МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени В. И. Вернадского»

Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «КФУ имени В. И. Вернадского»

Факультет биологии и химии

Кафедра общей и физической химии

ЧАКАЛОВ Эдем Рустемович

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ БИФОСФОНАТОВ ЦИНКА СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ 2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Обучающегося 4 курса

Направления подготовки 04.03.01 Химия

Форма обучения очная

Научный руководитель:

Зав. кафедрой общей и физической химии

д.х.н., профессор В. Ф. Шульгин

К ЗАЩИТЕ ДОПУСКАЮ:

Зав. кафедрой общей и физической химии

д.х.н., профессор В. Ф. Шульгин

Симферополь, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
введение	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1. Координационные соединения металлов с фосфоновыми кислотами	7
1.2. Кристаллографические данные соединений (1) – (4)	9
1.3. Структурное описание соединений (1) – (4)	10
1.4. Спектры флуоресценции соединений (1) и (2)	21
1.5. Электрохимические свойства соединений (1) и (2)	22
1.6. Спектры люминесценции соединений (3) и (4)	24
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	27
2.1. Исходные вещества и методы исследования	27
2.2. Техника безопасности	27
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	34
ВЫВОДЫ	41
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	42

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

 $H_5L - 1$ -гидроксиэтан-1,1-дифосфоновая кислота

Phen - 1,10-фенантролин

 $H_9L1 - 2,4,6$ -триглифосфат-1,3,5-триазин

 $H_6L2 - 4,6$ -биглифосфат-2-гидроксил-1,3,5-триазин

 $(1) - \{ [Zn_3(H_2L)_2(phen)_2] \cdot 2H_2O \}_n$

 $(2) - [Zn₂(H₃L)₂(phen)₂] \cdot (HOCH₂CH₂OH)$

 $(3) - [(C_5H_{14}N_2)Zn_3(HL1)(H_2O)] \cdot 3,5H_2O$

 $(4) - [(C_5H_{14}N_2)Zn_2L2] \cdot 3H_2O$

 λ_{ex} – длина волны возбуждающего излучения

 $\lambda_{em}-$ длина волны эмиссионного излучения

 $E_{\rm pa}$ – потенциал анодного пика

 $E_{\rm pc}$ – потенциал катодного пика

ЭМИ – электромагнитное излучение

 $L1 - C_5H_4N - C_2N_3H - CH_2 - C_2N_3H - C_5H_4N$

 $L2-C_5H_4N\text{-}C_2N_3H\text{-}(CH_2)_2\text{-}C_2N_3H\text{-}C_5H_4N$

 $L3 - C_5H_4N - C_2N_3H - (CH_2)_3 - C_2N_3H - C_5H_4N$

 $L4-C_5H_4N\text{-}C_2N_3H\text{-}(CH_2)_4\text{-}C_2N_3H\text{-}C_5H_4N$

 $\boldsymbol{I} - 2ZnL1 \cdot 2H_3L \cdot C_2H_5OH \cdot 2H_2O$

 $II - 2ZnL2 \cdot 2H_3L \cdot 2C_2H_5OH \cdot 2H_2O$

 $\boldsymbol{III} - 2ZnL3 \cdot 2H_3L \cdot 10H_2O$

 $\textbf{IV} - 2ZnL4 \cdot 2H_3L$

ф – квантовый выход люминесценции

Сведения о выпускной квалификационной работе

Выпускная квалификационная работа «ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ БИФОСФОНАТОВ ЦИНКА СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ 2-ПИРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ» изложена на 49 страницах машинописного текста, иллюстрирована 5 таблицами и 16 рисунками. Список литературных источников, упомянутых в тексте, включает 73 работы, из них 73 на иностранном языке.

Работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных научных исследований кафедры общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) КФУ им. В.И. Вернадского на 2016 – 2020 гг.: "Физико-химические исследования комплексов металлов с органическими молекулами и природных веществ органического и неорганического происхождения".

Проанализированы литературные сведения о координационных соединениях цинка(II) на основе 2,4,6-триглифосат-1,3,5-триазина и 4,6-биглифосат-2-гидроксил-1,3,5-триазина, и изучение возможности синтеза координационных соединений цинка с анионом 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфонаты металлов представляют большой исследовательский интерес благодаря их структурному и композиционному разнообразию, а также их термической И химической стабильности. Это обусловливает потенциальное применение в качестве пористых материалов: получены хиральные пористые неорганические материалы лантаноидные пирофосфаты – из прекурсоров с металлорганическим каркасом, которые при термическом разложении переносят свою хиральность и пористость на неорганический каркас [1]; ионообменников: получены хиральные пористые метиленбифосфонаты уранила с достаточно большими диаметрами каналов проведения обмена координационными [2]: ДЛЯ c комплексами фотолюминесцентных материалов: получены координационные соединения цинка со специальным лигандом на основе имидазола и 1-гидроксиэтан-1,1дифосфоновой кислоты (H₅L), проявляющие люминесценцию в ближней УФ-[3]. области биоактивных компонентов: получен биосовместимый координационный полимер на основе бифосфоната кальция [4]; протонных проводников: получено хиральное координационное соединение кальция с 1-(фосфонометил)пиперидин-3-карбоновой кислотой, комплекс цинка с 1,2,3триазолом и терефталевой кислотой, обладающие протонной проводимостью [5], [6]; магнитов: получены фосфонатные комплексы железа(III), обладающие антиферромагнитными свойствами [7]. Найти они могут применение и в производстве молекулярных датчиков: получены карбоксифосфонаты кадмия, интенсивность флуоресценции которых сильно изменяется в среде различных растворителей [8]; фотовольтаике: получены комплексы кобальта(II) и никеля(II) с H₅L и phen (1,10-фенантролин), обладающие фотопроводящими свойствами [9]; также при производстве пленок Ленгмюра-Блоджетт и катализаторов, в нелинейной оптике и материаловедении [10-22].

В связи с этим, рациональный дизайн и синтез новых фосфонатов металлов с привлекательными свойствами является особенно важной и актуальной темой.

Целью настоящей дипломной работы является описание структуры и свойств комплексов цинка на основе 2,4,6-триглифосат-1,3,5-триазина и 4,6биглифосат-2-гидроксил-1,3,5-триазина как новых функционализированных фосфонатных лигандов, a также изучение возможности синтеза координационных соединений 1-гидроксиэтан-1,1цинка cанионом дифосфоновой кислоты.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Координационные соединения металлов с фосфоновыми кислотами

Разносторонние интригующие структуры дифосфонатов металлов обеспечивают их перспективное применение во многих научных отраслях, при этом большинство из них было синтезировано в течение последнего Стоит критических фактора самосборки десятилетия. выделить два фосфонатов металлов: структура органических матриц и координационное поведение ионов металлов. Во-первых, H₅L с гибкой гидроксильной группой и метильной группой часто выступает в качестве строительного блока в структурах фосфонатов металлов. Дополнительная гидроксильная группа, связанная с органическим фрагментом, не только обеспечивает возможную гидрофильную среду, но также увеличивает растворимость образующихся фосфонатов металлов. Наиболее вероятно, что H₅L будет вести себя как хелатирующий агент, используя четыре из шести атомов кислорода фосфоната, что было бы хорошо для построения малоразмерных соединений. Во-вторых, широко применяется большое число полипиридильных лигандов (например, phen) при самосборке фосфонатов металлов в вспомогательных лигандов благодаря их способности к π -стыковке и направленной водородной связи при координации с переходными металлами. К таковым относятся, в частности, полученные недавно координационные соединения шинка [23]: ${[Zn_3(H_2L)_2(phen)_2]\cdot 2H_2O}_n$ (1), $[Zn_2(H_3L)_2(phen)_2] \cdot (HOCH_2CH_2OH)$ (2).

Ввиду низкой растворимости и кристалличности фосфонатов металлов, все еще трудно выращивать монокристаллы с подходящим размером и высоким качеством для рентгеноструктурного анализа. В последние несколько лет много усилий было уделено модификациям фосфоновых кислот дополнительными функциональными группами, включая амино- и карбоксильную группы, а также гетероциклическими группами, такими как

пиридил, триазол, тиенил и имидазол. [24 – 47]. Это связано с тем, что дополнительные группы могут изменять способы координации и увеличивать растворимость и кристалличность фосфонатов металлов. В результате было получено структурно охарактеризовано множество интригующих фосфонатов металлов, например, фосфонатов кальция с настроенной протонной проводимостью [29]. С другой стороны, производные триазина широко используются для создания координационных полимеров с гибкими поликарбоксильными группами, соединенными с триазиновыми кольцами. Был проведен эффективный метод синтеза функционализированных фосфоновых кислот путем сочетания остатка N(CH2COOH)(CH2PO3H2) и других органических групп. На основе этих функционализированных фосфонатных лигандов многие люминесцентные фосфонаты металлов с трехмерными каркасами, гибридными слоями или многоядерными кластерами были получены в гидротермальных условиях [48 – 52]. В этой связи можно комбинация $N(CH_2COOH)(CH_2PO_3H_2)$ что остатка предположить, триазиновых колец привела бы к появлению новых функционализированных фосфонатных лигандов. Действительно, две новые фосфоновые кислоты на основе триазина, 2,4,6-триглифосат-1,3,5-триазин (H₉L1) и 4,6-биглифосат-2гидроксил-1,3,5-триазин (H₆L2) были успешно синтезированы (Рис. 1, **A** и **Б** соответственно).

Рис. 1. Структуры H₉L1 (**A**) и H₆L2 (**Б**).

Примечательно, что лиганды H₉L1 и H₆L2 имеют двадцать один и координационных центров соответственно. Такие многофункциональные фосфонатные лиганды ΜΟΓΥΤ использовать разнообразные способы координации для образования многих интересных фосфонатов металлов. К таковым относятся также недавно полученные координационные c [53]: соединения цинка данными лигандами $[(C_5H_{14}N_2)Zn_3(HL1)(H_2O)] \cdot 3,5H2O (3), [(C_5H_{14}N_2)Zn_2L2] \cdot 3H_2O (4).$

В табл. 1 и 2 приведены кристаллографические данные указанных четырех комплексов цинка, и далее следует подробное описание их структур, флуоресцентных и электрохимических свойств соединений (1) и (2), а также люминесцентных свойств соединений (3) и (4) [23, 53].

1.2. Кристаллографические данные соединений (1) – (4) Таблица 1. Кристаллографические данные соединений (1) и (2)

Эмпирическая формула	$C_{28}H_{30}N_4O_{16}P_4Zn_3({\bf 1})$	$C_{120}H_{132}N_{16}O_{60}P_{16}Zn_8(2)$			
Относительная					
молекулярная масса,	998,55	944,26			
а.е.м.					
Температура, К	296(2)	296(2)			
Сингония	Триклинная	Триклинная			
Пространственная	P1	C_2/c			
группа					
Параметры элементарной ячейки					
a (Å)	8,6507(9)	20,609(2)			
<i>b</i> (Å)	11,9892(1)	11,8928(1)			
c (Å)	17,8363(2)	14,8972(2)		14,8972(2)	
α (°)	102,6630(1)	90,00			
β (°)	90,9040(1)	90,9510(1)			

		Продолжение табл. 1	
γ (°)	101,6780(1)	90,00	
$V(\mathring{\mathrm{A}}^3)$	1764,0(3)	3650,8(7)	
F(000)	1764,0(3)	3650,8(7)	
θ , диапазон (°)	1,17 - 25,00	1,98 – 25,00	
Фактор расходимости,	0.0321	0.0350	
R			

Таблица 2. Кристаллографические данные соединений (**3**) и (**4**)

Эмпирическая формула	$C_{17}H_{36}N_8O_{19.5}P_3Zn_3$ (3)	$C_{14}H_{29}N_7O_{14}P_2Zn_2$ (4)		
Относительная				
молекулярная масса,	953,56	712,12		
а.е.м.				
Температура, К	293(2)	293(2)		
Пространственная	_ ,	_		
группа	<i>P</i> –1	<i>P</i> nma		
Параметры элементарной ячейки				
a (Å)	10,137(6)	15,444(8)		
b (Å)	11,802(7)	17,895(10)		
c (Å)	13,768(8)	8,979(5)		
α (°)	86,899(12)	90		
β (°)	89,523(9)	90		
γ (°)	88,343(11)	90		
$V(\mathring{\mathrm{A}}^3)$	1644,0(17)	2482(2)		
Фактор расходимости, R	0,0829	0,0617		

1.3. Структурное описание соединений (1) – (4)

Асимметричная единица структуры (1) состоит из трех кристаллографически независимых ионов Zn^{2+} , двух анионов H_2L^{3-} , двух phenлигандов и двух молекул свободной воды (рис. 2, **A**).

Примечательно, что в одной структурной единице сосуществуют четырех-, пяти- и шестикоординированные центральные ионы Zn²⁺. Первый ${\rm Zn}^{2+}{}_{\it l}$ является пятикоординированным, окружен тремя атомами кислорода фосфонатов (O_1, O_3, O_5) из двух анионов H_2L^{3-} , и двух атомов азота (N_1, N_2) из рhen-лиганда. Координационную геометрию вокруг иона $Zn^{2+}{}_{l}$ можно рассматривать как тригонально-бипирамидальную с углом кручения s = 0,58. Длина связи Zn^{2+} –O/N составляет 1,967(2), 2,047(2), 2,058(2), 2,124(3) и 2,119(3) Å соответственно. Ион Zn^{2+}_{2} тетраэдрически координирован с четырьмя атомами кислорода (O_2, O_6, O_8, O_{II}) из двух анионов H_2L^{3-} . Расстояния Zn^{2+} 2—О находятся в диапазоне 1,913(2) — 1,962(2) Å, а углы связи 101,04(5) – 127,30(5)°. Атом Zn^{2+} 3 составляют находится шестикоординированном октаэдрическом окружении: трех атомов кислорода (O_9, O_{10}, O_{12}) из двух анионов H_2L^{3-} , гидроксильного атома кислорода (O_{14}) из аниона H_2L^{3-} и двух атомов азота (N_3 , N_4) phen-лиганда. Длина связи $Zn^{2+}{}_{3-}$ O/N составляет 1,978(2) — 2,320(2) Å, углы связи составляют 79,35(8) — $174,25(5)^{\circ}$. Два аниона H_2L^{3-} в (1) служат пента- и гексадентатными хелатномостиковыми лигандами для связывания трех ионов Zn(II) с использованием четырех/пяти атомов кислорода (O_2 , O_3 , O_5 , O_6 / O_8 , O_9 , O_{11} , O_{12} , O_{14}) соответственно (рис. 2, **Б**). Исходя из координационной среды (как разностных карт Фурье, так и длин связей O-H), атомы кислорода аниона H_2L^{3-} O_4/O_7 и гидроксильный атом кислорода O_{13}/O_{14} каждого аниона H_2L^{3-} протонированы в силу баланса заряда. Во-первых, смежные тригональные бипирамидальные единицы $[Zn^{2+}/N_2O_3]_n$ связаны друг с другом через двойной мостик O-P-O, образуя двухъядерное восьмичленное кольцо $[Zn^{2+}](OPO)]_2$, обозначенное **A**. Во-вторых, два смежных октаэдра $[Zn^{2+}{}_{3}N_{2}O_{4}]$ связаны друг с другом через двойной мостик O-P-O, образуя двухъядерный блок $[Zn^{2+}](OPO)]_2$,

обозначенный **B**. Затем с общим углом через тетраэдр $[Zn^{2+}{}_2O_4]$, обозначенный **L**, оба двухъядерных блока $[Zn^{2+}](OPO)_{2}$ и $[Zn^{2+}](OPO)_{2}$ расположены поочередно в звене A-L-B, образуя цепь вдоль оси b (рис. 1, B). Эти звенья удерживаются вместе π - π -стэкинг-взаимодействиями и двумя типами связей (О–Н•••О, С–Н•••О) для водородных создания супрамолекулярной структуры (рис. 1, Г). Свободные молекулы воды занимают пустоты между слоями, и участвуют во взаимодействиях водородных связей. Соответствующие π - π -стэкинг-взаимодействия [54, 55] происходят между ароматическими кольцами: R1–R2 (R1: N_I – C_I – C_2 – C_3 – C_4 – C_{12} , R2: C_4 – C_5 – C_6 – C_7 – C_{11} – C_{12} , расстояние скольжения 1,403/1,345 Å, двугранный угол 1,02°), R2-R2 (расстояние скольжения 1,010 Å, двугранный угол 0,03°), R3–R3 (R3: N₂–C₁₀–C₉–C₈–C₇–С₁₁, расстояние скольжения 1.387 Å, двугранный угол 0.02°), R4–R4 (R4: N₃–C₁₅–C₁₆–C₁₇–C₁₈–C₂₆, расстояние скольжения 1,071 Å, двугранный угол 0,02°) и R4–R5 (R5: C₁₈–C₁₉–C₂₀–C₂₁– C_{25} — C_{26} , расстояние скольжения 1,614/1,621 Å, двугранный угол 0,25°). Водородные связи и π-π-стэкинг-взаимодействия не только стабилизируют структуру данного соединения, но и могут улучшить его физические и химические свойства.

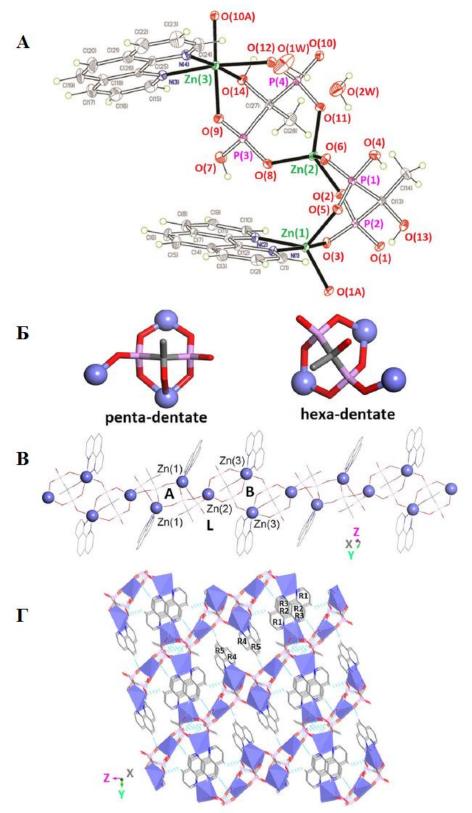


Рис. 2. Описание структуры (1).

A — Координационное окружение ионов Zn(II) в (1). **Б** — Профили связывания ионов H_2L^{3-} . **В** — Цепь из звеньев **A**—**L**—**B** вдоль оси **b**. Γ — трехмерная супрамолекулярная сеть.

Асимметричная структурная единица (2) состоит из иона Zn^{2+} , аниона H_3L^{2-} , phen-лиганда и свободной молекулы $HOCH_2CH_2OH$ (рис. 3, **A**).

Центральный ион Zn^{2+} является пятикоординированным, окружен тремя атомами кислорода (O_I , O_4 , O_6) аниона H_3L^{2-} и двумя атомами азота (N_I , N_2) phen-лиганда, что приводит к геометрии квадратной пирамиды с углом кручения s = 0.28 [56]. Квадратная базовая плоскость определяется четырьмя атомами: O_I , O_4 , N_I и N_2 . Длина связей Zn–O/N находится в диапазоне 1,953(2) – 2,158(2) Å, в соответствии с указанными соединениями Zn^{2+} -фосфонатов в [57, 58]. Лиганд H_3L^{2-} также является тридентатным, образуя мостиковые цепи с двумя ионами Zn^{2+} . На основе координационной среды (как разностных карт Фурье, так и длин связей O–H), два атома кислорода аниона H_3L^{2-} (O_3 , O_5) и некоординированный гидроксильный атом кислорода O_7 протонированы и участвуют в образовании наиболее важных водородных связей.

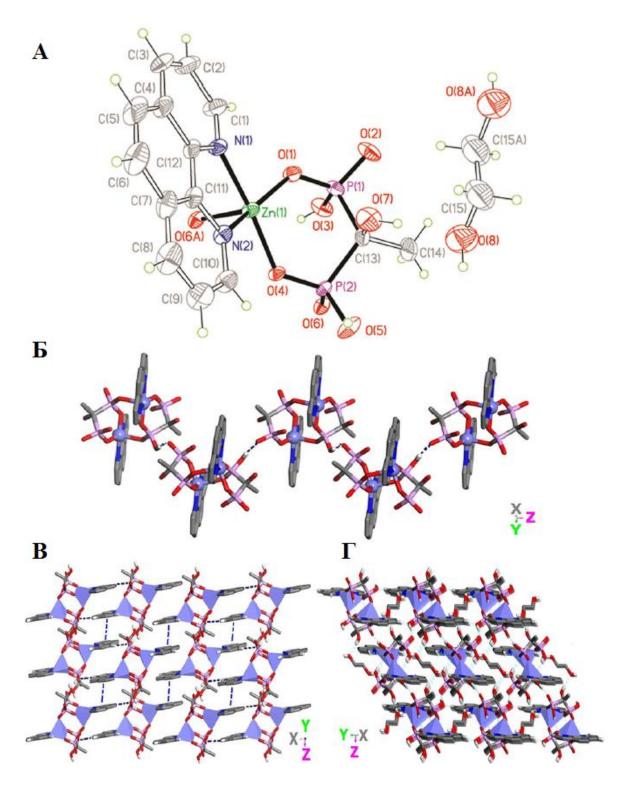


Рис. 3. Описание структуры (2).

A — Координационное окружение иона Zn(II) в (2). **Б** — Одномерная зигзагообразная цепь вдоль оси c. **В** — Двумерная супрамолекулярная сеть. Γ — Трехмерная супрамолекулярная сеть, удерживаемая водородными связями (отображены синими пунктирными линиями).

Соединение **(2)** является трехмерным надмолекулярным координационным полимером, построенным из основного строительного блока [ZnO₃N₂]₂ посредством двух типов водородных связей (С-Н•••О, О- $H \bullet \bullet \bullet O$) и $\pi - \pi - c$ тэкинг-взаимодействий. Квадратные пирамиды [ZnO₃N₂] связаны друг с другом двойным мостиком O_4 – P_2 – O_6 , образуя вышеуказанный двухъядерный фрагмент. Соседние двухъядерные $[ZnO_3N_2]_{2n}$ звенья взаимодействуют посредством водородных связей, O_5 – H_5 ••• O_2 (2,541(3) Å, $170,6^{\circ}$), образуя зигзагообразную надмолекулярную цепь вдоль оси c (рис. 3, Б). Эти цепи дополнительно связаны между собой посредством Å. $C_3 - H_{34} - O_5$ (3.431(4) 151,1°) взаимодействия π - π -стэкингвзаимодействиями, создавая двумерный надмолекулярный слой (рис. 3, В). π π-Стэкинг-взаимодействия проявляются в ароматических кольцах между: R1-R1 (R1: $N_I - C_I - C_2 - C_3 - C_4 - C_{12}$, расстояние скольжения 1,161 Å, двугранный угол 4,81°), R2–R2 (R2: N₂–C₁₀–C₉–C₈–C₇–С₁₁, расстояние скольжения 1,697 Å, двугранный угол $0,17^{\circ}$) и R3-R3 (R3: C_4 - C_5 - C_6 - C_7 - C_{11} - C_{12} , расстояние скольжения 0,984 Å, двугранный угол 1,44°). Трехмерная супрамолекулярная сеть строится из двумерных слоев посредством вышеуказанных водородных связей, а также следующих водородных связей: O_8 – H_{84} ••• O_1 (2,928(7) Å, 155,1°), O_7 — H_7 ••• O_8 (2,758(7) Å, 166,8°), C_1 — H_{14} ••• O_8 (3,459(8) Å, 178,1°) (рис. 3, Γ). Свободные молекулы HOCH₂CH₂OH заполняют пустоты между двумерными слоями и участвуют в водородных связях.

Асимметричная единица (3) содержит три кристаллографически независимых иона Zn^{2+} , один анион $HL1^{8-}$, одну протонированную молекулу 2-метилпиперазина, одну координированную молекулу воды, а также 3,5 свободных молекул воды (рис. 4, **A**).

Центральный ион $Zn^{2+}{}_{l}$ находится в координационной геометрии искаженного тетраэдра $[ZnO_4]$, которая обусловлена четырьмя атомами кислорода фосфонатов четырех различных анионов $HL1^{8-}$. Центральный ион $Zn^{2+}{}_{2}$ окружен тремя анионами $HL1^{8-}$ в координационной геометрии

искаженного тетраэдра [ZnO_4]. Один анион $HL1^{8-}$ хелатирует ион Zn^{2+}_2 через два атома кислорода фосфоната (O_2, O_{II}) , что приводит к образованию кольца из двенадцати членов (Zn-O-P-C-N-C-N-C-P-O). Два других аниона $HL1^{8-}$ взаимодействуют с $Zn^{2+}{}_2$ еще через два атома кислорода двух фосфонатов (O_{3b}, O_{8a}) . Zn^{2+}_{3} окружен двумя анионами $HL1^{8-}$ и одной координированной молекулой воды (O_{16}) в координационной геометрии искаженного тетраэдра [ZnO_4]. Один анион $HL1^{8-}$ хелатирует ион Zn^{2+}_3 через один атом кислорода фосфоната (О₇) и один атом кислорода карбоксилата (О₉), в результате чего образуется кольцо из восьми членов (Zn–O–P–C–N–C– C–O), в то время как другой анион $HL1^{8-}$ взаимодействует с Zn^{2+} через другой карбоксилатный атом кислорода (O_{4d}). Длина связей Zn-O находится в 1,992(8) Å, диапазоне 1,862(8) что сопоставимо другими зарегистрированными фосфонатами цинка [48 – 51, 60, 61].

С другой стороны, анион $HL1^{8-}$ проявляет гендекадентатную функцию, объединяя девять ионов Zn^{2+} через девять атомов кислорода фосфонатов и два атома кислорода карбоксилатов (рис. 4, **Б**).

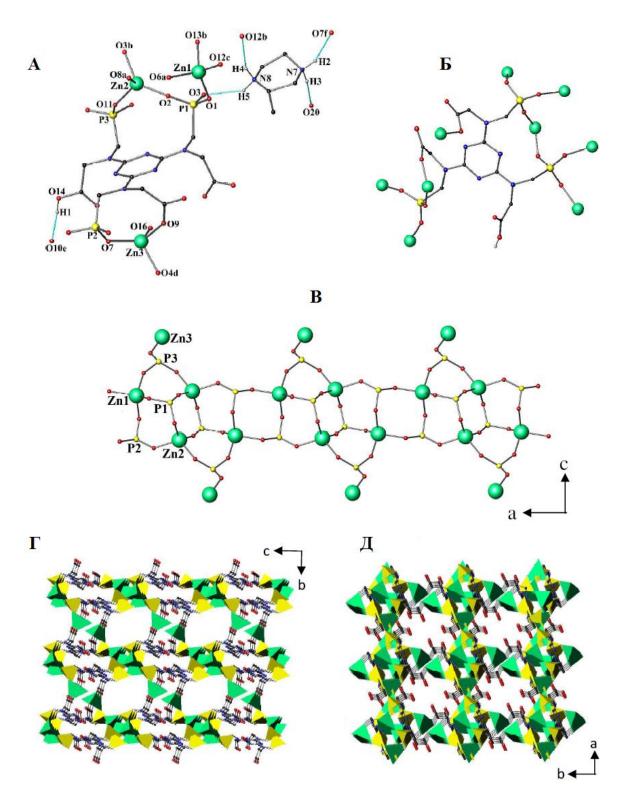


Рис. 4. Описание структуры (3).

A — Координационное окружение ионов Zn(II) в (3). **Б** — Профиль связывания иона HL1^{8—}. **В** — Цепь Zn—O—P. Γ , \mathcal{I} — Трехмерная сеть полиэдра в (3). [ZnO₄]: зеленый тетраэдр, [PCO₃]: желтый тетраэдр. Пунктирные линии отображают водородные связи. Несвязанные атомы опущены для ясности.

Известно, что КЧ аниона HL18- больше, чем таковое у триазиновых карбоксилатных лигандов [62 – 72]. Протонированный карбоксилатный атом кислорода (O_{14}) содержит атом водорода, образующий сильную водородную связь с другим атомом карбоксилата (O_{10e} , 2,547(11) Å), в то время как протонированная молекула 2-метилпиперазина обеспечивает три атома водорода для образования трех водородных связей с атомами кислорода фосфонатов (N_7 ••• O_{7f} , 2,809(16) Å; N_8 ••• O_3 , 2,989(17) Å; N_8 ••• O_{12} , 2,930(19) Å), она также связана через водородную связь с одной свободной молекулой воды $(N_7 \bullet \bullet \bullet O_{20}, 2,87(6) \text{ Å})$. Тетраэдры $[Zn_1O_4]$ и $[Zn_2O_4]$ соединены между собой тетраэдрами $[P_1CO_3]$ и $[P_2CO_3]$ через угловые связи. (рис. 4, **B**). Тетраэдры $[Zn_3O_4]$ соединены с тетраэдрами $[Zn_1O_4]$ и $[Zn_2O_4]$ через тетраэдры $[P_3CO_3]$ также с помощью угловых связей. В результате образуется волнообразная цепь Zn-O-P вдоль оси a. Цепи Zn-O-P дополнительно сшиты анионами $HL1^{8-}$ в трехмерную структуру (рис. 4, Γ , Π). Трехмерный каркас содержит соответственно два типа каналов вдоль осей a и c. Протонированная молекула 2-метилпиперазина инкапсулируется в каналы через вышеупомянутые водородные связи между атомами протонированного азота и атомами кислорода фосфонатов.

Асимметричная единица (**4**) состоит из одного иона $Zn^{2+}{}_{I}$, половины аниона $L2^{6-}$, половины протонированной молекулы 2-метилпиперазина, а также 1,5 молекул свободной воды (рис. 5, **A**). Центральный ион $Zn^{2+}{}_{I}$ окружен тремя анионами $L2^{6-}$ в координационной геометрии искаженного тетраэдра $[O_3ZnN]$. Один анион $L2^{6-}$ хелатирует ион $Zn^{2+}{}_{I}$ через один атом кислорода фосфоната (O_I) и донорный атом азота (N_2) триазинового кольца, что, в свою очередь, приводит к образованию семичленного кольца (Zn-O-P-C-N-C-N), в то время как два других аниона $L2^{6-}$ связаны с ионом $Zn^{2+}{}_{I}$ через один атом кислорода фосфоната (O_{2a}) и один атом кислорода карбоксилата (O_{4b}) , соответственно. Длина связи Zn-O находится в диапазоне 1,942(4)-1,971(4)

 \mathring{A} , что сопоставимо с другими зарегистрированными фосфонатами цинка [48 -51, 60, 61].

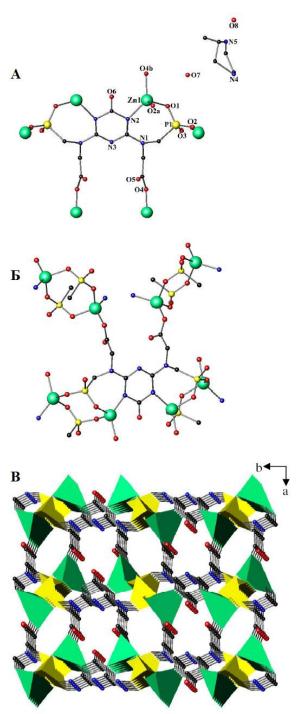


Рис. 5. Описание структуры (4).

A – Координационное окружение иона Zn(II) в (**4**) и профиль связывания иона $L2^{6-}$. **Б** – Четыре двухъядерные единицы ионов Zn(II) в окружении ионов $L2^{6-}$. **В** – Трехмерная сеть полиэдра в (**4**). [ZnO_4]: зеленый тетраэдр, [PCO_3]: желтый тетраэдр. Несвязанные атомы опущены для ясности.

Длина связи $Zn^{2+}{}_{I}$ – N_{2} составляет 2,022(4) Å. С другой стороны, каждый анион $L2^{6-}$ проявляет октадентатную функцию, объединения шесть ионов $Zn^{2+}{}_{I}$ через четыре атома кислорода фосфонатов и два атома кислорода карбоксилатов, а также два донорных атома азота триазинового кольца, что явно отличает последних от тех, что в соединении (3), в котором донорные атомы азота триазинового кольца не участвуют в координации. Два соседних иона $Zn^{2+}{}_{I}$ соединены двумя группами O–P–O, формируя двухъядерный блок. (рис. 5, **Б**). Каждый анион $L2^{6-}$ соединяет четыре соседних двухъядерных блока. Таким образом, эти двухъядерные звенья сшиваются анионами $L2^{6-}$ в трехмерную структуру (рис. 5, **B**).

1.4. Спектры флуоресценции соединений (1) и (2)

Спектры флуоресценции соединений (1), (2) и phen-лиганда приведены на рис. 6.

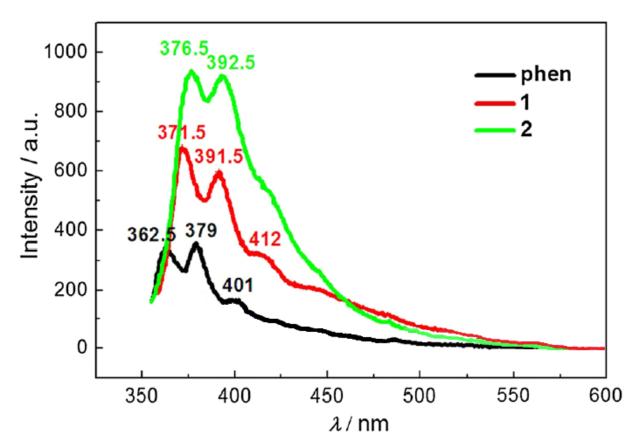


Рис. 6. Спектры флуоресценции соединений (1), (2) и phen-лиганда.

Свободный лиганд Н₅L не флуоресцирует при комнатной температуре в видимой области, в то время как phen-лиганд показывает два сильных пика флуоресцентного излучения и слабый пик плеча с центрами при 362,5, 379 и нм ($\lambda_{\rm ex} = 335$ нм – длина волны возбуждающего излучения) соответственно. При H_5L -комплексообразовании phen-лиганда с ионами Zn^{2+} наблюдаются три очень слабых пика излучения с центрами при 371,5, 391,5 и 412 нм для (1), и два сильных пика излучения с центрами при 376,5, 392,5 нм для (2) ($\lambda_{ex} = 335$ нм) соответственно. Спектры (1), (2) по своей природе обусловлены не переносом заряда между металлом и лигандом (также, как и переносом заряда между лигандом и металлом), а $\pi^* - \pi$ эмиссионным состоянием phen-лиганда [73]. Пики эмиссии флуоресцентного излучения соединений (1), (2) сдвинуты в сторону более длинной волны примерно на 12 нм по сравнению с аналогичными пиками свободного phen-лиганда, а интенсивность флуоресценции соединений (1), (2) много больше, чем у свободного phen-лиганда, в основном за счет возникновения хелатной флуоресценции, увеличения жесткости структуры И потери безызлучательного спада энергии внутрилигандной эмиссии возбужденного состояния при координации молекул с электронодонорными группами с ионом Zn^{2+} . Кроме того, молекулы воды, расположенные в кристаллах, могут вызывать затухание флуоресценции соединений; это приводит к тому, что интенсивность флуоресцентного излучения в (2) больше, чем в (1). Таким образом, сочетание полициклического органического амина и иона Zn^{2+} может быть эффективным способом приготовления люминесцентных материалов в будущем.

1.5. Электрохимические свойства соединений (1) и (2)

Циклические вольтамперограммы соединений (1), (2) и двух органических лигандов представлены на рис. 7.

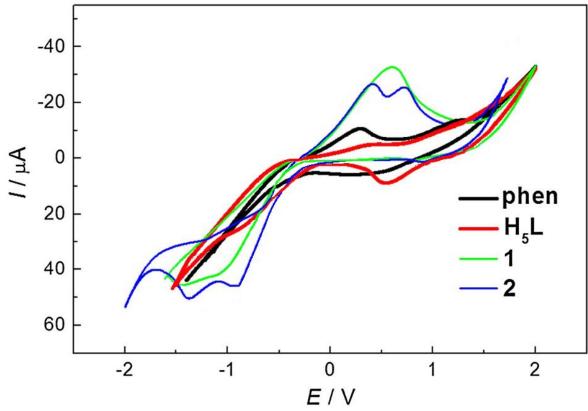


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы соединений (1), (2) и двух органических лигандов.

Лиганд H_5L показывает две пары необратимых окислительновосстановительных пиков с центром в $E_{pa} = 0.39 \ B$ (потенциал анодного пика) / E_{pc} = -0.86~B (потенциал катодного пика) и E_{pa} = 1.08~B / E_{pc} = 0.54~B благодаря двум одноэлектронным процессам окисления. Phen-лиганд показывает пару необратимых окислительно-восстановительных пиков с центрами при $E_{\rm pa}=$ $1,25~\mathrm{B}$ / $\mathrm{E}_{pc}=0,41~\mathrm{B}$ и пик окисления при $\mathrm{E}_{pc}=0,29~\mathrm{B}.$ Наблюдается пара квазиобратимых окислительно-восстановительных (1),пиков соответствующих одноэлектронному процессу переноса заряда $([Zn^{II}_{3}(H_{2}L)_{2}(phen)_{2}] \iff [Zn^{I}_{3}(H_{2}L)_{2}(phen)_{2}]^{3-})$ со значениями окислительновосстановительного потенциала $E_{pa}=0.60~B~/E_{pc}=-1.07~B.$ Потенциал окисления (1) (0,60 В) имеет меньший отрицательный сдвиг (0,48 В) в случае лиганда H₅L и больший отрицательный сдвиг (0,65 B) в случае phen-лиганда соответственно; это означает, что донорская способность (1) Наблюдаются две пары квазиобратимых окислительно-восстановительных

пиков для (2), соответствующих двум одноэлектронным процессам переноса заряда ($[Zn^{II}(H_3L)(phen)]$ <=> $[Zn^{I}(H_3L)(phen)]^-$, $[Zn^{I}(H_3L)(phen)]^-$ <=> $[Zn^{0}(H_3L)(phen)]^{2-}$) со значениями окислительно-восстановительных потенциалов $E_{pa} = 0.72, 0.40 \text{ B} / E_{pc} = -0.95, -1.37 \text{ B}$. Потенциал окисления (0,72 В) (2) является более низким, чем у H_5L и phen-лиганда. Как и у соединения (1), донорская способность соединения (2) выше. Таким образом, соединения (1), (2) могут широко применяться в фотоэлектрических материалах за счет наличия у них свойств дырочной проводимости.

1.6. Спектры люминесценции соединений (3) и (4)

Твердотельные люминесцентные свойства соединений (3), (4) исследованы при температуре окружающей среды. Соединение (3) проявляет ближнее УФ-свечение с максимумом при 377 нм (рис. 8). Внешний квантовый выход достигает 2,9% при возбуждении электромагнитным излучением (ЭМИ) с длиной волны 293 нм. Поскольку профили испускания и возбуждения соединения (3) аналогичны профилям H₉L1, УФ-излучение (3) может быть отнесено к лиганд-центрированному π – π * переходу [63]. Пик (3) показывает батохромный сдвиг на 17 нм по сравнению с таковым у H₉L1.

Соединение (4) показывает пурпурное свечение с максимумом при 402 нм под возбуждением при 273 нм (рис. 9). Внешний квантовый выход достигает 9,05% при возбуждении ЭМИ с длиной волны 273 нм. Время жизни для $\lambda_{\rm em}$ = 402 нм (длина волны эмиссионного излучения) составляет 1,82(4) нс. Поскольку профили излучения и возбуждения соединения (4) аналогичны профилям H_6L2 , пурпурное свечение (2) может быть отнесено к лигандцентрированному π – π * переходу. Пик излучения (4) показывает батохромный сдвиг на 41 нм по сравнению с таковым у H_6L2 .

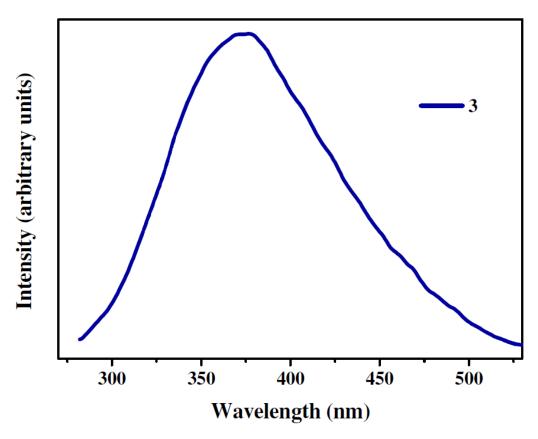


Рис. 8. Спектр люминесценции соединения (3).

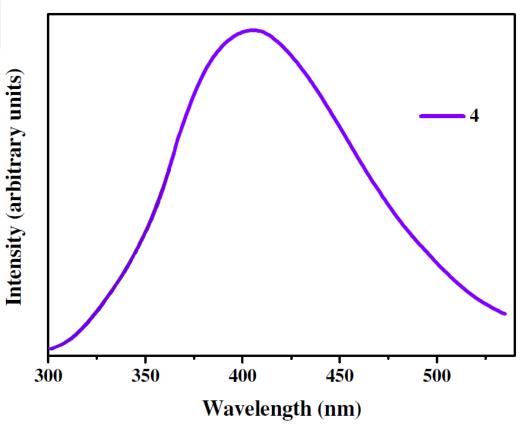


Рис. 9. Спектр люминесценции соединения (4).

Таким образом, разумное сочетание структуры H_5L , модифицированной различными функциональными и гетероциклическими группами, полипиридильных молекул и триазиновых производных в качестве вспомогательных лигандов для образования дополнительных связей и улучшения физико-химических характеристик при образовании комплексов, главным образом, с d-металлами, открывает широкие перспективы их практического применения.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества и методы исследования

В работе использован моногидрат 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты — коммерческий препарат фирмы Aldrich (этидроновая кислота, моногидрат, $H_5L:H_2O$), сульфат цинка семиводный (х.ч.), триэтиламин и дистиллированная вода.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе EURO Vector 3000A. ИК-спектры записаны на ИК-спектрометре с Фурьепреобразованием Spectrum Two, снабженном приставкой однократно нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer). Спектры люминесценции изучены на приборе Fluoromax-4 в диапазоне 400 – 600 нм (длина света возбуждения около 360 нм).

2.2. Техника безопасности

Дипломная работа выполнялась в лабораториях кафедры общей и физической химии Таврической академии, оборудованных с соблюдением всех принципов охраны труда. При работе неукоснительно соблюдались правила техники безопасности, обязательные для химических лабораторий.

Общие правила техники безопасности

- 1. В химической лаборатории необходимо содержать рабочее место в чистоте и порядке, следить за исправностью аппаратуры и приборов. Перед уходом из лаборатории убрать рабочее место, выключить воду, электроприборы и вытяжную вентиляцию.
- 2. Перед началом работы необходимо надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты, предусмотренные инструкцией.
- 3. Каждый работающий должен знать, где в лаборатории находятся противопожарные средства и аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи.

- 4. Необходимо соблюдать меры предосторожности, указанные в специальной инструкции по технике безопасности и в методическом руководстве.
- 5. В лаборатории категорически запрещается принимать пищу, хранить продукты, пить, курить. Перерывы работы, связанные с принятием пищи и курением, делаются с разрешения руководителя и только после тщательного мытья рук.
 - 6. Категорически запрещается работать в лаборатории одному.
- 7. Все опыты с ядовитыми, вредными, неприятно пахнущими веществами проводить в вытяжном шкафу.
- 8. Категорически запрещается держать в лаборатории вещества и растворы в посуде без надписи названия вещества и концентрации.

Правила техники безопасности при работе с компьютером

- 1. Общие требования безопасности труда при работе с компьютером и другой оргтехникой.
- 2. К самостоятельной работе с компьютером, ноутбуком, принтером, ксероксом, сканером, плазменной панелью, LCD-экраном и другой оргтехникой допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, прошедшие медицинский осмотр, инструктаж по охране труда, не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья.
- 3. Во время работы за компьютером и другой оргтехникой на студента могут влиять следующие опасные и вредные факторы:
 - электроток и излучение;
- перенапряжение зрения во время работы с электронными устройствами, монитором, особенно при нерациональном размещении экрана по отношению к глазам.
- 4. Осветительные установки должны обеспечивать равномерное освещение и не должны образовывать ослепляющих отблесков на клавиатуре, а также на экране монитора по направлению глаз.

- 5. При работе с компьютером, принтером, ксероксом и другой периферийной техникой не допускается расположение рабочего места в помещениях без естественного освещения, без наличия естественной или искусственной вентиляции.
- 6. Рабочее место с компьютером и оргтехникой должно размещаться на расстоянии не меньше 1 м от стены, от стены с оконными проемами на расстоянии не менее 1,5 м.
- 7. Угол наклона экрана монитора или ноутбука по отношению к вертикали должен составлять 10-15 градусов, а расстояние до экрана -500-600 мм.
- 8. Угол зрения к центру экрана должен быть прямым и составлять 90 градусов.
- 9. Для защиты от прямых солнечных лучей должны предусматриваться солнцезащитные устройства (пленка с металлизированным покрытием, регулируемые жалюзи с вертикальными панелями и др.).
- 10. Освещение должно быть смешанным (естественным и искусственным).
- 11. В помещении кабинета и на рабочем месте необходимо поддерживать чистоту и порядок, проводить систематическое проветривание.

Правила техники безопасности при работе с электрооборудованием

- 1. Запрещается использовать для подключения электроприборов провода с поврежденной изоляцией и без изоляции, а также провода, не снабженные штекерами или припаянными клеммами.
 - 2. Запрещается включать приборы, не имеющие заземления.
- 3. Нельзя подключать клеммы, с которых не снято напряжение, и устранять неисправности в приборах, находящихся под напряжением. Во всех случаях, когда возникает возможность поражения электрическим током, необходимо использовать изолирующие средства: резиновые перчатки, инструменты с изолированными каучуком рукоятками и др.

Правила техники безопасности при работе с кислотами, щелочами и органическими растворителями

- 1. При работе с концентрированными кислотами и щелочами необходимо пользоваться защитной маской, резиновыми перчатками, фартуком.
- 2. Категорически запрещается набирать кислоты и щелочи в пипетку ртом, необходимо использовать "грушу".
- 3. Разбавлять серную кислоту можно только в термостойкой посуде, приливая кислоту в воду.
- 4. Растворять едкие щелочи следует путем постепенного прибавления к воде небольших кусков щелочи. Гранулы щелочи брать только пинцетом.
- 5. Нужно быть очень осторожным при работе с органическими растворителями, такими как спирты, эфиры, бензин, бензол, диметилсульфоксид, пиридин и другие. При постоянном вдыхании их паров может произойти отравление. Поэтому не следует выпаривать эти растворители в открытой посуде на лабораторном столе и держать их в открытых бутылях. Все жидкости с неприятным запахом нельзя хранить на столе и в шкафах стола, сосуды с ними должны стоять в вытяжном шкафу.

Действие электрического тока на организм человека

При действии электрического тока на человека могут иметь место поражения двух видов: электротравмы И электрические удары. Электротравмами называются местные повреждения тканей организма, вызванные воздействием электрического тока или электрической дуги. Наиболее характерной разновидностью электротравм являются электрические ожоги, обусловленные термическим воздействием тока или электрической дуги. К электротравмам относят также электрические знаки, металлизацию кожи, электрофтальмию (поражение глаз интенсивным ультрафиолетовым излучением), травмы, являющиеся следствием резких судорожных движений под действием тока.

Электрический удар представляет собой резкое возбуждение живых тканей проходящим через организм током. В зависимости от силы воздействия, электрические удары принято условно подразделять на четыре степени:

- I судорожное сокращение мышц без потери сознания;
- II потеря сознания при сохранении дыхания;
- III потеря сознания, нарушение дыхания и/или сердечной деятельности;
- IV клиническая сметь, возникающая в результате прекращения дыхания, прекращения работы сердца или электрического шока, т. е. поражения центральной нервной системы.

Исход поражения электрическим током зависит от разных причин. К числу важнейших факторов следует отнести:

- параметры тока и электрической цепи род тока, частота, напряжение;
- условия поражения путь тока в теле, время его действия;
- физиологическое и психологическое состояние организма в момент поражения – влажность кожи, пол, возраст, болезни, утомление, ослабление внимания;
- факторы внешней среды температура, влажность, атмосферное давление, парциальный состав воздуха, электрические и магнитные поля, загрязнение воздуха.

Токсикологические характеристики основных реагентов Гептагидрат сульфата цинка

При работе с гептагидратом сульфата цинка он может поступать в организм через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и неповрежденную кожу. Обладает раздражающим действием на кожные покровы и слизистые оболочки. При контакте с кожей вызывает изъязвления – так называемые "птичьи глазки". Тыльная часть кистей поражается чаще, чем ладонь. При попадании в желудок вызывает тошноту, рвоту; доза, вызывающая рвоту, составляет 1 – 2 г. Инкубационный период от нескольких

минут до нескольких часов. При постоянной работе в атмосфере, загрязненной аэрозолями цинкового купороса, могут возникнуть атрофии и эрозии слизистой оболочки рта и верхних дыхательных путей. Работающие с цинковым купоросом должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты по нормам выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств защиты, утвержденным в установленном порядке. Помещения, в которых проводятся работы с препаратом, должны быть оборудованы общей приточно-вытяжной механической вентиляцией.

Этиловый спирт

Обший действия: характер наркотик, вызывающий сначала возбуждение, а затем паралич центральной нервной системы. При длительном воздействии больших доз может вызвать тяжелые заболевания нервной системы, печени, сердечно-сосудистой системы, пищеварительного тракта и т.д. Около 90% спирта ферментативно окисляется в организме по схеме: этиловый спирт \rightarrow ацетальдегид \rightarrow уксусная кислота \rightarrow углекислый газ и вода. При длительном воздействии больших доз может вызывать тяжелые органические заболевания нервной системы, печени, сердечнососудистой системы, пищеварительного тракта. Отравление этилового спирта маловероятно. При вдыхании 2,5-5,0 мг/л через 20-25минут изменяется скорость протекания коленного рефлекса, тот же эффект при приеме во внутрь 0,1 г/кг. Прием натощак 10-40 г приводит к снижению скорости работы, повышению числа ошибок и быстрому утомлению. При концентрации 0,05 – 0,15% этилового спирта в крови отмечаются нарушения внимания, эйфория или опьянение от слабой до средней степени. При 0,25 – 0,3 % и более – потеря сознания. При работе с этиловым спиртом должна быть обеспечена противоточно-вытяжная вентиляция и строгое соблюдение правил. Этиловый спирт вызывает сухость кожи, образование трещин. ПДК паров этилового спирта в воздухе производственных помещений 1 мг/л. Категория и группа взрывоопасной смеси с воздухом – 2Б.

Таблица 3. Токсикологическая характеристика веществ, использованных при выполнении дипломной работы

Показатель	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	C ₂ H ₅ OH
Класс опасности	2	2Б
Предельно допустимая		
концентрация вредных веществ в	0,5	1000
воздухе рабочей зоны мг/м ³		

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Усовершенствована методика получения бис(2-пиридил-1,2,4-триазолов) с полиметиленовым спейсером на основе алифатических дикарбоновых кислот в соответствии со следующей синтетической схемой: дикарбоновая кислота \rightarrow диметилкарбоксилат \rightarrow дигидразид дикарбоновой кислоты \rightarrow бис(пиколиламидразон) \rightarrow бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)алкан.

Spacer = $-(CH_2)_n$ -, n = 1,2,3,4

Рис. 10. Схема синтеза спейсерированных бис(2-пиридил)-1,2,4-триазолов.

Строение синтезированных пролигандов подтверждено данными спектроскопии ПМР (Рис. 11).

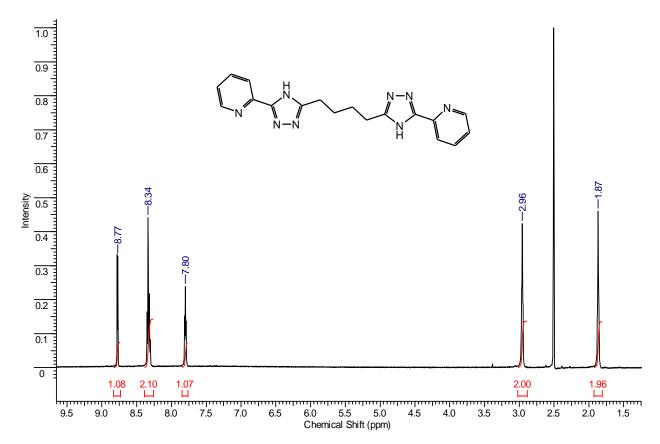


Рис. 11. Спектр ПМР 1,4-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)бутана (ДМСО- d_6 , 600 Мгц).

Разработан и апробирован общий синтетический подход к гетеролигандным координационным соединениям переходных металлов и цинка со спейсерированными бис(2-пиридил)-3-(1,2,4-триазолил)алканами и анионом 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в соответствии с приведенной ниже схемой.

$$\label{eq:main_model} \begin{split} \text{M} &= \text{VO}^{2+}, \, \text{Mn}^{2+}, \, \text{Fe}^{2+}, \, \text{Co}^{2+}, \, \text{Ni}^{2+}, \, \text{Cu}^{2+}, \, \text{Zn}^{2+} \\ \\ Spacer &= \text{-}(CH_2)_{n^-}, \, n = 1, \, 2, \, 3, \, 4 \, \, (L1-L4) \end{split}$$

Рис. 12. Схема синтеза исследуемых координационных соединений.

Общая методика синтеза исследуемых координационных соединений

К суспензии 0,5 моля соответствующего бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)алкана в 15 мл воды добавили раствор 1 ммоль (224 мг) моногидрата 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты в 10 мл воды. Полученную смесь нагревали при перемешивании на магнитной мешалке до растворения осадка, и добавили раствор 1 ммоля гептагидрата сульфата цинка, после чего продолжали перемешивание еще 30 минут, затем нейтрализовали полученный раствор триэтиламином до рН = 7 – 8. Полученный раствор

охладили и оставили на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и спиртом, после чего высушили на воздухе.

Состав синтезированных соединений исследован методами элементного анализа (табл. 4). Комплексы изучены методами ИК-спектроскопии.

Ланные свидетельствуют элементного анализа TOM, что синтезированные соединения имеют состав, близкий К ожидаемым спейсерированным Однако димерам. заметные расхождения экспериментальных результатов с теоретически рассчитанными данными в случаев указывают возможность реализации ряде на оригинальных олигомерных структур, характерных для комплексов цинка, с неожиданными и интересными физико-химическими свойствами.

Таблица 4. Предполагаемый состав и данные элементного анализа синтезированных комплексов

№	Комплекс	Найдено, %			Вычислено, %		
		С	Н	N	С	Н	N
1	$2ZnL1\cdot 2H_3L\cdot C_2H_5OH\cdot$	27.45	3.86	12.72	27.26	3.70	12.11
	$\cdot 2H_2O(\mathbf{I})$	26.62	3.51	12.13	27.20		
2	$2ZnL2\cdot 2H_3L\cdot 2C_2H_5OH\cdot$	28.71	5.27	11.68	29.26	4.29	11.37
	$\cdot 2H_2O(\mathbf{II})$	28.61	4.99	11.55	29.20		
3	2ZnL3·2H ₃ L·10H ₂ O (III)	28.10	4.68	12.31	27.80	3.55	12.35
		28.50	4.02	12.10			
4	2ZnL4·2H ₃ L (IV)	28.69	3.22	11.26	27.60	4.00	11.71
		28.23	2.93	10.73			

Данные колебательной спектроскопии подтверждают наличие в составе спейсерированных димеров ожидаемой пары лигандов. В ИК-спектрах соединений $\mathbf{I} - \mathbf{IV}$ наблюдаются полосы поглощения, характерные для бифосфонатов, и полосы поглощения бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)алканов (рис. 13-15).

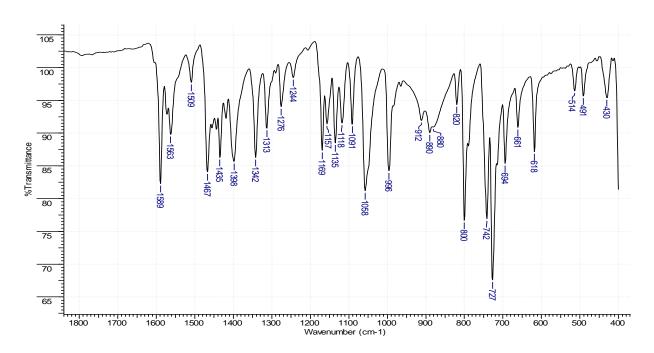


Рис. 13. Инфракрасный спектр бис-1,4-[(2-пиридил)-1,2,4-триазол-3-ил]бутана.

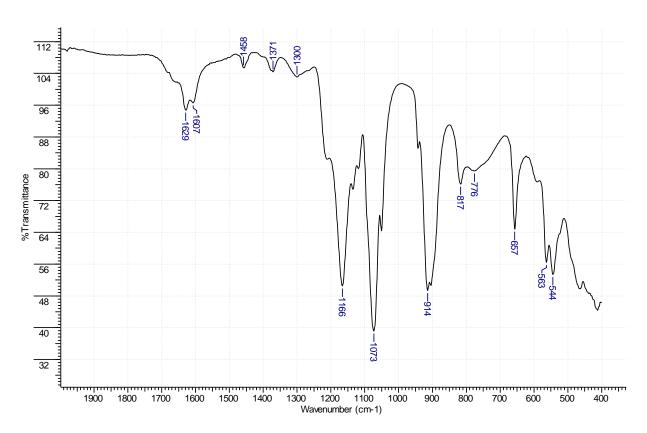


Рис. 14. Инфракрасный спектр кальциевой соли 1-гидроксиэтан-1,1дифосфоновой кислоты.

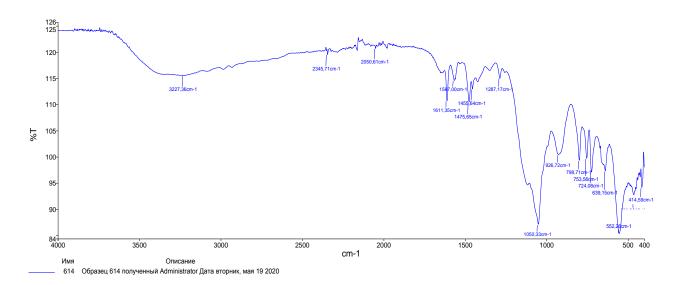


Рисунок 15. Инфракрасный спектр цинкового комплекса 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и бис-1,4-[(2-пиридил)-1,2,4-триазол-3-ил]метана.

При исследовании комплексов I - IV не удалось вырастить монокристаллы, но были исследованы спектры люминесценции соединений в видимой области спектра, обусловленные излучением органических лигандов. Установлено, что комплексы слабо излучают в области около 450 нм с квантовым выходом порядка 5 - 10% (Рис. 16, табл. 5).

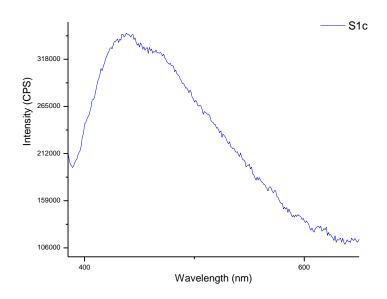


Рис. 16. Спектр люминесценции комплекса дифосфоната цинка с бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)метаном.

 $\label{eq:2.1} \mbox{Таблица 5.}$ Квантовый выход люминесценции комплексов ${f I} - {f IV}$

Соединение	I	II	III	IV	
λ _{ex} (λ _{em}) (HM)	360 (430)	350 (415)	350 (420)	360 (430)	
φ (%)	27,4	4,1	19,4	8,5	

ВЫВОДЫ

- 1. Описаны новые функционализированные фосфонаты Zn(II): $\{[Zn_3(H_2L)_2(phen)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (1), $[Zn_2(H_3L)_2(phen)_2]\cdot (HOCH_2CH_2OH)$ (2), $[(C_5H_{14}N_2)Zn_3(HL1)(H_2O)]\cdot 3,5H_2O$ (3) и $[(C_5H_{14}N_2)Zn_2L2]\cdot 3H_2O$ (4). Все соединения представляют собой интересные трехмерные супрамолекулярные структуры, построенные с помощью водородных связей и π - π *-стекинг-взаимодействий.
- 2. Фотолюминесцентные исследования соединений (1) и (2) при комнатной температуре показывают сильные полосы флуоресцентного излучения, которые в основном получены из комбинации phen-лиганда и иона Zn(II). Кроме того, данные соединения проявляют хорошую дырочную проводимость согласно данным вольтамперограмм. Это делает перспективным их применение в фотоэлектрических материалах.
- 3. Соединения (3) и (4) проявляют ближнее ультрафиолетовое и пурпурное люминесцентное свечение соответственно. Интригующим будет получение других функционализированных фосфоновых кислот, содержащих функциональные группы, связанные углеводородным спейсером, и комплексов на их основе.
- 4. Синтезированы новые координационные соединения цинка $(\mathbf{I} \mathbf{IV})$ с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой и бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)алканами с полиметиленовым спейсером, содержащим от 1 до 4 метиленовых звеньев.
- 5. Полученные комплексы изучены методами элементного анализа, ИК-и люминесцентной спектроскопии.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Transposition of chirality from diphosphonate metal—organic framework precursors onto porous lanthanide pyrophosphates / F. N. Shi, F. A. A. Paz, P. Ribeiro-Claro [et al.] // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 11668–11670.
- [2] Diwu, J. Chiral uranium phosphonates constructed from achiral units with three-dimensional frameworks / J. Diwu, T. E. Albrecht–Schmitt // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 3827–3829.
- [3] Chiral and achiral imidazole-linked tetrahedral zinc phosphonate frameworks with photoluminescent properties / X. L. Zhang, K. Cheng, F. Wang, [et al.] // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 285–289.
- [4] A biocompatible calcium bisphosphonate coordination polymer: towards a metal-linker synergistic therapeutic effect / E. Alvarez, A. G. Marquez, T. Devic [et al.] // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 9899–9905.
- [5] Ionothermal synthesis and proton-conductive properties of NH_2 -MIL-53 MOF nanomaterials / X. Q. Liang, F. Zhang, W. Feng [et al.] // Chem. Sci. 2013. Vol. 4. P. 983–992.
- [6] Enhancing Proton Conduction in 2D Co–La Coordination Frameworks by Solid-State Phase Transition / S. S. Bao, K. Otsubo, J. M. Taylor [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. P. 9292–9295.
- [7] Co–Ln Mixed-Metal Phosphonate Grids and Cages as Molecular Magnetic Refrigerants / Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, F. Tuna [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 1057–1065.
- [8] Syntheses, structures, luminescence and molecular recognition properties of four new cadmium carboxyphosphonates with 2D layered and 3D supramolecular structures / L.-L. Dai, Y.-Y. Zhu, C.-Q. Jiao [et al.] // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 5050–5061.
- [9] Syntheses, structures, luminescence and molecular recognition properties of four new cadmium carboxyphosphonates with 2D layered and 3D supramolecular

- structure / M.-J. Zheng, Y.-Y. Zhu, Z.-G. Sun [et al.] // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 1445.
- [10] Clearfield, A. Recent advances in metal phosphonate chemistry / A. Clearfield // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1996. Vol. 1. P. 268.
- [11] Maeda, K. Metal phosphonate open-framework materials: Metal-organic open frameworks / K. Maeda // Microporous Mesoporous Mater. 2004. Vol. 73. P. 47.
- [12] Metal Phosphonates Applied to Biotechnologies: A Novel Approach to Oligonucleotide Microarrays / B. Bujoli, S. M. Lane, G. Nonglaton [et al.] // Chem.— Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 1980.
- [13] Gagnon, K. J. Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs / K. J. Gagnon, H. P. Perry, A. Clearfield // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 1034–1054.
- [14] Clearfield, A. Metal Phosphonate Chemistry: From Synthesis to Applications / A. Clearfield, K. Demadis // The Royal Society of Chemistry. 2012.
- [15] A view on systematic truncation of tetrahedral ligands for coordination polymers / I. Boldog, K. V. Domasevitch, I. A. Baburin [et al.] // CrystEngComm. 2013. Vol. 15, P. 1235–1243.
- [16] Gagnon, K. J. MOFs Under Pressure: The Reversible Compression of a Single Crystal / K. J. Gagnon, C. M. Beavers, A. Clearfield. // J. Am. Chem. Soc. 2013.
 Vol. 135. P. 1252–1258.
- [17] Remarkable Pressure Responses of Metal–Organic Frameworks: Proton Transfer and Linker Coiling in Zinc Alkyl Gates / A. U. Ortiz, A. Boutin, K. J. Gagnon [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. P. 11540–11545.
- [18] Influencing the symmetry of high-nuclearity and high-spin manganese oxo clusters: supramolecular approaches to manganese-based keplerates and chiral solids / L. Zhang, R. Clérac, P. Heijboer [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. Vol. 51. P. 3007–3011.

- [19] Mn(II)–Gd(III) Phosphonate Cages with a Large Magnetocaloric Effect / Y. Z. Zheng, E. M. Pineda, M. Helliwell [et al.] // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 4161–4165.
- [20] Zheng, Y. Z. Co-Gd phosphonate complexes as magnetic refrigerants / Y. Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny // Chem. Sci. 2011. Vol. 2. P. 99–102.
- [21] Xie, Y. P. New synthesis of silver phosphonate complexes from polymeric silver phenylethynide as a structure-directing precursor / Y. P. Xie, T. C. W. Mak // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 12869–12872.
- [22] Effect of structural isomerism on magnetic dynamics: from single-molecule magnet to single-chain magnet / T. T. Wang, M. Ren, S. S. Bao [et al.] // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 3117–3125.
- [23] Fu, R. B. New Layered Metal Phosphonates Based on Functionalized Phosphonic Acids / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // Cryst. Growth Des. 2015. Vol. 15. P. 3004–3014.
- [24] Magnetic and photo-physical investigations into Dy(III) and Yb(III) complexes involving tetrathiafulvalene ligand / M. Ren, S. S. Bao, R. A. S. Ferreira [et al.] // Chem. Commun. -2014. Vol. 50. P. 7621–7624.
- [25] Polar metal phosphonate containing unusual $\mu(4)$ -OH bridged double chains showing canted antiferromagnetism with large coercivity / X. J. Yang, S. S. Bao, M. Ren [et al.] // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 3979–3981.
- [26] Multiple-Step Humidity-Induced Single-Crystal to Single-Crystal Transformations of a Cobalt Phosphonate: Structural and Proton Conductivity Studies / Z. S. Cai, M. Ren, S. S. Bao [et al.] // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. P. 12546–12552.
- [27] Homochiral cobalt phosphonates containing δ -type chains with a tunable interlayer distance and a field-induced phase transition / Z. S. Cai, M. Ren, S. S. Bao [et al.] // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 17137–17142.

- [28] Racemic metal phosphonates based on 2-phenyl-2-(phosphonomethylamino)acetate / T. Zheng, J. M. Clemente–Juan, J. Ma [et al.] // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 16394–16402.
- [29] Guest Molecule-Responsive Functional Calcium Phosphonate Frameworks for Tuned Proton Conductivity / R. M. P. Colodrero, M. Papadaki, P. Garczarek [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. P. 5731–5739.
- [30] Rapid and sensitive detection of nitroaromatic explosives by using new 3D lanthanide phosphonates / S. Begum, Z. Y. Wang, A. Donnadio [et al.] // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 8862–8868.
- [31] Relaxometry studies of a highly stable nanoscale metal—organic framework made of Cu(II), Gd(III), and the macrocyclic DOTP / A. Carné–Sánchez, C. S. Bonnet, I. Imaz [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2014. Vol. 135. P. 17711–17714. [32] Molecular amino-phosphonate cobalt–lanthanide clusters / E. M. Pineda, F. Tuna, R. G. Pritchard [et al.] // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 3522–3524. [33] Copper Lanthanide Phosphonate Cages: Highly Symmetric {Cu(3)Ln(9)P(6)} and {Cu(6)Ln(6)P(6)} Clusters with C-3v and D-3h Symmetry / E. M. Pineda, C. Heesing, F. Tuna, [et al.] // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 6331–6337.
- [34] Synthesis, breathing, and gas sorption study of the first isoreticular mixed-linker phosphonate based metal—organic frameworks / M. Taddei, F. Costantino, A. Ienco [et al.] // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. P. 1315–1317.
- [35] A Rare L1D + R1D \rightarrow 3D Luminescent Dense Polymer as Multifunctional Sensor to Nitro Aromatic Compounds, Cu(II), and Bases / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu [et al.] // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 6197–6204.
- [36] A series of novel lanthanide carboxyphosphonates with a 3D framework structure: synthesis, structure, and luminescent and magnetic properties / C. Q. Jiao, J. C. Zhang, Y. Zhao [et al.] // Dalton Trans. -2014. Vol. 43. P. 1542–1549.
- [37] Tuning the structure of metal phosphonates using uncoordinating methyl group: syntheses, structures and properties of a series of metal diphosphonates / S. F. Tang, L. J. Li, X. X. Lv [et al.] // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 7043–7052.

- [38] Investigation of the structure variation of metal diphosphonates with the changing of N-donor auxiliary ligands and their properties / S. F. Tang, L. J. Li, C. Wang [et al.] // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 9104–9115.
- [39] A highly stable indium phosphonocarboxylate framework as a multifunctional sensor for Cu(II) and methylviologen ions / W. Y. Dan, X. F. Liu, M. L. Deng [et al.] // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 3794–3800.
- [40] A highly porous three-dimensional aluminum phosphonate with hexagonal channels: synthesis, structure and adsorption properties / S. F. Tang, J. J. Cai, L. J. Li [et al.] // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 5970–5973.
- [41] Syntheses, crystal structures, surface photovoltage, luminescence and molecular recognition properties of zinc(II) and iron(II) carboxyphosphonates with 2D and 3D supramolecular structures / W. Zhou, Y. Y. Zhu, C. Q. Jiao [et al.] // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 1174–1186.
- [42] Two novel lead(II) carboxyphosphonates with a layered and a 3D framework structure: syntheses, crystal structures, reversible dehydration/hydration, and luminescence properties / W. Chu, Z. G. Sun, C. Q. Jiao, [et al.] // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 8009–8017.
- [43] Ligand Geometry Directed Polar Cobalt(II) Phosphonate Displaying Weak Ferromagnetism / T. H. Zhou, Z. Z. He, X. Xu [et al.] // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13. P. 838–843.
- [44] Crystal transformation synthesis of a highly stable phosphonate MOF for selective adsorption of CO_2 / F. P. Zhai, Q. S. Zheng, Z. X. Chen [et al.] // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 2040–2043.
- [45] Sodium-Centered Dodecanuclear Co(II) and Ni(II) Complexes with 2-(Phosphonomethylamino)succinic Acid: Studies of Spectroscopic, Structural, and Magnetic Properties / A. O. Gudima, G. V. Shovkova, O. K. Trunova [et al.] // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 7467–7477.
- [46] An Unprecedented Fe₃₆ Phosphonate Cage / C. M. Beavers, A. V. Prosverin, J. D. Cashion [et al.] // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 1670–1672.

- [47] Exfoliated layered copper phosphonate showing enhanced adsorption capability towards Pb ions / W. X. Nie, S. S. Bao, D. Zeng [et al.] // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 10622–10625.
- [48] Fu, R. B. Syntheses, crystal structures, thermal stabilities and luminescence of two metal phosphonates / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2014. Vol. 14. P. 3478–3483.
- [49] Fu, R. B. New 3D metal phosphonates with bright tunable luminescence for the reversible sensing of nitrobenzene / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2012. Vol. 14, 5761–5764.
- [50] Fu, R. B. Two new molecular zinc phosphonates with bright luminescence for sensing UV radiation / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 8937–8940.
- [51] Fu, R. B. New 2D zinc phosphonates with heptanuclear units, reversible dehydration–hydration and bright luminescence / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 5387–5393.
- [52] Fu, R. B. Syntheses, crystal structures, thermal stability, magnetism and luminescence of four new metal phosphonates / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 802–807.
- [53] Fu, R. B. Two New Zinc Phosphonates with Triazine-Based Phosphonic Acids / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // Cryst. Growth Des. 2015. Vol. –15. P. 5021–5027.
- [54] Gło'wka, M. L. Stacking of six-membered aromatic rings in crystals / M. L. Gło'wka, D. Martynowski, K. Kozłowska // J. Mol. Struct. 1999. Vol. 474. P. 81–89.
- [55] Evans, G. G. Conformational analysis of ring pucker / G. G. Evans, J. A. Boeyens // Acta Cryst. 1989. Vol. B45. P. 581.
- [56] Holmes, R. R. Five-Coordinated Structures / R. R. Holmes // Progress. Inorg. Chem. -1984. Vol. 32. P. 119.

- [57] Wu, H.–Y. Tailor-Made Zinc Uranyl Diphosphonates from Layered to Framework Structures / H.–Y. Wu, W.–T. Yang, Z.–M. Sun // Cryst. Growth Des. 2012. Vol. 12. P. 4669 –4675.
- [58] Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands / W.–N. Wang, Z.–G. Sun, Y.–Y. Zhu [et al.] // CrystEngComm. 2011. Vol. 13. P. 6099.
- [59] Fu, R. B. Syntheses, crystal structures, thermal stabilities, magnetism and luminescence of two 3D metal phosphonates / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2014. Vol. 13. P. 2331–2335.
- [60] Fu, R. B. New zinc diphosphonates with bright tunable luminescence and 12-member ring channels / R. B. Fu, S. M. Hu, X. T. Wu // CrystEngComm. 2011. Vol. 13. P. 6334–6336.
- [61] Unprecedented Trinuclear Ag(I) Complex with 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine as an Efficient Catalyst for the Aziridination of Olefins / D. A. Safin, A. Pialat, I. Korobkov, M. Murugesu // Chem. Eur. J. 2015. Vol. 21. P. 6144–6149. [62] A series of metal—organic frameworks containing diverse secondary building units derived from a flexible triazine-based tetracarboxylic ligand / J. Li, T. Sheng, Bai S. [et al.] // CrystEngComm. Vol. 16. P. 2188–2195.
- [63] Lanthanide coordination polymers assembled from triazine-based flexible polycarboxylate ligands and their luminescent properties / Y. H. Huang, Q. L. Zhu, T. L. Sheng [et al.] // CrystEngComm. 2013. Vol. 15. P. 3560–3567.
- [64] Redox-Responsive Photochromism and Fluorescence Modulation of Two 3D Metal–Organic Hybrids Derived from a Triamine-Based Polycarboxylate Ligand / Q. L. Zhu, T. L. Sheng, R. B. Fu [et al.] // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. P. 3358–3362.
- [65] Two luminescent enantiomorphic 3D metal—organic frameworks with 3D homochiral double helices / Q. L. Zhu, T. L. Sheng, R. B. Fu [et al.] // Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 9001–9003.

- [66] A series of goblet-like heterometallic pentanuclear [Ln(III)Cu(II)₄] clusters featuring ferromagnetic coupling and single-molecule magnet behavior / Q. L. Zhu, S. C. Xiang, T. L. Sheng [et al.] // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 10736–10738.
- [67] Bright blue emissions with temperature-dependent quantum yields from microporous metal—organic frameworks / Q. L. Zhu, C. J. Shen, C. H. Tan [et al.] // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 531–533.
- [68] Formation of Zn(II) and Cd(II) Coordination Polymers Assembled by Triazine-Based Polycarboxylate and *in-Situ-*Generated Pyridine-4-thiolate or Dipyridylsulfide Ligands: Observation of an Unusual Luminescence Thermochromism / Q. L. Zhu, T. L. Sheng, C. H. Tan [et al.] // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. P. 7618–7624.
- [69] Four new cobalt(II) coordination complexes: thermochromic switchable behavior in the process of dehydration and rehydration / C. J. Shen, T. L. Sheng, Q. L. Zhu [et al.] // CrystEngComm. 2012. Vol. 14. P. 3189–3198.
- [70] Syntheses, structural aspects, luminescence and magnetism of four coordination polymers based on a new flexible polycarboxylate / Q. L. Zhu, T. L. Sheng, R. B. Fu [et al.] // CrystEngComm. 2011. Vol. 13. P. 2096–2105.
- [71] Synthesis, structure and topological analysis of a novel 3D Cu coordination polymer from a flexible ligand of 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine hexaacetic acid and coligand ethylenediamine / X. Jiang, G. Yan, Y. B. Liao [et al.] // Inorg. Chem. Commun. 2011. Vol. 14. P. 1924–1927.
- [72] New Types of Layered and Pillared Layered Metal Carboxylate-Phosphonates Based on the 4,4'-Bipyridine Ligand / J.–L. Song, H.–H. Zhao, J.–G. Mao [et al.] // Chem. Mater. 2004. Vol. 16. P. 1884–1889.
- [73] Advances in Fluorescent Probes Based on the Small Molecules for Zn(II) / M. Liu, H. Tan, Z. Liu [et al.] // Chin. J. Org. Chem. 2013. Vol. 33. P. 1655.