).

Для $C_{12}H_{12}Al_2O_{12}P_6S_3$ (684.22) вычислено (%): С, 21.07; Н, 1.77; Р, 27.16; S, 14.06; найдено (%), С, 21.25; Н, 1.94; Р, 26.97; S, 13.84

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3631, 3378, 3210, 3055, 2962, 2927, 2858, 2364, 1942, 1665, 1581, 1479, 1386, 1185, 1156, 1083, 1010, 979, 822, 757, 726, 634, 581, 452.

3.6.10. 2D поли[диаква(μ_2 -4,4'-дипиридил- $\kappa^2N:N'$) (μ_2 -2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфинато)- κ^2O)кобальт(II)] [Co(O₂P(H)-C₄H₂S-(H)PO₂)(4,4'-bipy)(H₂O)₂] (**55**)

Монокристаллы координационного полимера **55**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.02 г 2,5-тиофендиил-бис-(Н-фосфиновой кислоты) (**30**) (0.09 ммоль), 0.015 г 4,4'-дипиридила (0.09 ммоль) и 0.027 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.09 ммоль) в смеси 5 мл метанола и 5 мл воды нагрели до 120°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 48 часов и охладили до комнатной температуры в течение 48 часов. В результате получили бледно-розовые кристаллы. Выход: 0.039 г (89% по кислоте).

Для $C_{14}H_{16}CoN_2O_6P_2S$ (461.23) вычислено (%): С, 28.38; Н, 3.34; N, 4.73; Р, 20.74; S, 5.41; найдено (%): С, 28.89; Н, 3.91; N, 5.01; Р, 20.03; S, 5.17.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3578, 3434, 3421, 3080, 3044, 2963, 2925, 2857, 2374, 2187, 1604, 1549, 1512, 1487, 1402, 1098, 1032, 998, 970, 945, 789, 731, 703, 681, 560, 487, 471, 441.

**3.6.11. 2D поли[диаква(μ_2 -4,4'-дипиридил- κ^2 N:N')
(μ_2 -2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфинато)- κ^2 O:O')кобальт(II)метанол сольват]
[Co(O₂P(Ph)-C₄H₂S-(Ph)PO₂)(4,4'-bipy)(H₂O)₂] \cdot CH₃OH (56)**

Монокристаллы координационного полимера **56**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.02 г 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**31**) (0.055 ммоль), 0.009 г 4,4'-дипиридила (0.055 ммоль) и 0.016 г Co(NO₃)₂ \cdot 6H₂O (0.055 ммоль) в смеси 5 мл метанола и 5 мл воды нагрели до 120°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 48 часов и охладили до комнатной температуры в течение 48 часов. В результате получили бледно-розовые кристаллы. Выход: 0.031 г (87% по кислоте).

Для C₂₇H₂₈CoN₂O₇P₂S (645.47) вычислено (%): C, 50.23; H, 4.34; N, 4.34; P, 9.61; S, 4.96; найдено (%): C, 50.98; H, 4.96; N, 4.87; P, 9.03; S, 5.18.

ИК (KBr, ν , см⁻¹): 3578, 3430, 3077, 3019, 3044, 3023, 2978, 2912, 2837, 2567, 2523, 2432, 2132, 1956, 1607, 1589, 1554, 1487, 1487, 1337, 1296, 1267, 1209, 1174, 1123, 1067, 1019, 989, 954, 823, 734, 702, 645, 556, 523, 467, 435.

**3.6.12. 3D поли[бис(метанола-бис(μ_2 -4,4'-дипиридил- κ^2 N:N')
(μ_4 -2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфинато)- κ^4 O:O')(μ_2 -2,5-тиофендиил-
бис(фенилфосфинато)- κ^2 O))кобальт(II)аква сольват]
[Co₂(O₂P(Ph)-C₄H₂S-(Ph)PO₂)₂(4,4'-bipy)₂(CH₃OH)₂] \cdot H₂O (57)**

Монокристаллы координационного полимера **57**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.02 г 2,5-тиофендиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**31**) (0.055 ммоль), 0.009 г 4,4'-дипиридила (0.055 ммоль) и 0.016 г Co(NO₃)₂ \cdot 6H₂O (0.055 ммоль) в смеси 5 мл метанола и 5 мл ДМФА нагрели до 120°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 48 часов и охладили до комнатной температуры в течение 48 часов. В результате получили бледно-розовые кристаллы. Выход: 0.029 г (86% по кислоте).

Для $C_{54}H_{50}Co_2N_4O_{11}P_4S_2$ (1236.91) вычислено (%): C, 52.43; H, 4.05; N, 4.53; P, 10.03; S, 5.18; найдено (%): C, 52.99; H, 4.93; N, 4.96; P, 9.23; S, 5.26.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3429, 3415, 3072, 3021, 2987, 2976, 2913, 2856, 2589, 2509, 2434, 2135, 1956, 1602, 1589, 1554, 1478, 1412, 1334, 1289, 1276, 1263, 1209, 1156, 1114, 1035, 989, 978, 956, 823, 748, 714, 678, 556, 539, 478, 434.

**3.6.13. 3D поли[аква(μ_2 -4,4'-дипиридил- $\kappa^2N:N'$)
(μ_3 -2,5-тиофендиил-бис(метилфосфинато)- $\kappa^3O:O'$)кобальт(II)]
[Co(O₂P(CH₃)-C₄H₂S-(CH₃)PO₂)(4,4'-bipy)(H₂O)] (58)**

Монокристаллы координационного полимера **58**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.02 г 2,5-тиофендиил-бис(метилфосфиновой кислоты) (**42**) (0.055 ммоль), 0.013 г 4,4'-дипиридила (0.055 ммоль) и 0.024 г Co(NO₃)₂·6H₂O (0.055 ммоль) в смеси 5 мл метанола и 5 мл воды нагрели до 120°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 48 часов и охладили до комнатной температуры в течение 48 часов. В результате получили бледно-розовые кристаллы. Выход: 0.034 г (86% по кислоте).

Для $C_{16}H_{18}CoN_2O_5P_2S$ (471.29) вычислено (%): C, 40.76; H, 3.82; N, 5.94; P, 13.16; S, 6.79; найдено (%): C, 41.34; H, 4.14; N, 6.14; P, 12.56; S, 6.58.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3417, 3084, 3073, 2963, 2912, 2854, 2235, 1670, 1501, 1439, 1404, 1387, 1303, 1174, 1105, 1047, 1018, 984, 857, 812, 759, 654, 523, 503, 475, 427, 403.

**3.6.14. 3D поли[аква(μ_2 -4,4'-дипиридил- $\kappa^2N:N'$)
(μ_3 -1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфинато)- $\kappa^3O:O'$)никель(II)аква сольват]
[Ni(O₂P(Ph)-C₆H₄-(Ph)PO₂)(4,4'-bipy)(H₂O)]·H₂O (59a)**

Монокристаллы координационного полимера **59a**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили методом сольвотермического синтеза. Раствор 0.04 г 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**3**) (0.11 ммоль), 0.017 г 4,4'-дипиридила (0.11 ммоль) и 0.033 г Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.11 ммоль) в смеси

2 мл метанола и 8 мл воды нагрели до 120°C в течение 5 часов, выдержали при данной температуре в течение 48 часов и охладили до комнатной температуры в течение 24 часов. В результате получили бледно-зелёные кристаллы. Выход: 0.062 г (91% по кислоте).

Для $C_{28}H_{26}N_2NiO_6P_2$ (607.18) вычислено (%): C, 55.54; H, 4.30; N, 4.63; P, 10.25; найдено (%): C, 55.96; H, 4.78; N, 4.85; P, 9.94.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3264, 2926, 2862, 1931, 1648, 1606, 1536, 1490, 1412, 1386, 1352, 1320, 1295, 1248, 1222, 1139, 1039, 1017, 1002, 874, 813, 783, 764, 751, 736, 691, 634, 568, 527, 493.

**3.6.15. 3D поли[аква(μ_2 -4,4'-дипиридил- $\kappa^2N:N'$)
(μ_3 -1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфинато)- $\kappa^3O:O'$)кобальт(II)аква сольват]
[Co(O₂P(Ph)-C₆H₄-(Ph)PO₂)(4,4'-bipy)(H₂O)]·H₂O (59b)**

Монокристаллы координационного полимера **59b**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получили по выше описанной методике из раствора 0.04 г 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновой кислоты) (**3**) (0.11 ммоль), 0.017 г 4,4'-дипиридила (0.11 ммоль) и 0.033 г Co(NO₃)₂·6H₂O (0.11 ммоль) в смеси 2 мл метанола и 8 мл воды. В результате получили бледно-розовые кристаллы. Выход: 0.060 г (89% по кислоте).

Для $C_{28}H_{26}CoN_2O_6P_2$ (607.41) вычислено (%): C, 55.54; H, 4.30; N, 4.63; P, 10.25; найдено (%): C, 56.01; H, 4.81; N, 4.92; P, 9.98.

ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3264, 2924, 2863, 1930, 1648, 1609, 1532, 1491, 1412, 1384, 1352, 1322, 1296, 1249, 1221, 1140, 1038, 1015, 1001, 875, 812, 785, 764, 753, 737, 691, 633, 569, 523, 492.

Таблица 12. Параметры РСА 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты) (2) и аммонийных и диметиламмонийных солей арендиил-бис(фенилфосфиновых кислот) 43 и 44.

Номер соединения	2	43	44
Брутто-формула	$C_6H_8O_4P_2$	$C_{16}H_{20}P_2N_2O_4S$	$C_{22}H_{20}P_2N_2O_4$
Молярная масса, г/моль	190.08	398.36	448.44
Группа симметрии	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
$a/\text{Å}$	6.702(6)	13.095(3)	8.5720(10)
$b/\text{Å}$	5.128(5)	13.885(4)	6.5800(10)
$c/\text{Å}$	12.554(11)	10.902(3)	21.451(2)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	103.081(18)	100.925(4)	99.357(6)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.00
Объем ячейки, Å^3	419.924	1946.32	1193.82
Температура, К	296(2)	296(2)	296(2)
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	2	4	2
R-фактор (%)	4.82	4.41	8.93

Таблица 13. Параметры РСА солевого координационного полимера и комплексных солей 4,4'-бифенилдиил-бисфосфиновых кислот 50-52

Номер соединения	50	51	52
Брутто-формула	$C_{22}H_{26}P_2N_2O_8Ni$	$C_{38}H_{60}P_4O_{20}N_2Ni_2$	$C_{34}H_{50}P_2O_{14}N_4Co$
Молярная масса, г/моль	567.11	2759.94	763.70
Группа симметрии	Триклинная	Триклинная	Триклинная
$a/\text{Å}$	7.0455(10)	7.5222(2)	8.3560(3)
$b/\text{Å}$	8.3700(10)	14.9417(5)	9.1710(3)
$c/\text{Å}$	10.3920(10)	21.5204(7)	13.4477(5)
$\alpha/^\circ$	87.0370(10)	89.086(3)	103.235(3)
$\beta/^\circ$	78.5360(10)	88.638(2)	90.601(3)
$\gamma/^\circ$	73.0650(10)	82.049(2)	104.660(3)
Объем ячейки, Å^3	574.542	2394.65	967.94
Температура, К	296(2)	130(2)	130(2)
Пространственная группа	$P-1$	$P-1$	$P-1$
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	2	2	1
R-фактор (%)	4.52	4.26	3.40

Таблица 14. Параметры РСА координационных полимеров **45a-c** на основе 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты).

Номер соединения	45a	45b	45c
Брутто-формула	$C_6H_{14}P_2O_8Cu$	$C_6H_{14}P_2O_8Mn$	$C_6H_{14}P_2O_8Co$
Молярная масса, г/моль	339.67	331.06	335.05
Группа симметрии	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
$a/\text{Å}$	10.232(2)	10.461(15)	10.427(2)
$b/\text{Å}$	5.0020(10)	5.079(4)	5.0480(10)
$c/\text{Å}$	11.908(2)	11.876(3)	11.772(2)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	104.010(7)	105.60(2)	105.276(3)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00	90.00
Объем ячейки, Å^3	591.328	607.745	597.732
Температура, К	296(2)	296(2)	296(2)
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	2	2	2
R-фактор (%)	1.93	5.93	2.63

Таблица 15. Параметры РСА координационных полимеров **46a-b** на основе 2,5-тиофендиил-бис(Н-фосфиновой кислоты).

Номер соединения	46a	46b
Брутто-формула	$C_4H_{12}P_2O_8SCu$	$C_4H_{12}P_2O_8SCo$
Молярная масса, г/моль	345.69	341.08
Группа симметрии	Триклинная	Моноклинная
$a/\text{Å}$	4.9504(12)	4.8402(12)
$b/\text{Å}$	11.756(3)	11.856(3)
$c/\text{Å}$	19.496(5)	19.283(5)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	90.00	90.00(2)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
Объем ячейки, Å^3	1134.61	1141.37
Температура, К	296(2)	296(2)
Пространственная группа	$Pbcn$	$Pbcn$
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	4	4
R-фактор (%)	3.55	2.93

Таблица 16. Параметры РСА координационных полимеров **47a-b** на основе 1,4-бензолдиил-бис(Н-фосфиновой кислоты).

Номер соединения	47a	47b
Брутто-формула	$C_6H_{10}P_2O_6Mn$	$C_6H_{10}P_2O_6Co$
Молярная масса, г/моль	295.03	299.02
Группа симметрии	Моноклинная	Моноклинная
$a/\text{Å}$	4.9248(14)	5.067(14)
$b/\text{Å}$	5.6445(16)	5.147(16)
$c/\text{Å}$	9.794(3)	9.876(3)
$\alpha/^\circ$	83.392(3)	83.154
$\beta/^\circ$	78.950(3)	78.753(3)
$\gamma/^\circ$	89.564(4)	89.137(4)
Объем ячейки, Å^3	265.402	275.853
Температура, К	296(2)	296(2)
Пространственная группа	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	1	1
R-фактор (%)	2.96	3.43

Таблица 17. Параметры РСА координационных полимеров **55-58** на основе 2,5-тиофендиил-бисфосфиновых кислот.

Номер соединения	55	56	57	58
Брутто-формула	$C_{14}H_{16}N_2P_2O_6SCo$	$C_{27}H_{28}N_2P_2O_7SCo$	$C_{54}H_{50}N_4P_4O_{11}S_2Co_2$	$C_{16}H_{18}N_2P_2O_5SCo$
Молярная масса, г/моль	461.23	645.47	1236.91	471.29
Группа симметрии	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
$a/\text{Å}$	6.61350(10)	11.19980(10)	11.9936(2)	11.19980(10)
$b/\text{Å}$	9.9845(2)	22.7020(2)	27.1298(4)	22.7020(2)
$c/\text{Å}$	13.6227(3)	10.97460(10)	17.1769(3)	10.97460(10)
$\alpha/^\circ$	72.163(2)	90.00	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	86.299(2)	94.9020(10)	100.691(2)	94.9020(10)
$\gamma/^\circ$	83.532(2)	90.00	90.00	90.00
Объем ячейки, Å^3	850.422	2780.17	5492.07	2780.17
Температура, К	130(2)	130(2)	130(2)	130(2)
Пространственная группа	<i>P-1</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	2	4	4	4
R-фактор (%)	2.99	4.00	4.82	4.00

Таблица 18. Параметры РСА координационных полимеров **59a-b** на основе 1,4-бензолдиил-бис(фенилфосфиновых кислот).

Номер соединения	59a	59b
Брутто-формула	$C_{28}H_{26}N_2P_2O_6Ni$	$C_{28}H_{26}N_2P_2O_6Co$
Молярная масса, г/моль	607.18	607.41
Группа симметрии	Моноклинная	Моноклинная
$a/\text{Å}$	11.233(8)	11.326(8)
$b/\text{Å}$	21.308(15)	21.309(14)
$c/\text{Å}$	12.428(9)	12.512(9)
$\alpha/^\circ$	90.00	90.00
$\beta/^\circ$	111.505(16)	111.507(10)
$\gamma/^\circ$	90.00	90.00
Объем ячейки, Å^3	2767.6	2809.62
Температура, К	296(2)	296(2)
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Число форм. ед. в элем. ячейке Z	4	4
R-фактор (%)	5.84	4.31

Выводы

1. Предложена оптимизация способа получения арендиил-бисфосфиновых кислот, заключающаяся в понижении температурного режима реакции дилитиевых производных аренов с хлорамидофосфитом, алкилхлорамидофосфитом или фенилхлормидофосфонатом до -78°C .

2. Показано, что размерность 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.

Список использованной литературы

- [1] Zamboulis, A. Hybrid materials: versatile matrices for supporting homogeneous catalysts [Text] / A. Zamboulis, N. Moitra, J.J.E. Moreau, X. Cattoën, M.W.C. Man // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 93229–93338.
- [2] Dan, W. Amine-directed structural studies of four zinc metal-organic frameworks based on a novel phosphonocarboxylate ligand [Text] / W. Dan, X. Liu, M. Deng, Y. Ling, Zh. Chen, Y. Zhou // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2013. – V. 37. – P. 93–96.
- [3] Yuan, J. One-dimensional magnetic inorganic-organic hybrid nanomaterials [Text] / J. Yuan, Y. Xub, A.H.E. Muller // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – P. 640–655.
- [4] Yao, Y. Highly proton conductive electrolyte membranes: Fiber-induced long-range ionic channels [Text] / Y. Yao, B. Guo, L. Ji, K. Jung, Z. Lin, M. Alcoutlabi, H. Hamouda, X. Zhang // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – P. 1005–1008.
- [5] Di Bella, S. Second-order nonlinear optical properties of transition metal complex [Text] / S. Di Bella // *Chem. Soc. Rev.* – 2001. – V. 30. – P. 355–366.
- [6] Ling, Y. Enhancing CO₂ adsorption of a Zn-phosphonocarboxylate framework by pore space partitions [Text] / Y. Ling, M. Deng, Zh. Chen, B. Xia, X. Liu, Y. Yang, Y. Zhou, L. Weng // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 78–80.
- [7] Morris, R.E. Gas Storage in Nanoporous Materials [Text] / R.E. Morris, P.S. Wheatley // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 4966–4981.
- [8] Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров [Текст] / под ред. В.В. Коршака. – Москва: Наука, 1966. – 248с.
- [9] Bailar, J.C. Jr. Preparative Inorganic Reaction [Text] / ed. W.L. Jolly. – New York: Interscience. – 1964. – V. 1. – P. 1–25.
- [10] Энциклопедия полимеров [Текст]: в 2-х т. / ред. коллегия: В.А. Каргин и др. – Москва: “Советская энциклопедия”, 1972. – с. 1100. – 1 т.
- [11] Janiak, C. Engineering coordination polymers towards application [Text] / C. Janiak // *Dalton Trans.* – 2003. – V. 14. – P. 2781–2804.
- [12] Knapp, R. A Novel Synthetic Strategy towards Soluble, Well-Defined Ruthenium(II) Coordination Polymers [Text] / R. Knapp, A. Schott, M. Rehahn // *Macromolecules.* – 1996. – V. 29. – P. 478–480.

- [13] Lahn, B. Coordination polymers from kinetically labile transition-metal complexes: True macromolecules or only dynamic solution aggregates? [Text] / B. Lahn, M. Rehahn // *e-Polymers*. – 2002. V. 2. – P. 1–32.
- [14] Вацадзе, С.З. Актуальные проблемы химии координационных полимеров. Успехи синтеза экзо-дентантных тектонов [Текст] / С.З. Вацадзе. – Germany: Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 270с.
- [15] Batten, S.R. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers. [Text] / S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, J. Reedijk // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85. – N 8. – P. 1715–1724.
- [16] Gagnon, K.J. Conventional and Unconventional Metal-Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs [Text] / K.J. Gagnon, H.P. Perry, A. Clearfield // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N 2. – P. 1034–1054.
- [17] Rowsell, J.L.C. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials [Text] / J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. – V. 73. – P. 3–14.
- [18] Perry, J.J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks [Text] / J.J. Perry, J.A. Perman, M.J. Zaworotko // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – P. 1400–1417.
- [19] Fu, R.B. Crystal structures of five transition-metal 1,4-butylenediphosphonates [Text] / R.B. Fu, X.T. Wu, Sh.M. Hu, J.J. Zhang, Zh.Y. Fu, W.X. Du // *Polyhedron*. – 2003. – V. 22. – P. 2739–2744.
- [20] Merrill, C.A. Inorganic–Organic Framework Structures; M(II) Ethylenediphosphonates (M = Co, Ni, Mn) and a Mn(II) Ethylenediphosphonato-phenanthroline [Text] / C.A. Merrill, A.K. Cheetham // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – P. 278–284.
- [21] Knope, K.E. Homometallic UO_2^{2+} diphosphonates assembled under ambient and hydrothermal conditions [Text] / K.E. Knope, Ch.L. Cahill // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 8319–8324.

- [22] Yuan, Zh. Formation of helix-containing rods in a hybrid inorganic–organic material [Text] / Zh. Yuan, W. Clegg, M.P. Attfield // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – V. 182. – P. 3049–3054.
- [23] Nelson, A.G.D. Uranium diphosphonates templated by interlayer organic amines [Text] / A.G.D. Nelson, E.V. Alekseev, Th.E. Albrecht-Schmitt, R.C. Ewing // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 198. – P. 270–278.
- [24] Attfield, M.P. Structural Variety within Gallium Diphosphonates Affected by the Organic Linker Length [Text] / M.P. Attfield, Zh. Yuan, H.G. Harvey, W. Clegg // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 2656–2666.
- [25] Gao, Q. Structure and Magnetism of VSB-2, -3, and -4 or $\text{Ni}_4(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)\text{PO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 3, 2, 0$), the First Ferromagnetic Nickel(II) Diphosphonates: Increase of Dimensionality and Multiple Coordination Changes during a Quasi Topotactic Dehydration [Text] / Q. Gao, N. Guillou, M. Nogues, A.K. Cheetham, G. Férey // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 2937–2947.
- [26] Tripuramallu, B.K. Mechanistic Aspects for the Formation of Copper Dimer Bridged by Phosphonic Acid and Extending Its Dimensionality by Organic and Inorganic Linkers: Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Theoretical Studies [Text] / B.K. Tripuramallu, S. Mukherjee, S.K. Das // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 5579–5597.
- [27] Bauer, E.M. Organic-Inorganic Chromium(II) Methyl Phosphonate Dihydrate: Synthesis, X-Ray Crystal and Molecular Structure, and Magnetic Properties [Text] / E.M. Bauer, C. Bellitto, P. Imperatori, G. Righini, M. Colapietro, G. Portalone, C.J. Gómez-García // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 7472–7477.
- [28] Liu, Y. Cobalt(II) phosphonate coordination polymers: Synthesis, characterization and application as oxygen evolution electrocatalysts in aqueous media and water-saturated hydrophobic 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid [Text] / Y. Liu, S.X. Guoa, A.M. Bonda, J. Zhang, Sh. Du // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 101. – P. 201–208.
- [29] Maeda, K. AlMePO- α : A Novel Open-framework Aluminum Methylphosphonate with Organo-Lined Unidimensional Channels [Text] / K. Maeda, J. Akimoto, Y.

Kiyozumi, F. Mizukami // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1995. – V. 34. – N 11. – P. 1199–1201.

[30] Maeda, K. Structure of Aluminium Methylphosphonate, AlMepO- β , with Unidimensional Channels formed from Ladder-like Organic-inorganic Polymer Chains [Text] / K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 1995. – V. 10. – P. 1033–1034.

[31] Zhang, Y.Y. Synthesis, structure and magnetic properties of a new iron phosphonate-oxalate with 3D framework: $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_3)(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$ [Text] / Y.Y. Zhang, Y. Qi, Y. Zhang, Z.Y. Liu, Y.F. Zhao, Zh.M. Liu // *Materials Research Bulletin.* – 2007. – V. 42. – P. 1531–1538.

[32] Yang, Ch.I. A flexible tris-phosphonate for the design of copper and cobalt coordination polymers: unusual cage array topology and magnetic properties [Text] / Ch.I. Yang, Y.T. Song, Y.J. Yeh, Y.H. Liu, T.W. Tseng, K.L. Lu // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – V. 13. – P. 2678–2686.

[33] Ouellette W. Structural Diversity of the Oxovanadium Organodiphosphonate System: A Platform for the Design of Void Channels [Text] / W. Ouellette, M.H. Yu, Ch.J. O'Connor, J. Zubieta // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 3224–3239.

[34] Nelson, A.G.D. Uranium diphosphonates templated by interlayer organic amines [Text] // A.G.D. Nelson, E.V. Alekseev, Th.E. Albrecht-Schmitt, R.C. Ewing // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2013. – V. 198. – P. 270–278.

[35] Taddei, M. Influence of π - π Stacking Interactions on the Assembly of Layered Copper Phosphonate Coordination Polymers: Combined Powder Diffraction and Electron Paramagnetic Resonance Study [Text] / M. Taddei, F. Costantino, R. Vivani, C. Sangregorio, L. Sorace, L. Castelli // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 2327–2335.

[36] Tripuramallu, B.K. Influence of biphenyl spacer appended to the flexible phosphonate arms in modulating the dimensionality of the coordination polymers: Synthesis, structural chemistry and magnetic properties [Text] / B.K. Tripuramallu, S.K. Das // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2013. – V. 197. – P. 499–507.

[37] Tripuramallu, B.K. Synthesis, structural characterization and properties of one-dimensional coordination polymers of cobalt(II)- and nickel(II)-phosphonate complexes

with 2,2'-bipyridine as a secondary ligand component: Observation of both cis and trans conformations of a diphosphonic acid [Text] / B.K. Tripuramallu, R. Kishore, S.K. Das // *Polyhedron*. – 2010. – V. 29. – P. 2985–2990.

[38] Fu R. Rational Design of New Bright Luminescent Zinc Diphosphonates with 12-Member Ring Channels [Text] / R. Fu, X. Huang, Sh. Hu, Sh. Xiang, X. Wu // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 5254–5256.

[39] Baulin, V.E. Lithium 1,5-Bis[2-dioxyphosphinyl]phenoxy]-3-oxapentane Hydrate: Synthesis, Vibrational Spectra, and Crystal Structure [Text] / V.E. Baulin, M.A. Kiskin, I.S. Ivanova, E.N. Pyatova, D.V. Baulin, A.Yu. Tsivadze // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2011. – V. 37. – N 6. – P. 405–410.

[40] Yang, T.H. Metal Monophosphonates $M\{(2-C_5H_4NO)CH_2PO_3\}(H_2O)_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Cd$): Synthesis, Structure, and Magnetism [Text] / T.H. Yang, E.S. Knowles, D.M. Pajerowski, J.Sh. Xia, L. Yin, S. Gao, M.W. Meisel, L.M. Zheng // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 8474–8480.

[41] Li, X. Coexistence of two conformational isomeric chains in a zinc(II) phosphonate induced by π - π stacking interactions [Text] / X. Li, Y. Sun, Y. Chen, Zh. Zhou, Z. Du // *Struct. Chem.* – 2012. – V. 23. – P. 91–96.

[42] Boye, M.S. Poly[diaqua(μ^4 -carboxylatomethylphosphonato)(μ^4 -carboxymethylphosphonato)pentadecamethylpentatin(IV)] [Text] / M.S. Boye, A. Diasse-Sarr, A. Grosjean, Ph. Guionneau // *Acta Cryst. E*. – 2013. – V. 69. – P. 110–111.

[43] Tan, J.C. Anisotropic mechanical properties of polymorphic hybrid inorganic–organic framework materials with different dimensionalities [Text] / J.C. Tan, C.A. Merrill, J.B. Orton, A.K. Cheetham // *Acta Materialia*. – 2009. – V. 57. – P. 3481–3496.

[44] Ramaswamy, P. Synthesis, Structure, and Solid-State transformation Studies of Phosphonoacetate Based Hybrid Compounds of Uranium and Thorium [Text] / P. Ramaswamy, R. Prabhu, S. Natarajan // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 7927–7934.

[45] Wang, J.J. Synthesis, crystal structures, and infrared spectroscopy of a series of lanthanide phosphonoacetate coordination polymers [Text] / J.J. Wang, L.P. Zhang, L. Huang, J. Chen // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2012. – V. 65. – N 18. – P. 3274–3286.

- [46] Dong, D.P. Synthesis, structure, surface photovoltage and magnetic properties of a novel 3D homochiral manganese phosphonate with right-handed helical chains [Text] / D.P. Dong, Zh.G. Sun, F. Tong, Y.Y. Zhu, K. Chen, Ch.Q. Jiao, Ch.L. Wang, Ch. Li, W.N. Wang // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – V. 13. – P. 3317–3320.
- [47] Zhu, Y. Synthesis, crystal structures and luminescence properties of lanthanide oxalatophosphonates with a three-dimensional framework structure [Text] / Y. Zhu, Zh. Sun, Y. Zhao, J. Zhang, X. Lu, N. Zhang, L. Liu, F. Tong // *New J. Chem.* – 2009. – V. 33. – P. 119–124.
- [48] Przybył, B. Supramolecular arrangement of 3,5-bis[methylene(dihydroxyphosphoryl)]benzoic acid and its complex with calcium [Text] / B. Przybył, J. Zoń, J. Janczak // *Journal of Molecular Structure.* – 2013. – V. 1048. – P. 172–178.
- [49] Meng, L. Hydrothermal synthesis and crystal structures of Mn(II) and Cd(II) aminophosphonates with a layered structure [Text] / L. Meng, J. Li, Zh. Sun, X. Zheng, H. Chen, D. Dong, Y. Zhu, Y. Zhao, J. Zhang // *Journal of Coordination Chemistry.* – 2008. – V. 61. – N 15. – P. 2478–2487.
- [50] Zhao, Y. Novel Lanthanide(III) Oxalatophosphonates with New Topology: Syntheses, Crystal Structures, Reversible Dehydration/Hydration, and Luminescence Properties [Text] / Y. Zhao, Ch.Q. Jiao, Zh.G. Sun, Y.Y. Zhu, K. Chen, Ch.L. Wang, Ch. Li, M.J. Zheng, H. Tian, Sh.H. Sun, W. Chu // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 3191–3199.
- [51] Jiao, Ch.Q. Lanthanide(III) oxalatophosphonates: syntheses, crystal structures and luminescence properties [Text] / Ch.Q. Jiao, J.C. Zhang, Y. Zhao, Zh.G. Sun, Y.Y. Zhu, L.L. Dai, Sh.P. Shi, W. Zhou // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 1542–1549.
- [52] Colodrero, R.M.P. Structural Variability in Multifunctional Metal Xylenediaminetetraphosphonate Hybrids [Text] / R.M.P. Colodrero, G.K. Angeli, M. Bazaga-Garcia, P. Olivera-Pastor, D. Villemin, E.R. Losilla, E.Q. Martos, G.B. Hix, M.A.G. Aranda, K.D. Demadis, A. Cabeza // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 8770–8783.
- [53] Demadis, K.D. Alkaline Earth Metal Organotriphosphonates: Inorganic-Organic Polymeric Hybrids from Dication-Dianion Association [Text] / K.D. Demadis, S.D.

Katarachia, R.G. Raptis, H. Zhao, P. Baran // *Crystal Growth & Design*. – 2006. – V. 6. – N 4. – P. 836–838.

[54] Sharma, C.V.K. Deprotonation of Phosphonic Acids with M^{2+} Cations for the Design of Neutral Isostructural Organic-Inorganic Hybrids [Text] / C.V.K. Sharma, A. Clearfield // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 2885–2886.

[55] Perry, H.P. Divalent metal phosphonate coordination polymers constructed from a dipiperidine-based bisphosphonate ligand [Text] / H.P. Perry, K.J. Gagnon, J. Law, S. Teatb, A. Clearfielda // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 3985–3994.

[56] Costantino F. A new dual luminescent pillared cerium(IV)sulfate–diphosphonate [Text] / F. Costantino, P.L. Gentili, N. Audebrand // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2009. – V. 12. – P. 406–408.

[57] Ma K.R. Structures and Spectroscopy Studies of Two M(II)-Phosphonate Coordination Polymers Based on Alkaline Earth Metals (M = Ba, Mg) [Text] / K.R. Ma, Ch.L. Wei, Y. Zhang, Y.H. Kan, M.H. Cong, X.J. Yang // *Journal of Spectroscopy*. – 2013. – V. 2013. – (Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jspec/2013/378379/>).

[58] Ma, K.R. Structure and Characterization of a Novel 3D Lead Phosphonate Metal–Organic Framework with Cationic Layer Based on Weak Pb–O(N) Contact [Text] / K.R. Ma, D.J. Zhang, Y.L. Zhu // *Aust. J. Chem.* – 2010. – V. 63. – P. 452–457.

[59] Serre, Ch. Synthesis, Structure and Properties of Related Microporous N,N' -Piperazinebismethylenephosphonates of Aluminum and Titanium [Text] / Ch. Serre, J.A. Groves, Ph. Lightfoot, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, N. Stock, Th. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1451–1457.

[60] Wharmby M.T. Yttrium bisphosphonate STA-13: A racemic phosphonate metal organic framework with permanent microporosity [Text] / M.T. Wharmby, S.R. Miller, J.A. Groves, I. Margiolaki, Sh.E. Ashbrooka, P.A. Wright // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 6389–6391.

[61] Taddei, M. Synthesis, Crystal Structure, and Proton Conductivity of One-Dimensional, Two-Dimensional, and Three-Dimensional Zirconium Phosphonates Based on Glyphosate and Glyphosine [Text] / M. Taddei, A. Donnadio, F. Costantino, R. Vivani, M. Casciola // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P.12131–12139.

- [62] Miller, S.R. Structural Transformations and Adsorption of Fuel-Related Gases of a Structurally Responsive Nickel Phosphonate Metal-Organic Framework, Ni-STA-12 [Text] / S.R. Miller, G.M. Pearce, P.A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly, Ph.L. Llewellyn // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 15967–15981.
- [63] Groves, J.A. The first route to large pore metal phosphonates [Text] / J.A. Groves, S.R. Miller, S.J. Warrender, C. Mellot-Draznieks, Ph. Lightfoot, P.A. Wright // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 31. – P. 3305–3307.
- [64] Mowat, J.P.S. Lanthanide N,N'-piperazine-bis(methylenephosphonates) (Ln = La, Ce, Nd) that display flexible frameworks, reversible hydration and cation exchange [Text] / J.P.S. Mowat, J.A. Groves, M.T. Wharmby, S.R. Miller, Y. Li, Ph. Lightfoot, P.A. Wright // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2009. – V. 182. – P. 2769–2778.
- [65] Groves, J.A. Novel open-framework architectures in lanthanide phosphonates [Text] / J.A. Groves, N.F. Stephens, P.A. Wright, Ph. Lightfoot // *Solid State Sciences.* – 2006. – V. 8. – P. 397–403.
- [66] Du, Z.-Y. Rational Design of 0D, 1D, and 3D Open Frameworks Based on Tetranuclear Lanthanide(III) Sulfonate–Phosphonate Clusters [Text] / Z.-Y. Du, H.-B. Xu, J.-G. Mao // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – P. 9780–9788.
- [67] Costantino, F. Survey on the Phase Transitions and Their Effect on the Ion-Exchange and on the Proton-Conduction Properties of a Flexible and Robust Zr Phosphonate Coordination Polymer [Text] / F. Costantino, A. Donnadio, M. Casciola // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 6992–7000.
- [68] Lin, L. Synthesis, crystal structures and characterization of three novel main group metal diphosphonate coordination polymers of Ca(II), Sr(II) and Pb(II) with 1-aminodiphosphonic acid [Text] / L. Lin, T.J. Zhang, Y.T. Fan, D.G. Ding, H.W. Hou // *Journal of Molecular Structure.* – 2007. – V. 837. – P. 107–117.
- [69] Rukiah, M. Poly[[1-(1-azaniumylethane-1,1-diyl)bis(hydrogen phosphonato)]sodium]: a powder X-ray diffraction study [Text] / M. Rukiah, Th. Assaad // *Acta Cryst. C* – 2013. – V. 69. – P. 815–818.
- [70] Chen, Sh.P. Two Novel Metal Phosphonate Compounds: Different One-Dimension Chain Structures Constructed by Imidazole and 1-Aminoethylidenediphosphonic Acid

[Text] / Sh.P. Chen, M. Li, Q.L. Chen, Y. Guo, S.M. Wu, L.J. Yuan, J.T. Sun // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2007. – V. 17. – P.665–672.

[71] Ma, K.R. Three M(II)-diphosphonate coordination polymers with N-heterocyclic group (M = Ni, Fe, Mg): Synthesis, characterization and magnetic properties [Text] / K.R. Ma, Y. Zhang, Y.H. Kan, X.J. Yang, M.H. Cong // *Synthetic Metals.* – 2013. – V. 182. – P. 40–48.

[72] Shi, F.N. One-dimensional coordination polymer of N-(phosphonomethyl) iminodiacetic acid with iron(II) [Text] / F.N. Shi, F.A.A. Paz, P. Girginova, J. Rocha, V.S. Amaral, J. Klinowski, T. Trindade // *Journal of Molecular Structure.* – 2006. – V. 789. – P. 200–208.

[73] Wang, X.R. A novel 3D open framework constructed by $\text{Co}_{15}(\text{PMIDA})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$ clusters and BTC ligands [Text] / X.R. Wang, Q.X. Ji, Zh.H. Liu // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2012. – V. 15. – P. 281–284.

[74] Tang, S.F. Investigation on three new metal carboxydiphosphonates: Syntheses, structures, magnetic and luminescent properties [Text] / S.F. Tang, X.B. Pan, X.X. Lu, X.B. Zhao // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2013. – V. 197. – P. 139–146.

[75] Song, J.L. Syntheses, crystal structures and characterizations of new zinc (II) and lead (II) carboxylate-phosphonates [Text] / J.L. Song, J.G. Mao // *Journal of Molecular Structure.* – 2005. – V. 740. – P. 181–186.

[76] Zhu, H. Racemic metal phosphonates based on 2-phenyl-2-(phosphonomethylamino)acetate [Text] / H. Zhu, J. Huang, S.S. Bao, M. Ren, L.M. Zheng // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 14075–14080.

[77] Demadis, K.D. 2D Corrugated Magnesium Carboxyphosphonate Materials: Topotactic Transformations and Interlayer “Decoration” with Ammonia [Text] / K.D. Demadis, N. Famelis, A. Cabeza, M.A.G. Aranda, R.M.P. Colodrero, A. Infantes-Molina // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N 14. – P. 7889–7896.

[78] Jiao, Ch.Q. Synthesis, structure, and luminescent property of a novel cadmium (II) carboxyphosphonate with a 2D layered structure using 1,4-benzenedicarboxylic acid as second linker [Text] / Ch.Q. Jiao, C.Y. Huang, Zh.G. Sun, K. Chen, Ch.L. Wang, Ch. Li, Y.Y. Zhu, H. Tian, Sh.H. Sun, W. Chu, M.J. Zheng // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2012. – V. 17. – P. 64–67.

- [79] Li, H. Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel nickel carboxylate–phosphonate with a layered structure [Text] / H. Li, Y. Liu, Q. Huo // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2013. – V. 38. – P. 33–38.
- [80] Ma, Ch. Syntheses and crystal structures of di- and trimethyltin (IV) derivatives with phenylphosphonic acid [Text] / Ch. Ma, M. Yang, R. Zhang, L. Du // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – P. 2979–2984.
- [81] Yang, W. Syntheses and Structures of a Series of Uranyl Phosphonates and Sulfonates: An Insight into Their Correlations and Discrepancies [Text] / W. Yang, T. Tian, H.Y. Wu, Q.J. Pan, S. Dang, Zh.M. Sun // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 2736–2743.
- [82] Wang, T.T. Chiral one-dimensional O–P–O bridged Mn^{III}-Schiff base complexes [Text] / T.T. Wang, S.S. Bao, J. Huang, Y.Zh. Li, L.M. Zheng // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 1842–1847.
- [83] DeBurgomaster, P. A one-dimensional copper(II) phenylenediphosphonate: catena-poly[[[(1,10-phenanthroline- κ^2 N,N'')copper(II)]- μ^3 -[m-phenylenediphosphonato- κ^3 O:O':O'']] [Text] / P. DeBurgomaster, J. Zubieta // *Acta Cryst. E*. – 2010. – V. 66. – P. 1304–1305.
- [84] Liang, J. Crystalline Zinc Diphosphonate Metal–Organic Framework with Three-Dimensional Microporosity [Text] / J. Liang, G.K.H. Shimizu // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – V. 46. – N 25. – P. 10449–10451.
- [85] Vaidhyanathan, R. A route to functionalised pores in coordination polymers via mixed phosphonate and amino-triazole linkers [Text] / R. Vaidhyanathan, J. Liang, S.S. Iremonger, G.K.H. Shimizu // *Supramolecular Chemistry*. – 2011. – V. 23. – N 3–4. – P. 278–282.
- [86] Vaidhyanathan, R. A microporous alkaline-earth phosphonate sustained by one-dimensional inorganic and organic units [Text] / R. Vaidhyanathan, A.H. Mahmoudkhani, G.K.H. Shimizu // *Can. J. Chem.* – 2009. – V. 87. – P. 247–253.
- [87] Taylor, J.M. A Tetrahedral Organophosphonate as a Linker for a Microporous Copper Framework [Text] / J.M. Taylor, A.H. Mahmoudkhani, G.K.H. Shimizu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 795–798.

- [88] Fry, J.A. A Mild Synthetic Route to Zinc, Cadmium, and Silver Polymers with (2-Pyridyl)phosphonic Acid: Synthesis and Analysis [Text] / J.A. Fry, Ch.R. Samanam, J.L. Montchamp, A.F. Richards // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 3. – P. 463–470.
- [89] Ma, Y.Sh. Three-Dimensional Lanthanide(III)–Copper(II) Compounds Based on an Unsymmetrical 2-Pyridylphosphonate Ligand: An Experimental and Theoretical Study [Text] / Y.Sh. Ma, H. Li, J.J. Wang, S.S. Bao, R. Cao, Y.Zh. Li, J. Ma, L.M. Zheng // *Chem. Eur. J.* – 2007. – V. 13. – P. 4759 – 4769.
- [90] Wilk, M. Poly[aqua[13-(pyridin-1-ium-3,5-diyl)-diphosphonato- $\kappa^3\text{O}:\text{O}':\text{O}''$]][μ^2 -(pyridin-1-ium-3,5-diyl)diphosphonato- $\kappa^2\text{O}:\text{O}'$]calcium(II)] [Text] / M. Wilk, J. Janczak, V. Videnova-Adrabsinska // *Acta Cryst. C.* – 2012. – V. 68. – P. 41–44.
- [91] Ma Y.Sh. Cobalt 2-pyrazinephosphonates: syntheses, structures, and magnetic properties [Text] / Y.Sh. Ma, R.R. Lu, W.Sh. Cai, M.F. Jin, X.Y. Tang, R.X. Yuan // *Journal of Coordination Chemistry.* – 2013. – V. 66. – N 9. – P. 1497–1507.
- [92] Zhai, F. Syntheses, structures and magnetic properties of two isostructural metal-phosphonate frameworks [Text] / F. Zhai, M. Deng, Y. Ling, Zh. Chen, L. Weng, Y. Zhou // *Inorganica Chimica Acta.* – 2013. – V. 402. – P. 104–108.
- [93] Maniam, P. Synthesis and Characterization of the Mixed-Linker Copper(II) Coordination Polymer $[\text{Cu}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Text] / P. Maniam, N. Stock // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – V. 637. – P. 1145–1151.
- [94] Adelani, P.O. Comparison of Thorium(IV) and Uranium(VI) carboxyphosphonates [Text] / P.O. Adelani, Th.E. Albrecht-Schmitt // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – P. 5701–5705.
- [95] Pütz, A.M. A distorted honeycomb motif in divalent transition metal compounds based on 4-phosphonobenzoic acid and exchange coupled Co(II) and Cu(II): synthesis, structural description and magnetic properties [Text] / A.M. Pütz, L.M. Carrella, E. Rentschler // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 16194–16199.
- [96] Rueff, J.M. Lead(II) Hybrid Materials from 3- or 4-Phosphonobenzoic Acid [Text] / J.M. Rueff, O. Perez, A. Leclaire, H. Couthon-Gourvès, P.A. Jaffrès // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – V. 32. – P. 4870–4876.
- [97] Li, J.T. Zinc 4-Carboxyphenylphosphonates with Pillared Layered Framework Structures Containing Large 12-Membered Rings Built Up from Tetranuclear Zn_4

Clusters and CPO₃ Linkages [Text] / J.T. Li, D.K. Cao, B. Liu, Y.Zh. Li, L.M. Zheng // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – V. 8. – P. 2950–2953.

[98] Jin, H.J. Layered zinc 4-phosphonoisophthalates pillared by flexible bis(imidazole) Co-ligands [Text] / H.J. Jin, P.F. Wang, Ch. Yao, L.M. Zheng // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2011. – V. 14. – P. 1677–1680.

[99] Wang, P.F. Three-dimensional metal hosphonodicarboxylates with GIS-zeolite topology: syntheses, structures and magnetic studies [Text] / P.F. Wang, Y. Duan, T.W. Wang, Y.Zh. Li, L.M. Zheng // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 10631–10636.

[100] Chandrasekhar, V. Reactions of n-Bu₂SnO and (n-Bu₃Sn)₂O with 1,1,2,3,3-Pentamethyltrimethylene Phosphinic Acid: Synthesis and X-ray Crystal Structures of a Novel Spirocyclic Coordination Polymer and a 16-Membered Inorganic Macrocycle [Text] / V. Chandrasekhar, V. Baskar, A. Steiner, S. Zacchini // *Organometallics*. – 2004. – V. 23. – P. 1390–1395.

[101] Liao, J.H. Syntheses and structure characterization of inorganic/organic coordination polymers: Ag(dpa), Co(O₃PH)(4,4'-bpy)(H₂O), Zn(O₃PH)(4,4'-bpy)_{0.5} and Mn[O₂PH(C₆H₅)₂](4,4'-bpy) (dpa = 2,2'-dipyridylamine; 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine) [Text] / J.H. Liao, P.L. Chen, Ch.Ch. Hsu // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – V. 62. – P. 1629–1642.

[102] Du, J.L. Synthesis, structure, and magnetic properties of diphenylphosphinates of cobalt(II) and manganese(II). The crystal and molecular structures of the γ forms of poly-bis(p-diphenylphosphinato)cobalt(II) and manganese(II) [Text] / J.L. Du, S.J. Rettig, R.C. Thompson, J. Trotte // *Can. J. Chem.* – 1991. – V. 69. – P. 277–285.

[103] Midollini, S. Inorganic–organic hybrid materials of p,p'-diphenylmethylenediphosphinic acid (H₂pcp) with magnesium and calcium ions: Synthesis and characterization of [Mg(Hpcp)₂], [Mg(Hpcp)₂(H₂O)₄], [Mg(pcp)(H₂O)₃](H₂O), [Ca(Hpcp)₂] and [Ca(pcp)(H₂O)] complexes [Text] / S. Midollini, P. Lorenzo-Luis, A. Orlandini // *Inorganica Chimica Acta*. – 2006. – V. 359. – P. 3275–3282.

[104] Berti, E. Isostructural organic–inorganic hybrids of P,P'-diphenylmethylenediphosphinate (CH₂(P(Ph)O₂)₂)²⁻ with divalent transition metals [Text] / E.

Berti, F. Cecconi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, E. Pitzalis // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2002. – V. 5. – P. 1041–1043.

[105] Ciattini, S. Inorganic–Organic Hybrids Formed by P,P'-Diphenylmethylenediphosphinate, pcp^{2-} , with the Cu^{2+} Ion. X-ray Crystal Structures of $[\text{Cu}(\text{pcp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{pcp})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ [Text] / S. Ciattini, F. Costantino, P. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini, A. Vacca // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 4008–4016.

[106] Costantino, F. Cobalt(II) and nickel(II) coordination polymers constructed from P,P'-diphenylmethylenediphosphinic acid (H_2pcp) and 4,4'-bipyridine (bipy): Structural isomerism in $[\text{Co}(\text{pcp})(\text{bipy})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$ [Text] / F. Costantino, S. Midollini, A. Orlandini // *Inorganica Chimica Acta*. – 2008. – V. 361. – N 1. – P. 327–334.

[107] Cecconi, F. Inorganic–organic hybrids of the p,p'-diphenylmethylenediphosphinate ligand with bivalent metals: a new 2D-layered phenylphosphinate zinc(II) complex [Text] / F. Cecconi, D. Dakternieks, A. Duthie, C.A. Ghilardi, P. Gili, P.A. Lorenzo-Luis, S. Midollini, A. Orlandini // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – V. 177. – P. 786–792.

[108] Bataille, Th. A snapshot of a coordination polymer self-assembly process: the crystallization of a metastable 3D network followed by the spontaneous transformation in water to a 2D pseudopolymorphic phase [Text] / Th. Bataille, F. Costantino, A. Ienco, A. Guerri, F. Marmottini, S. Midollini // *Chem. Commun.* – 2008. – V. 47. – P. 6381–6383.

[109] Costantino, F. Different Structural Networks Determined by Variation of the Ligand Skeleton in Copper(II) Diphosphinate Coordination Polymers [Text] / F. Costantino, A. Ienco, S. Midollini // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – V. 10. – N 1. – P. 7–10.

[110] Lukeš, I. Syntheses and Crystal Structures of Cobalt(II) Complexes with Piperazine-1,4-diylbis(methylene)bis(phosphinic) acid [Text] / I. Lukeš, I. Čísařová, P. Vojtíšek, K. Bazakas // *Polyhedron*. – 1995. – V. 14. – N 20–21. – P. 3163–3166.

[111] Midollini, S. Structure and Magnetism of a New Hydrogen-Bonded Layered Cobalt(II) Network, Constructed by the Unprecedented Carboxylate–Phosphinate Ligand $[\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PCH}_2\text{CO}_2]^{2-}$ [Text] / S. Midollini, A. Orlandini, P. Rosa, L. Sorace // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 2060–2066.

- [112] Costantino, F. A New Cobalt(II)-Layered Network Based on Phenyl(carboxymethyl) Phosphinate [Text] / F. Costantino, A. Ienco, S. Midollini, A. Orlandini, A. Rossin, L. Sorace // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 3179–3184.
- [113] Liu, M.J. Cobalt and copper phosphinates based on N-(phosphinomethyl)iminodiacetic acid: supramolecular layered structures and magnetic properties [Text] / M.J. Liu, D.K. Cao, B. Liu, Y.Zh. Li, J. Huang, L.M. Zheng // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – V. 14. – P. 4699–4705.
- [114] Zhao, C.C. Isomerism of a series of octahedrally coordinated transition metal carboxylate–phosphinates with 1,10-phenanthroline as a coligand: Discrete dimers or double-chains constructed by various dimeric ring motifs [Text] / C.C. Zhao, Zh.G. Zhou, X. Xu, L.J. Dong, G.H. Xu, Z.Y. Du // *Polyhedron.* – 2013. – V. 51. – P. 18–26.
- [115] Dong, L.J. Temperature-Dependent Crystal Self-Assembly, Disassembly, and Reassembly Among Three Cadmium(II) Carboxylate-Phosphinates [Text] / L.J. Dong, C.C. Zhao, X. Xu, Z.Y. Du, Y.R. Xie, J. Zhang // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – P. 2052–2058.
- [116] Quin, L.P. Arylphosphinic Acids: Dissociation Constants and Reaction with Diazomethane [Text] / L.P. Quin, M.R. Dysart // *J. Org. Chem.* – 1962. – V. 27. – N 3. – P. 1012–1014.
- [117] Nagarajan, K. Arylphosphonic acids. I. Substituent effects on their first and second dissociations [Text] / K. Nagarajan, K.P. Shelly, R.R. Perkins, R. Stewart // *Can. J. Chem.* – 1987. – V. 65. – P. 1729–1733.
- [118] Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2015 ACD/Labs).
- [119] Gagnon, K.J. Conventional and Unconventional Metal-Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs [Text] / K.J. Gagnon, H.P. Perry, A. Clearfield // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N 2. – P. 1034–1054.
- [120] Mitchell, A.D. CV. – Studies on Hypophosphorous Acid. Part I. Its Ionisation Equilibria [Text] / A.D. Mitchell // *J. Chem. Soc.* – 1920. – V. 117. – P. 957–963.
- [121] Crofts, P.C. Preparation and Determination of Apparent Dissociation Constants of Some Alkylphosphonic and Dialkylphosphinic Acids [Text] / P.C. Crofts, G.M. Kosolapoff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – P. 3379–3383.

- [122] 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.
- [123] 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.
- [124] 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.
- [125] 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.
- [126] Braga, D. Organometallic crystals engineering: Part 7. Construction of mixed-metal crystalline systems via electrostatic interactions and cooperative strong and weak hydrogen bonds [Text] / D. Braga, L. Maini, F. Grepioni // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 593–594. – P. 101–108.
- [127] González, L. Very strong hydrogen bonds in neutral molecules: The phosphinic acid dimmers [Text] / L. González, O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109. – P. 2685–2693.
- [128] Siasios, G. Crystal structure of diphenylphosphinic acid (redetermination at 173 K), $C_{12}H_{11}O_2P$ [Text] / G. Siasios, E.R.T. Tiekink // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 1994. – V. 209. – N 6. – P. 547–547.
- [129] Shekurov, R.P. Synthesis and structure of ferrocenylphosphinic acids [Text] / R.P. Shekurov, V.A. Miluykov, D.R. Islamov, D.B. Krivolapov, O.N. Kataeva, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, G.R. Nasybullina, V.V. Yanilkin, O.G. Sinyashin // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2014. – V. 766. – P. 40–48.
- [130] Краюшкина, А.В. Особенности кристаллической упаковки аммониевых солей ариленбис(фенилфосфиновых) кислот [Текст] / А.В. Краюшкина, А.И. Туфатуллин, О.Н. Катаева, В.А. Милуков, О.Г. Синяшин // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2014. – N 1. – С. 182–186.

- [131] Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State [Text] / T. Steiner // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2002. – V. 41. – N 1. – P. 48–76.
- [132] Kerr, R.L. New Type of Li Ion Conductor with 3D Interconnected Nanopores via Polymerization of a Liquid Organic Electrolyte-Filled Lyotropic Liquid-Crystal Assembly [Text] / R.L. Kerr, S.A. Miller, R.K. Shoemaker, B.J. Elliott, D.L. Gin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 15972–15973.
- [133] Eichhorst-Gerner, K. Self-Assembly of a Two-Component Hydrogen-Bonded Network: Comparison of the Two-Dimensional Structure Observed by Scanning Tunneling Microscopy and the Three-Dimensional Crystal Lattice [Text] / K. Eichhorst-Gerner, A. Stabel, G. Moessner, D. Declerq, S. Valiyaveetil, V. Enkelmann, K. Mullen, J.P. Rabe // *Angew. Chem.* – 1996. – V. 35. – P. 1492–1495.
- [134] Van der Wal, P.D. Extremely stable Nafion based carbon monoxide sensor [Text] / P.D. van der Wal, N.F. de Rooij, M. Koudelka-Hep // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 1996. – V. 35. – P. 119.
- [135] Sharma, C.V.K. Interdigitated supramolecular laminates [Text] / C.V.K. Sharma, C.B. Bauer, R.D. Rogersb, M.J. Zaworotko // *Chem. Commun.* – 1997. – V. 16. – P. 1559–1560.
- [136] Шекуров, Р.П. Синтез, структура и комплексообразующие свойства ферроценилфосфиновых кислот: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.08 / Шекуров Руслан Петрович. – Казань, 2015. – 137с.
- [137] Coxall, R.A. Inter-ligand reactions: in situ formation of new polydentate ligands [Text] / R.A. Coxall, S.G. Harris, D.K. Henderson, S. Parsons, P.A. Tasker, R.E.P. Winpenny // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2000. V. 14. – P. 2349–2356.
- [138] Allen, F.H. The Cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising [Text] / F.H. Allen // *Acta Crystallogr. Sect. B* – 2002. – V. 58. – N 3-1. – P. 380–388.
- [139] The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [Электронный ресурс] – Mode of acces: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx>.
- [140] Kongshaug, K.O. Synthesis and characterization of the mixed ligand coordination polymer CPO-5 [Text] / K.O. Kongshaug, H. Fjellvag // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2003. – V. 175. – P. 182–187.

- [141] Pan, L. RPM-1: A Recyclable Nanoporous Material Suitable for Ship-In-Bottle Synthesis and Large Hydrocarbon Sorption [Text] / L. Pan, H. Liu, X. Lei, X. Huang, D.H. Olson, N.J. Turro, J. Li // *Angew. Chem.* – 2003. – V. 42. – N 5. – P. 542–546.
- [142] 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.
- [143] 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.
- [144] Kitagawa, S. Functional Porous Coordination Polymers [Text] / S. Kitagawa, R. Kitaura, Sh.I. Noro // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 2334–2375.
- [145] APEX2 V.2.1 (SAINTPlus. Data Reduction and Correction Program. V7.31A) // Madison, Wisconsin, USA: BrukerAXS Inc., 2006.
- [146] Sheldrick G.M., SHELXTL v.6.12, Structure determination software suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- [147] Farrugia, L.J. WinGX V1.64.05 [Text] / L.J. Farrugia // *J.Appl.Crystal.* – 1999. – V. 32. – P. 837.
- [148] Spek, A.L. PLATON for Windows V98 [Text] / A.L. Spek // *Acta Cryst.* – 1990. – V. 46. – N 1. – P. 34–41.
- [149] Mercury V.1.3 // Cambridge, UK: The Cambridge Crystallographic Data Centre. – 2010.
- [150] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System [Text] // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – V. 32. – P. 1028–1029.
- [151] DIFFRAC.EVA // Karlsruhe, Germany: Bruker AXS GmbH. – 2011.
- [152] Armarego, W.L.E. Purification of laboratory chemicals (Seventh Edition) [Text] / W.L.E. Armarego, Ch.L.L. Chai. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012. – P. 1024.

- [153] Bock, H. Heterogen Dechlorierungen von Phosphorchloriden (X)PCl₃ und R[---]PCl₂ an [Ag], [Mg], [Cux/TiO₂] und [MgCl₂[---]MgO/SiO₂] sowie spektroskopische Evidenz für das Entstehen von Diphospha-dicyan P[---]C[---]C[---]P aus Cl₂P[---][---][---]PCl₂ [Text] / H. Bock, M.Bankmann // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 1990. – V. 53. – N 1–4. – P.167–191.
- [154] Gillon, B.H. Molecular studies of the initiation and termination steps of the anionic polymerization of P=C bonds [Text] / B.H. Gillon, K.J.T. Noonan, B. Feldscher, J.M. Wissensz, Z.M. Kam, T. Hsieh, J.J. Kingsley, J.I. Bates, D.P. Gates // Canadian Journal of Chemistry. – 2007. – V. 85. – N 12. – P. 1045–1052.
- [155] Quin, G.S. Fragmentation of a Phenylphosphonamidic Acid as a New Technique for the Generation of Phenyl Dioxophosphorane [Text] / G.S. Quin, S. Jankowski, L.D. Quin // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 1996. – V. 115. – N 1. – P. 93–98.
- [156] Пудовик, А.Н. Реакции хлорцианидов трёхкоординированного фосфора с протонодонорными реагентами [Текст] / А.Н. Пудовик, Г.В. Романов, В.Н. Назмутдинова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – N 5. – С.1156–1157.
- [157] Butkova, O.L. Synthesis of bonding bidentate organosilicon phosphorus ligands [Text] / O.L. Butkova, L.I. Zvezdkina, N.A. Pritula // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation). – 1982. – V. 31. – N 10. – P. 2106–2108.
- [158] Ute, H. Double Clusters Containing Two Ligand-bridged Trinuclear Clusters [Text] / H. Ute, S.T. Liu, V. Heinrich // Chemische Berichte. – 1985. – V. 118. – N 1. – P. 132–143.
- [159] Reiter, S.A. Synthesis and auration of primary and di-primary heteroarylphosphines [Text] / S.A. Reiter, S.D. Nogai, H. Schmidbaur // Dalton Trans. – 2005. – V. 2. – P. 247–255.
- [160] Bello A.M. Improved synthesis of pyrylium salts leading to 2,4-disubstituted diarylfurans via novel mechanism [Text] / A.M. Bello, L.P. Kotra // Tetrahedron Letters. – 2003. – V. 44. – P. 9271–9274.

[161] Matmour, R. Tri- and Tetracarbanionic Initiators by a Lithium/Halide Exchange Reaction: Application to Star-Polymer Synthesis [Text] / R. Matmour, A. Lebreton, C. Tsitsilianis, I. Kallitsis, V. Héroguez, Y. Gnanou // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 284–287.