

КОМПЛЕКСЫ Zn(II) С АНИОНАМИ ТЕТРАФТОРТЕРЕФТАЛЕВОЙ, ОКТАФТОРБИФЕНИЛ-4,4'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

© 2019 г. **С. В. Ларионов^{a,b}**, **М. И. Рахманова^a**, **Л. А. Глинская^{a,*}**, **Д. Ю. Наумов^{a,b}**, **А. С. Виноградов^c**, **В. М. Карпов^c**, **В. Е. Платонов^c**, **В. П. Фадеева^{b,c}**

^a *Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия*

*e-mail: glinsk@niic.nsc.ru

^b *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*

^c *Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

Поступило в Редакцию 5 июля 2018 г.

После доработки 5 июля 2018 г.

Принято к печати 16 июля 2018 г.

Получены комплексы цинка с 1,10-фенантролином и анионами тетрафтортерефталевой и октафторбифенил-4,4'-дикарбонической кислот $Zn(phen)_2L^1$ и $Zn(phen)_2L^2$ ($L^1H_2 = 1-HOOC_6F_4COOH-4$, $L^2H_2 = 4-HOOC_6F_4C_6F_4COOH-4'$). Данные ИК спектроскопии свидетельствуют о координации атомов кислорода групп COO^- анионов кислот и атомов азота молекул фенантролина. Комплексы обладают фотолуминесценцией в видимой области спектра. Методом РСА определена структура комплексной соли $[Zn(H_2O)_6][Zn(H_2O)_4(L^2)_2] \cdot H_2O$ с монодентатными лигандами – анионами кислоты L^2H_2 .

Ключевые слова: перфторкарбонические кислоты, комплексы цинка, фотолуминесценция, 1,10-фенантролин, координационные полимеры

DOI: 10.1134/S0044460X1902015X

Синтез, исследование строения и свойств координационных полимеров – важное направление современной координационной химии [1]. Эти соединения обладают разнообразными функциональными свойствами, в том числе люминесцентными [2]. Получение координационных полимеров основано на использовании различных органических лигандов, способных выполнять мостиковую функцию при координации с ионами металлов. К числу таких лигандов относятся анионы перфторароматических дикарбонических кислот. Атомы F в составе органических лигандов способствуют проявлению люминесценции как самих лигандов, так и координационных соединений. В ряде статей рассмотрены комплексы различных металлов с анионами тетрафтортерефталевой кислоты $1-HOOC_6F_4COOH-4$ (L^1H_2), значительное внимание уделено синтезу комплексов L^1H_2 с ионами Zn^{2+} [3–9]. Изучена сорбция водорода и азота этими соединениями [3, 8]. Соеди-

нение L^1H_2 , комплексы $Zn(II)$ $Zn(H_2O)_4(L^1)$, $Zn(H_2O)(L^1)$ и координационный полимер $[Zn(H_2O)_4(L^1) \cdot 4H_2O]_n$ проявляют фотолуминесценцию [9]. По данным рентгеноструктурного анализа, в координационном полимере лиганды-анионы являются бидентатно-мостиковыми, КЧ = 6.

Получены люминесцирующие координационные полимеры $Zn(II)$ с анионами 4,4'-бифенилдикарбонической кислоты [10]. Синтезированы люминесцирующие координационные соединения металлов на основе анионов октафторбифенил-4,4'-дикарбонической кислоты $4-HOOC_6F_4C_6F_4COOH-4'$ (L^2H_2): $Ln_2(H_2O)_4(L^2)_3 \cdot 3H_2O$ и $Ln_2(phen)_2(L^2)_3 \cdot 2H_2O$ ($phen = 1,10$ -фенантролин, $Ln = Tb(III), Eu(III)$) [11]. Получены комплексы $Zn(II)$ на основе анионов кислоты L^2H_2 и других лигандов, в том числе, 4,4'-бипиридина [12]. Методом РСА показано, что комплекс $(H_2bipy)[Zn_2(bipy)(L^2)_3]$ (КЧ = 4) – координационный полимер, имеющий бидентатно-мостиковые и монодентатные лиганды-анионы.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали эксперимента и уточнения структуры соединения **3**

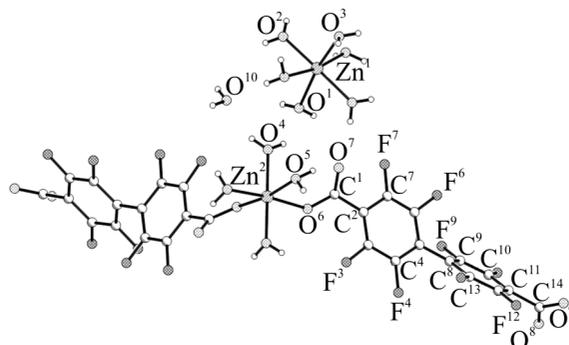
Параметр	Значение
Формула	$C_{28}H_{24}F_{16}O_{20}Zn_2$
Молекулярная масса	1115.21
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	11.6680(3)
<i>b</i> , Å	10.6286(4)
<i>c</i> , Å	29.5483(10)
<i>V</i> , Å ³	3664.4(2)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _{выч} , мг/см ³	2.021
μ , мм ⁻¹	1.477
Размеры кристалла, мм	0.29 × 0.22 × 0.17
Область сканирования θ , град	2.76–26.38
Число измеренных отражений	21404
Число независимых отражений	3701
<i>R</i> _{int}	0.0241
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3220
Число уточняемых параметров	347
GOOF по <i>F</i> ²	1.029
<i>R</i> -Фактор [$I > 2\sigma(I)$]	
<i>R</i> ₁	0.0228
<i>wR</i> ₂	0.0655
<i>R</i> -Фактор (по всем <i>I</i> _{hkl})	
<i>R</i> ₁	0.0279
<i>wR</i> ₂	0.0678
Остаточная электронная плотность (max/min) e/Å ³	0.413 / -0.396

Нами получены люминесцирующие комплексные соединения Zn(II) с анионами кислот L¹H₂, L²H₂ и молекулой фенантролина. Соединения Zn(phen)₂L¹ **1** и Zn(phen)₂L² **2** синтезированы при взаимодействии Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, кислот L¹H₂, L²H₂ и phen в этаноле. Кроме того, выращены монокристаллы и определена структура комплексной соли [Zn(H₂O)₆][Zn(H₂O)₄(L²)₂]·H₂O **3**.

В ИК спектре phen·H₂O имеется широкая интенсивная полоса $\nu(H_2O)$ при 3370 см⁻¹. Отсутствие в ИК спектрах комплексов **1** и **2** интенсивной полосы поглощения в области 3450–3200 см⁻¹ свидетельствует, что они не содержат воду. Это согласуется с данными

элементного анализа. Отнесение полос в ИК спектрах комплексов **1** и **2** проведено с учетом ИК спектров кислот L¹H₂, L²H₂, а также phen·H₂O. В спектре кислоты L¹H₂ при 1704 см⁻¹ наблюдается интенсивная полоса $\nu(C=O)$ групп COOH [13], а в спектре L²H₂ эта полоса смещена в высокочастотную область и регистрируется при 1721 см⁻¹ [11]. В ИК спектрах комплексов **1** и **2** интенсивная полоса при 1642 см⁻¹ и интенсивная расщепленная полоса при 1646 см⁻¹ обусловлены $\nu_{as}(COO)$ координированных групп COO⁻. Близкие по положению полосы обнаружены в ИК спектрах комплексов L¹H₂ и L²H₂ с лантанидами [13, 11]. Полосы в спектрах комплексов **1** и **2** при 1459 и 1463 см⁻¹ соответственно относятся к $\nu_s(COO)$. Полосы в спектрах при 1515 и 1518 см⁻¹ принадлежат колебаниям колец в молекулах phen. Эти полосы смещены по сравнению с положением полосы в спектре phen·H₂O (1504 см⁻¹), что указывает на координацию атомов N молекул phen к атомам Zn. На основе данных PCA вышеописанных комплексов Zn(II) с анионами кислот L¹H₂ и L²H₂ [9, 12] можно предположить, что комплексы **1** и **2** – координационные полимеры с бидентатно-мостиковыми лигандами-анионами, а фенантролин координирован как бидентатно-хелатный лиганд.

По данным PCA, соединение **3** – комплексная соль. Кристаллическая структура соли **3** построена из комплексных катионов [Zn(H₂O)₆]²⁺, комплексных анионов [Zn(H₂O)₄(L²)₂]²⁻ и молекул кристаллизационной воды (рис. 1, табл. 1). В катионе в октаэдрическую координационную сферу иона Zn²⁺ входят 6 атомов кислорода молекул воды. Расстояния Zn–O в катионе находятся в интервале 2.069(1)–2.154(1) Å. Координационный полиэдр O₆ атома цинка в анионе [Zn(H₂O)₄(L²)₂]²⁻ представляет собой слегка искаженный октаэдр, в

**Рис. 1.** Общий вид молекулы комплекса **3** в кристалле.

котором две молекулы воды занимают аксиальные положения с короткой связью Zn^2-O^4 2.040(1) Å. Четыре координационных места занимают 2 молекулы воды с более длинными связями Zn^2-O^5 2.171(1) Å и 2 атома кислорода двух депротонированных карбоксильных групп монодентатных лигандов-анионов, длины связей Zn^2-O^6 2.063(1) Å (табл. 2). Одна из двух депротонированных групп лигандов-анионов в координации не участвует, но оба атома кислорода этой группы O^8 и O^9 образуют широкую сеть Н-связей с атомами Н кристаллизационной воды и атомами О соседних комплексных катионов и анионов: $O^8 \cdots O^{10}$ 2.797(2), $O^9 \cdots O^{10}$ 2.729(2) и $O^8 \cdots O^2$ 2.747(4), $O^9 \cdots O^1$ 2.704(4), $O^9 \cdots O^5$ 2.845(3) Å. Атомы F лежат практически в плоскости бензольных колец, средние отклонения от их среднестатистических плоскостей 0.009(1) Å в каждом из колец. Двугранный угол между плоскостями двух перфторбензольных колец $56.1(1)^\circ$.

Взаимное расположение комплексных ионов представлено на рис. 2 в проекции на плоскость (100). Зигзагообразные цепи из комплексных анионов чередуются с комплексными катионами в направлении осей a и b , минимальное расстояние $Zn^1 \cdots Zn^2$ 5.154(2) Å. Все молекулы воды объединены разветвленной системой Н-связей, а также имеют контакты $O \cdots O$ (≤ 3.0 Å) с атомами О карбоксильных групп. Связанные друг с другом комплексные катионы и анионы образуют каркас, в полостях которого расположены молекулы кристаллизационной воды. Поэтому соединение **3** можно отнести к соединениям включения.

В спектрах возбуждения кислот H_2L^1 и H_2L^2 имеются по две полосы, $\lambda_{max} = 290, 340$ и $265, 300$ нм соответственно (рис. 3). Следовательно, возбуждение кислоты H_2L^2 с двумя тетрафторбензольными фрагментами происходит в области

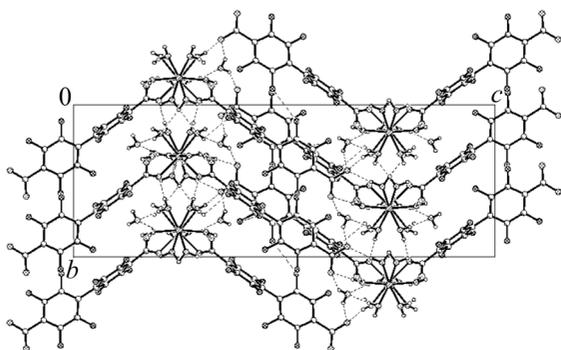


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соли **3** на плоскость (100). Штриховыми линиями показаны Н-связи и ближайшие межмолекулярные контакты.

Таблица 2. Основные длины связей и валентные углы в структуре соединения **3**^a

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Zn^1-O^3	2.069(1)×2	Zn^2-O^4	2.040(1)×2
Zn^1-O^2	2.096(1)×2	Zn^2-O^6	2.063(1)×2
Zn^1-O^1	2.154(1)×2	Zn^2-O^5	2.171(1)×2
C^1-O^7	1.240(2)	C^3-C^4	1.380(2)
C^1-O^6	1.271(2)	C^4-F^4	1.343(2)
C^1-C^2	1.514(2)	C^4-C^5	1.389(2)
C^2-C^3	1.391(2)	C^5-C^6	1.388(2)
C^2-C^7	1.390(2)	C^5-C^8	1.485(2)
C^3-F^3	1.345(2)	C^6-F^6	1.340(2)
O^8-C^{14}	1.241(2)	C^6-C^7	1.379(2)
O^9-C^{14}	1.267(2)	C^7-F^7	1.345(2)
C^9-C^{10}	1.382(2)	C^8-C^9	1.390(2)
$C^{10}-F^{10}$	1.342(2)	C^8-C^{13}	1.385(2)
$C^{10}-C^{11}$	1.390(2)	C^9-F^9	1.338(2)
$C^{11}-C^{12}$	1.389(2)	$C^{11}-C^{14}$	1.517(2)
$C^{12}-F^{12}$	1.346(2)	$C^{12}-C^{13}$	1.380(2)
$C^{13}-F^{13}$	1.341(2)		
Угол ^a	ω , град	Угол	ω , град
$O^3Zn^1O^{3\#1}$	86.34(7)	$O^4Zn^2O^6$	93.26(5)
$O^3Zn^1O^2$	98.66(5)	$O^4Zn^2O^{6\#1}$	88.51(5)
$O^{3\#1}Zn^1O^2$	87.62(5)	$O^{6\#1}Zn^2O^6$	92.06(6)
$O^2Zn^1O^{2\#1}$	171.42(7)	$O^4Zn^2O^{4\#1}$	177.44(8)
$O^3Zn^1O^1$	169.89(5)	$O^6Zn^2O^5$	171.57(5)
$O^{3\#1}Zn^1O^1$	92.93(5)	$O^{4\#1}Zn^2O^{5\#1}$	84.25(5)
$O^2Zn^1O^1$	91.38(5)	$O^4Zn^2O^{5\#1}$	93.84(5)
$O^{2\#1}Zn^1O^1$	82.52(5)	$O^{6\#1}Zn^2O^{5\#1}$	92.66(4)
$O^1Zn^1O^{1\#1}$	89.53(6)	$O^{5\#1}Zn^2O^5$	83.54(6)

^a Преобразование симметрии: #1, $-x, y, -z+1/2$.

более высокой энергии по сравнению с кислотой H_2L^1 . Спектры возбуждения соединений **1** и **2** различаются незначительно, в них имеется широкая полоса при $\lambda_{max} = 333$ и 338 нм соответственно. На основании этих данных

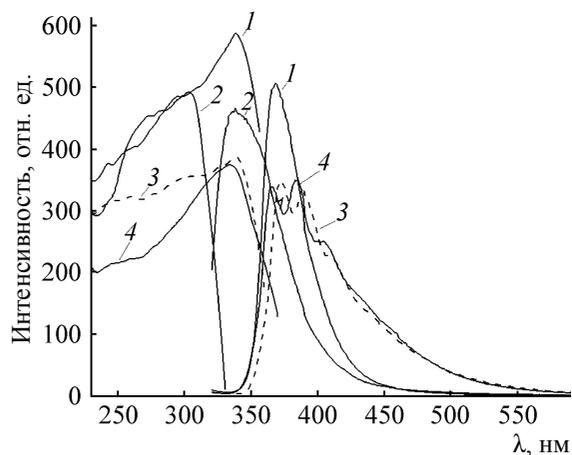


Рис. 3. Спектры возбуждения и люминесценции кислот L^1H_2 (1), L^2H_2 (2) и комплексов $Zn(phen)_2L^1$ (3), $Zn(phen)_2L^2$ (4) в твердой фазе при 300 К. $V = 600$ В, щель – 5 нм, $\lambda_{возб} = 310$ нм.

выбрана длина волны возбуждения при записи спектров фотолюминесценции ($\lambda_{max} = 310$ нм).

В спектрах фотолюминесценции кислот H_2L^1 и H_2L^2 наблюдается одна несколько асимметричная полоса в УФ области спектра ($\lambda_{max} = 368$ и 339 нм соответственно), обладающая довольно высокой интенсивностью (I) фотолюминесценции. Интенсивность фотолюминесценции H_2L^1 немного превышает I фотолюминесценции H_2L^2 . Сравнение положения λ_{max} в спектрах фотолюминесценции кислот H_2L^1 и H_2L^2 показало, что два тетрафторбензольных фрагмента в H_2L^2 вызвали значительный гипсохромный сдвиг полосы. В спектре фотолюминесценции комплекса **1** имеются три полосы, $\lambda_{max} = 372$, 390 и 410 нм. Для этих полос наблюдается небольшое bathochromное смещение по сравнению с полосой в спектре H_2L^1 . Для комплекса **1** интенсивность фотолюминесценции ниже, чем для H_2L^1 . В спектре комплекса **2** также наблюдаются три полосы, $\lambda_{max} = 365$, 385 и 405 нм. Для них регистрируется bathochromный сдвиг по сравнению с положением полосы в спектре фотолюминесценции кислоты H_2L^2 . Для комплекса **2** интенсивность фотолюминесценции ниже, чем для H_2L^2 . Комплексы **1** и **2** имеют близкие величины интенсивности фотолюминесценции.

Таким образом, вхождение ионов Zn^{2+} в состав органического лиганда приводит к уменьшению величины $\Delta(\text{HOMO-LUMO})$ – bathochromному сдвигу максимума излучения, и тушению интенсивности флуоресценции за счет появления дополнительных колебательных уровней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ квалификации ХЧ, $phen \cdot H_2O$ квалификации ЧДА, EtOH-ректификат, изопропиловый спирт и пентан квалификации ЧДА. Кислоты L^1H_2 и L^2H_2 синтезировали по методикам [14] и [11] соответственно.

Элементный анализ выполняли по методике [15]. ИК спектры снимали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 (ниже приведены частоты полос в области $1700-1450$ cm^{-1}). Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном масле. Спектры люминесценции в твердой фазе снимали на флуоресцентном спектрофотометре Cary Eclipse Varian при 300 К в одинаковых условиях для всех образцов.

Рентгеноструктурный анализ. Экспериментальный массив получен на автодифрактометре X8 APEX по стандартной методике при 150 К. Структура соли **3** расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXL-97 [16]. Основные кристаллографические характеристики для соли **3** приведены в табл. 1. Значения основных межатомных расстояний и валентных углов приведены в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 1852387).

$Zn(phen)_2L^1$ (1). К раствору 0.22 г (1.0 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в 2 мл EtOH добавляли раствор 0.24 г (1.0 ммоль) L^1H_2 в 2 мл EtOH. К полученному раствору приливали раствор 0.40 г (2.0 ммоль) $phen \cdot H_2O$ в 2 мл EtOH. Наблюдалось образование белого осадка, которые через 3 ч отфильтровывали, дважды промывали EtOH, затем пентаном и сушили на воздухе. Выход 0.55 г (85%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1642, 1515, 1459. Найдено, %: С 57.5; Н 2.6; F 12.1; N 8.0. $C_{32}H_{16}F_4N_4O_4Zn$. Вычислено, %: С 58.0; Н 2.4; F 11.5; N 8.5.

$Zn(phen)_2L^2$ (2) получали аналогично из 0.11 г (0.5 ммоль) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 0.19 г (0.5 ммоль) L^2H_2 и 0.20 г (1.0 ммоль) $phen \cdot H_2O$. Выход 0.39 г (91%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1646, 1518, 1463. Найдено, %: С 56.3; Н 1.9; F 19.2; N 6.8. $C_{38}H_{16}F_8N_4O_4Zn$. Вычислено, %: С 56.3; Н 2.0; F 18.8; N 6.9.

Монокристаллы соединений **1** и **2** вырастить не удалось.

[Zn(H₂O)₆][Zn(H₂O)₄(L²)₂]·H₂O (3). К раствору 0.1 г (0.26 ммоль) Zn(CH₃COO)₂·2H₂O в 3 мл EtOH добавляли раствор 0.057 г (0.26 ммоль) L²H₂ в 3 мл EtOH, затем полностью удаляли EtOH при стоянии раствора на воздухе. К остатку добавляли 5 мл EtOH, затем удаляли часть EtOH и добавляли 3 мл изопропилового спирта. Белый осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом, пентаном, сушили на воздухе, затем растворяли в воде. Раствор выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Через несколько суток выпал осадок, из которого отбирали монокристаллы, пригодные для РСА. По данным РФА, в осадке наряду с кристаллами соединения **3** содержалось небольшое количество полуаморфной фазы неизвестного состава.

Авторы выражают благодарность Л.И. Мячиной, Л.А. Шелудяковой, Н.И. Алферовой, И.В. Королькову (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за вклад в работу.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Программы совместных лабораторий Новосибирского государственного университета (Лаборатория молекулярной фотоники).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batten S.R., Neville S.M., Turner D.R.* Coordination Polymers. Design, Analysis and Application. Cambridge: RSC Publishing, 2009. 424 p.
2. *Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T.* // Chem. Soc. Rev. 2009. Vol. 38. P. 1330. doi 10.1039/b80235m
3. *Chun H., Dybtsev D.N., Kim H., Kim K.* // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 3521. doi 10.1002/chem.200401201
4. *Seidel C., Ahlers R., Rushewitz U.* // Cryst. Growth Design. 2011. Vol. 11. P. 5053. doi 10.1021/cg200974h
5. *Hulvey Z., Furman J.D., Turner S.A., Tang M., Cheetham A.K.* // Cryst. Growth Design. 2010. Vol. 10. P. 2041. doi 10.1021/cg100121n
6. *Hulvey Z., Melot B.C., Cheetham A.K.* // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 10. P. 4594. doi 10.1021/ic100164k
7. *Hulvey Z., Ayala E., Cheetham A.K.* // Z. anorg. allg. Chem. 2009. Vol. 635. N 12. P. 1773. doi 10.1002/zaac.200900312
8. *Hulvey Z., Sava D.A., Eckert J., Cheetham A.K.* // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50. N 2. P. 403. doi 10.1021/ic101153c
9. *Ларионов С.В., Мячина Л.И., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Куратьева Н.В., Усков Е.М., Карпов В.М., Платонов В.Е., Фадеева В.П.* // Коорд. хим. 2011. Т. 37. № 9. С. 651; *Larionov S.V., Myachina L.I., Klevtsova R.F., Glinskaya L.A., Kurat'eva N.V., Uskov E.M., Rakhmanova M.I., Karpov V.M., Platonov V.E., Fadeeva V.P.* // Russ. J. Coord. Chem. 2011. Vol. 37. N 9. P. 650. doi 10.1134/S1070328411090041
10. *Lan A., Li K., Wu H., Olson D.H., Emge T.J., Ki W., Hong M., Li J.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48. N 13. P. 2334. doi 10.1002/anie.200804853
11. *Ларионов С.В., Мячина Л.И., Шелудякова Л.А., Корольков И.В., Рахманова М.И., Плюснин П.Е., Виноградов А.С., Карпов В.М., Платонов В.Е., Фадеева В.П.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 1092; *Larionov S.V., Myachina L.I., Sheludyakova L.A., Korol'kov I.V., Rakhmanova M.I., Plyusnin P.E., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fadeeva V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 7. P. 1617. doi 10.1134/S1070363215070075
12. *Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fedin V.P.* // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. N 10. P. 3272. doi 10.1039/c7dt04566b
13. *Ларионов С.В., Мячина Л.И., Шелудякова Л.А., Корольков И.В., Антонова О.В., Карпов В.М., Платонов В.Е., Фадеева В.П.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 1014; *Larionov S.V., Myachina L.I., Sheludyakova L.A., Korol'kov I.V., Antonova O.V., Karpov V.M., Platonov V.E., Fadeeva V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 6. P. 1193. doi 10.1134/S107036321406022X
14. Синтезы фторорганических соединений / Под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Г. Якобсона. М.: Химия. 1973. С. 173.
15. *Ларионов С.В., Кириченко В.Н., Расторгуев А.А., Белый В.И., Шелудякова Л.А., Фадеева В.П., Карпов В.М., Платонов В.Е., Батраченко Н.И., Лисойван В.И.* // Коорд. хим. 1997. Т. 23. № 6. С. 465.
16. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218

Zn(II) Complexes with 1,10-Phenanthroline, Tetrafluoroterephthalic and Octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylic Acids Anions

S. V. Larionov^{a,b}, M. I. Rakhmanova^a, L. A. Glinskaya^{a, *}, D. Yu. Naumov^{a,b},
A. S. Vinogradov^c, V. M. Karpov^c, V. E. Platonov^c, and V. P. Fadeeva^{b,c}

^a A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrentieva 3, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: glinsk@niic.nsc.ru

^b Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia

^c N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of the Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

Received July 5, 2018; revised July 5, 2018; accepted July 16, 2018

Zinc complexes with 1,10-phenanthroline and tetrafluoroterephthalic and octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid anions $Zn(phen)_2L^1$ и $Zn(phen)_2L^2$ ($L^1H_2 = 1-HOOC-C_6F_4-COOH-4$, $L^2H_2 = 4-HOOC-C_6F_4-C_6F_4-COOH-4'$) were obtained. The IR spectroscopy data indicate the coordination of oxygen atoms of COO^- groups of acid anions and nitrogen atoms of phenanthroline molecules. The obtained complexes show photoluminescence in the visible spectral region. Structure of $[Zn(H_2O)_6][Zn(H_2O)_4(L^2)_2] \cdot H_2O$ complex salt with monodentate ligands was determined by single crystal X-ray diffraction method.

Keywords: perfluorocarboxylic acids, zinc complexes, photoluminescence, 1,10-phenanthroline, coordination polymers