

На правах рукописи

БАРСУКОВА Марина Олеговна

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор РАН, зам. директора по науке
Дыбцев Данил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Сидоров Алексей Анатольевич
ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Фокин Сергей Викторович
ФГБУН Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится «30» мая 2018 года в 10-00час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «5» апреля 2018г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Металл-органические координационные полимеры или metal-organic framework (МОКП, MOF) – это класс координационных соединений с 1-, 2-, 3-мерной периодической структурой, состоящей из металлических ионов или кластеров, связанных органическими линкерами. Высокая пористость, большая площадь внутренней поверхности и возможность её химической функционализации делают эти соединения перспективными материалами для гетерогенного катализа, создания сенсоров, хранения газов и разделения веществ. Особое место занимает использование пористых координационных полимеров для селективной сорбции углекислого газа из промышленных выбросов или природного газа.

Использование гетероциклических лигандов для синтеза МОКП позволяет создавать пористые материалы, которые содержат гетероатомы N, O, S на внутренней поверхности каналов координационного полимера. В научной литературе было показано, что гетероатомы являются эффективными сорбционными центрами за счет более высокой энергии невалентных взаимодействий между молекулами газа - «гостя» и каркаса - «хозяина». Кроме того, гетероатомы могут дополнительно координировать центральный атом, тем самым повышая жесткость каркаса и стабильность структуры, либо привести к получению новой структуры, недоступной без использования такого лиганда.

Степень разработанности темы. Синтез и исследование свойств МОКП является так называемой «горячей точкой» современной химии. Данной тематике посвящено множество оригинальных статей и обзоров в самых высоко цитируемых научных журналах. Число статей по данной тематике растет с каждым годом. Нередко объектами публикаций являются МОКП на основе гетероциклических лигандов, а основное внимание в статье уделено обсуждению влияния гетероатомов в лигандах на функциональные свойства получаемых материалов. Постоянно растущий объем публикаций свидетельствует о том, что у данного направления имеется высокий научный потенциал, как в получении новых результатов, так и в обобщении уже опубликованных экспериментальных данных и обобщении основных закономерностей. Кроме того существует лишь несколько примеров работ, посвященных синтезу МОКП на основе катионов скандия и гетероциклических лигандов. Этот класс соединений показывает себя как перспективные объекты исследования и обладает редким для большинства МОКП свойством гидrolитической стабильности.

Целью данной работы является синтез и определение кристаллической структуры новых МОКП на основе гетероциклических лигандов, разработка методик синтеза стабильных координационных полимеров и изучение сорбционных и люминесцентных свойств полученных координационных полимеров.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- синтез и определение структуры новых МОКП на основе гибких имидазолильных лигандов, изучение их сорбционных и люминесцентных свойств;
- синтез и определение структуры новых МОКП на основе 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты, 2,5-пирозиндикарбоновой кислоты и 2,5-фурандикарбоновой кислоты. Изучение сорбционных и люминесцентных свойств полученных соединений;
- определение термической и гидролитической стабильности МОКП с катионами Sc(III), изучение их сорбционных свойств.

Научная новизна. Экспериментально показано, что изоструктурные координационные полимеры $[\text{Mn}_3(\text{Hpdca})_2(\text{pdca})_2]$ и $[\text{Mg}_3(\text{Hpdca})_2(\text{pdca})_2]$ (**H₂pdca** – 2,4-пиридиндикарбоновая кислота) являются перманентно пористыми и обладают различным по характеру изотерм сорбционным поведением по отношению к CO₂. Различие в форме изотерм связано со спецификой взаимодействия молекул гостей и с каркасом и самоорганизацией гостевых молекул в каркасе «хозяина».

Получен ряд люминесцирующих МОКП на основе цинка, кадмия и гибких имидазолильных лигандов различной длины. Показано, что для МОКП на основе терефталатного и имидазолильного линкера спектры люминесценции содержат две компоненты, соответствующие внутренней люминесценции каждого из лигандов, причем соотношение этих компонент зависит от длины алкильного мостика в лиганде. При использовании 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты получены интенсивно люминесцирующие пористые МОКП, демонстрирующие высокие квантовые выходы.

Получен и структурно охарактеризован ряд координационных полимеров на основе скандия(III) и карбоксилатных лигандов. Показана, что структура и стабильность получаемых соединений зависит от доли воды в смеси растворителей и температуры проведения синтеза. Для соединения $[\text{Sc}(\text{Hprzc})(\text{przc})]$ показана возможность сорбции паров воды и селективной сорбции оксидов углерода(IV) и азота(I) по сравнению с азотом, метаном и водородом.

В рамках проведенных исследований получено 22 новых координационных полимера, определена их кристаллическая структура, стабильность в различных условиях, изучена активация, сорбционные и люминесцентные свойства.

Практическая значимость.

- Разработка методик синтеза, установление строения координационных полимеров и соединений включения на их основе является вкладом в фундаментальные знания в области неорганической и супрамолекулярной химии;

- Металл-органические координационные полимеры на основе цинка(II) и кадмия(II) проявляют люминесцентные свойства с высокими значениями квантовых выходов;
- Высокие значения факторов селективности для некоторых пористых координационных полимеров, полученных в работе, позволяют рассматривать их в качестве перспективных сорбентов для разделения газовых смесей и селективной сорбции паров;
- Высокая гидролитическая и термическая стабильность координационных полимеров на основе Sc(III) делает их перспективными сорбентами для использования в условиях высокой влажности и повышенной температуры.

Методология и методы диссертационного исследования. Синтез координационных полимеров проводился в растворе при нагревании или в сольвотермальных условиях в запаянных ампулах или сосудах с завинчивающейся крышкой. В результате синтеза были получены кристаллические образцы, которые изучались разнообразными физико-химическими методами: рентгеноструктурного анализа монокристаллов (**РСА**) для установления кристаллического строения полученных соединений; рентгенофазового анализа (**РФА**) для установления фазовой чистоты полученных соединений; термического анализа (**ТГА**) для установления термической стабильности и количества гостевых молекул в кристаллах; элементного анализа (**СНН**) для подтверждения чистоты образцов и установления эмпирической формулы полученных соединений. Гидролитическая стабильность (**ГС**) получаемых МОКП определялась выдерживанием образцов полученных соединений в водной среде при различных значениях pH (от 0 до 14). Вывод о сохранении структуры координационного полимера был сделан на основании данных РФА. Для активации пористых координационных полимеров использовалась замена гостевых молекул на метанол или ацетон с последующим нагреванием под вакуумом. Вывод о стабильности координационного полимера при активации осуществлялся на основании данных РФА, ИК-спектров (**ИК**) и химического анализа. Анализ площади внутренней поверхности и объема (сорбционные свойства, **СС**) перманентно пористых координационных полимеров проводился на сорбтометре с волюмометрическим методом определения адсорбированного газа. Площадь внутренней поверхности пористых соединений рассчитана по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (**БЭТ**). Расчет факторов селективности (**SF**) проводился тремя способами: по отношению объемов адсорбированного газа при одинаковом давлении, по отношению констант Генри (**K_H**), по теории идеального адсорбционного растворения (**IAST**). Квантово-химические расчеты для пористых каркасов проводились по теории функционала плотности (**DFT**). Исследование магнитных свойств (**МС**) соединений проводили методом ЭПР и по изменению эффективного магнитного момента при понижении

температуры. Для характеристики соединений были записаны люминесцентные спектры и рассчитаны квантовые выходы (ЛК).

На защиту выносятся следующие положения:

- Методики синтеза, строение и характеристика различными физико-химическими методами новых МОКП на основе гетероциклических лигандов.
- Результаты по данным фотолюминесцентных свойств соединений на основе цинка и кадмия.
- Результаты по данным сорбционных экспериментов микропористых координационных полимеров по отношению к углекислому газу, азоту, метану, закиси азота и водороду.
- Определение термической и гидролитической стабильности микропористых координационных полимеров на основе Sc(III).

Личный вклад автора. Постановка задач, планирование экспериментов проводились совместно с научным руководителем. Синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, интерпретация их ИК-спектров, спектров люминесценции, термограмм, дифрактограмм, пробоподготовка для элементного анализа и сорбционных экспериментов выполнены диссертантом. Определение, решение и уточнение кристаллических структур полученных соединений выполнены самостоятельно либо совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоенко. Проведение и обработка данных сорбционных экспериментов выполнено совместно с к.х.н. К.А. Коваленко. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Степень достоверности и апробация работы. Результаты диссертационной работы опубликованы в рецензируемых журналах, доложены на конференциях различного уровня и признаны достоверными. Данные полученные независимыми методами согласуются между собой, а также с литературными данными, опубликованными для похожих систем.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 8 конференциях: Japan – Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Сендай, Япония, 2015); III Школа – конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM – 2015 (Бердск, Россия, 2015); Конкурс – конференция молодых ученых, посвященная чл.-к. АН, профессору Георгию Борисовичу Бокию (Новосибирск, Россия, 2015); International Workshop on Porous Coordination Compounds IWPCS 2016 (Алтай, Россия, 2016 г); Конкурс – конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Евгения Владимировича Соболева (Новосибирск, Россия, 2016); IV Школа – конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM – 2017 (Новосибирск, Россия, 2017); The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry ACCC6 (Мельбурн, Австралия, 2017); The 2nd

European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, EuroMOF 2017 (Делфт, Нидерланды, 2017).

Публикации. Результаты работы опубликованы в отечественных (2 статьи) и международных (3 статьи) рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science, и в тезисах восьми докладов.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Объектами исследования диссертации являются металл-органические координационные полимеры. Работа включает в себя синтез, определение их кристаллического строения и свойств различными физико-химическими методами. Результаты, полученные в ходе работы, соответствуют области исследования специальности «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 114 рисунков, 10 схем и 7 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения полученных результатов (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (174 наименования).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), в рамках проектов РФФИ (17-53-16015, 17-43-543116, 16-33-00520), РФФИ (14-23-00013), Гранта Правительства Российской Федерации (Мегагрант 14.Z50.31.0006). Исследование было поддержано стипендией Президента РФ (2018-2020) и стипендией Правительства Новосибирской области (2017).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной тематики, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор по имеющимся в литературе данным о синтезе, структуре и особенностях свойств скандий-органических координационных полимеров (СОКП).

В начале главы показаны первые примеры синтеза координационных полимеров на основе коротких алифатических лигандов. Далее показано и описано разнообразие структурных мотивов и свойств СОКП на основе ароматических лигандов, в том числе гетероциклических. Приведено множество примеров использования таких соединений в качестве катализаторов в реакциях органического синтеза, где металлочелюстные центры Sc(III) высту-

пают в роли кислоты Льюиса. Показана перспективность пористых СОКП в качестве селективных сорбентов для хранения и улавливания промышленно важных газов (CO_2 , CH_4 , N_2 , O_2 , H_2) и паров (иод, толуол, циклогексан, этанол, различные углеводороды). Показана возможность использования СОКП в качестве ион-проводящих материалов.

На основании анализа литературных данных делается вывод об актуальности темы настоящего диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание методик синтеза новых МОКП, а также приводится описание применяемых методов исследования и используемого в работе оборудования. В работе были получены и охарактеризованы координационные полимеры на основе имидазол-, фуран-, пиридин- и пиазин-содержащих лигандов (схема 1). Для определения структуры полученных соединений использовались автоматические дифрактометры «Agilent Xcalibur», «Bruker Apex Duo» (ИНХ СО РАН) и «Atlas S2» (Университет Ноттингема, Великобритания). Для характеристики получаемых кристаллических порошков использовались «Shimadzu XRD 7000S» для рентгенофазового анализа, ИК Фурье спектрометр «VERTEX 80» для получения ИК-спектров, термоанализатор «NETZSCH TG 209 F1» для записи ТГ кривых, анализатор «Vario Micro Cube» для проведения С, Н, N анализа, сорбтометр «Autosorb iQ» для проведения сорбционных исследований, фотолуминесцентный спектрометр «Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3» для получения люминесцентных спектров, КР-спектрометр «SPEX triple spectrometer» для записи спектров комбинационного рассеяния (ИНХ СО РАН), SQUID-магнетометр «MPMSXL» для магнитных измерений, спектрометр «Bruker Elexsys E580» для записи ЭПР спектров (МТЦ СО РАН). В таблице 1 приведены формулы полученных соединений и методы их характеристики.

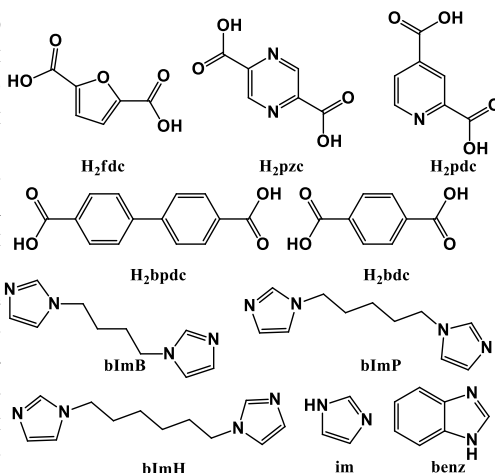


Схема 1. Строение лигандов, используемых в синтезе, и их обозначения

Третья глава описывает полученные результаты и их обсуждение.

Полученные в работе соединения и методы их характеристики

№ п/п	Формула	Методы характеристики
1	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
2	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, ГС
3	$[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, ГС
4	$[\text{Sc}_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzc})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ГС
5	$[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ГС, СС
6	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Mg}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{fdc})_4]$	РСА, РФА, СНН, ТГА
7	$[\text{Mn}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2] \cdot 4,8\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС, МС, DFT
8	$[\text{Mg}_3(\text{Hpdc})_2(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС, МС, DFT
9	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpdc})(\text{im})_2]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
10	$((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_4[\text{Cd}_6(\text{DMF})(\text{bpdc})_8] \cdot 10\text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
11	$[\text{Cu}(\text{bImB})\text{Cl}_2]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
12	$[\text{Cu}(\text{bImB})\text{Cl}_2]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА
13	$[\text{Cd}(\text{bImP})(\text{bdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
14	$[\text{Zn}(\text{bImP})(\text{bdc})] \cdot 0,6\text{DMF} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
15	$[\text{Cd}(\text{bImH})(\text{bdc})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
16	$[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{bdc})]$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС
17	$[\text{Cd}(\text{bImB})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС
18	$[\text{Zn}(\text{bImB})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС
19	$[\text{Co}(\text{bImB})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС
20	$[\text{Cd}(\text{DMF})(\text{bImH})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС
21	$[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС
22	$[\text{Co}(\text{bImH})(\text{sdc})] \cdot \text{DMF}$	РСА, РФА, ИК, СНН, ТГА, ЛС, СС

3.1. Синтез координационных полимеров на основе одного типа лиганда

Синтез и свойства МОКП на основе скандия

При взаимодействии гексагидрата хлорида скандия и 2,5-фурандикарбоновой кислоты (**H₂fdc**) в сольвогермальных условиях были получены три новых координационных полимера $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_2] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2)_2[\text{Sc}(\text{fdc})_2(\text{HCOO})]$ (**2**), $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$ (**3**). Соединение **1** было получено из смеси растворителей ацетонитрил, ДМФА, вода при 80°C. По данным РСА катионы Sc(III), находящиеся в искаженном октаэдрическом окружении, связываются между собой с помощью мостиковых фурандикарбоксилат-анионов, образуя слою топологии **sql** параллельные плоскости *bc* (рис. 1). Эти слою связаны водородными связями между карбоксильными группами лиганда с координированными молекулами воды из соседних слоев и образуют супрамолекуляр-

ный каркас, в структуре которого имеются одномерные поры размером 6×7 Å. Рассчитанный объем доступный для растворителя составляет 41 % и заполнен гостевыми молекулами ацетонитрила и катионами диметиламмония, которые образуются в процессе синтеза при гидролизе ДМФА. Длины водородных связей $O \dots O$ равны 2,6246(1) и 2,6518(2) Å. Это и все последующие полученные в работе соединения были охарактеризованы физико-химическими методами, чтобы подтвердить фазовую и химическую чистоту продукта и установить гостевой состав.

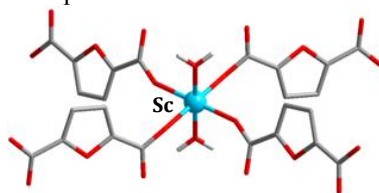


Рис. 1. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении 1

Соединение $((CH_3)_2NH)_2[Sc(fdc)_2(HCOO)]$ (2) получено из смеси ДМФА и воды при $120^\circ C$. Согласно PCA катионы Sc(III), находящиеся в искаженном октаэдрическом окружении, связываются между собой с помощью двух мостиковых фурандикарбоксилат-анионов, образуя цепочки (рис. 2). Плоскости ароматических колец лигандов в цепочках параллельны и находятся в π - π стекинг-взаимодействии. Расстояние между циклами составляет 3,3692(1) Å. Цепочки связываются друг с другом с помощью мостиковых формиат-анионов, образуя заряженные слои. Межслоевое пространство заполнено катионами диметиламмония, которые связаны водородными связями с карбоксильными группами лигандов из слоев. Длины водородных связей $O \dots N$ равны 2,7345(1) и 2,7679(1) Å. Катионы диметиламмония и формиат-анионы образуются в процессе синтеза при гидролизе ДМФА.

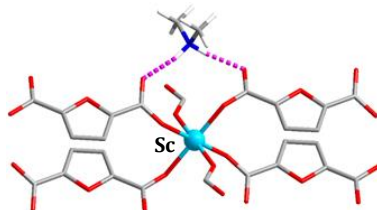


Рис. 2. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении 2

Соединение $[Sc_2(H_2O)_2(fdc)_3]$ (3) было получено в гидротермальных условиях при $120^\circ C$. В структуре имеются два кристаллографически независимых катиона скандия, которые попарно связываются с помощью мостиковых карбоксильных групп и лигандов, образуя слои (рис. 3). Слои связываются друг с другом водородными связями между координированными молекулами воды и карбоксильными группами лигандов. Длины водородных связей $O \dots O$ равны 2,6630(1) и 2,6239(0) Å. Плоскости ароматических колец лигандов параллельны и находятся в π - π стекинг-взаимодействии. Расстояние между циклами лигандов равно 3,3469(1) Å.

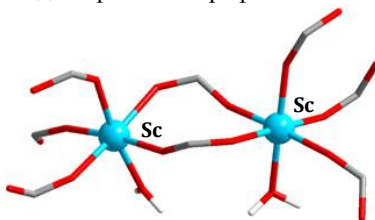


Рис. 3. Координационное окружение катионов Sc(III) в соединении 3

Термическая стабильность полученных соединений была изучена с помощью термогравиметрического анализа (рис. 4). Исходя из данных ТГА

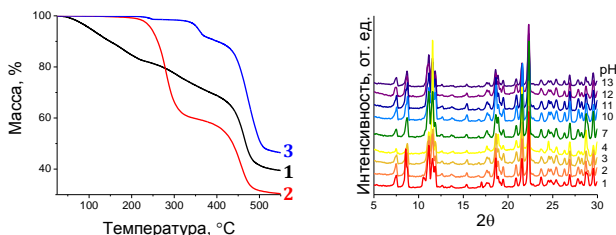


Рис. 4. ТГ кривые для соединений **1**, **2** и **3** (слева). Кривые рентгеновской дифракции на порошках для соединения **3** после выдерживания в водных растворах заданного pH в течение 2 недель (справа)

соединение **1** начинает разложение до 100°C и демонстрирует постепенную потерю массы при нагревании до 240°C вследствие удаления слабо связанных гостевых молекул ацетонитрила. Термогравиметрическая кривая для соединения **2**, которое не содержит в своем составе гостевых молекул растворителя, показывает, что термическое разложение соединения начинается при температуре 250°C . Соединение **3** демонстрирует высокую термическую стабильность, разложение каркаса происходит при температуре выше 320°C при удалении координированных молекул воды. Для этих соединений также была изучена гидролитическая стабильность. Было показано, что соединения **1** и **2** нестабильны в воде. Соединение **3** исключительно стабильно в широком диапазоне pH от 1 до 13 и сохраняет структуру в кислой и щелочной среде, по крайней мере, в течение 2 недель (рис. 4).

Соединения $[\text{Sc}_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pzc})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) и $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})]\cdot \text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) получали при взаимодействии гексагидрата хлорида скандия с дигидратом 2,5-пирозиндикарбоновой кислоты

($\text{H}_2\text{pzc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в сольвотермальных условиях в различных смесях растворителей. Катион Sc(III) в структуре соединения **4** находится в координационном окружении, состоящем из трех хелатно присоединенных остатков кислоты и координированных молекул воды и ДМФА (рис. 5). С помощью мостиковых лигандов pzc^{2-} катионы Sc(III) соединяются друг с другом в слоистую структуру с топологией пчелиных сот. Координированные молекулы растворителя обращены внутрь пор слоя. В свою очередь слои связываются друг с другом водородными взаимодействиями между координированными молекулами воды и карбоксильными группами лигандов, образуя супрамолекулярный каркас. Длины водородных связей O...O равны $2,7385(1)$ и $2,6959(1)$ Å.

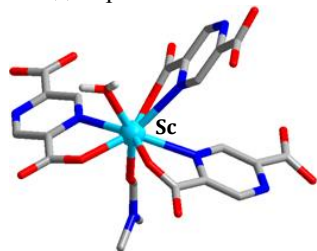


Рис. 5. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении **4**

По данным PCA катионы Sc(III) в соединении $[\text{Sc}(\text{Hprzc})(\text{pzc})]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**5**) находится в координационном окружении, состоящем из четырех хелатно присоединенных остатков кислоты, и имеет координационное число 8. С помощью мостиковых лигандов pzc^{2-} катионы Sc(III) соединяются друг с другом в трехмерную структуру с топологией алмаза (рис. 6). В структуре имеются очень узкие поры размером 3×3 Å. Рассчитанный объем доступный для растворителя составляет 41 % и заполнен гостевыми молекулами воды и ДМФА. Мы изучили гидролитическую стабильность полученного соединения. Было показано, что соединение стабильно в широком диапазоне pH от 1,5 до 12 и сохраняет свою структуру, по крайней мере, в течение недели. Соединение было активировано путем вымачивания в ацетоне с последующим вакуумированием при нагревании с образованием пористого активированного соединения $[\text{Sc}(\text{Hprzc})(\text{pzc})]$ (**5a**), для которого были проведены эксперименты по сорбции углекислого газа, азота, оксида азота(I), водорода, метана и паров воды. Нами было показано, что активированный каркас **5a** может обратимо сорбировать пары воды, сохраняя структуру. Для углекислого газа и оксида азота (I) изотерма имеет схожую ступенчатую форму. Площадь внутренней поверхности, рассчитанная по методу БЭТ из десорбционной кривой для углекислого газа при 195K, составляет $590 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом обнаружено, что метан, азот и водород не сорбируются каркасом. Такая избирательность может быть связана с полярностью связей молекул оксидов углерода и азота и очень узким размером пор.

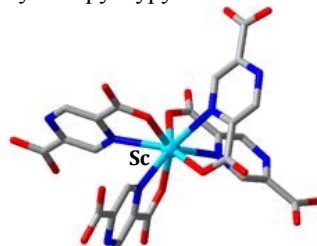


Рис. 6. Координационное окружение катиона Sc(III) в соединении **5**

Таким образом, активированное соединение **5a** может быть использовано для селективной сорбции газов. Факторы селективности для смесей газов CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 , рассчитанные тремя способами: как отношение объемов сорбированных газов при одном давлении, как отношение констант Генри (K_H) и из расчетов по теории идеального адсорбционного растворения, представлены в таблице 2. Рассчитанные константы селективности имеют высокие значения, сравнимые с рекордными для МОКП, что позволяет рассматривать полученное соединений в качестве перспективного сорбента для эффективного улавливания диоксида углерода из газовых смесей.

Факторы селективности разделения бинарных газовых смесей соединения $[\text{Sc}(\text{H}pzc)(pzc)]$ (5a)

	CO_2/N_2			CO_2/CH_4		
	Отношение объемов ^a	Отношение K_H	IAST ^b	Отношение объемов ^a	Отношение K_H	IAST ^b
273K	188	404	403	84,5	114	116
298K	23,8	35,6	35,6	19,0	25,9	25,9

^a при давлении 750 торр

^b при соотношении газов в смеси 1:1, общее давление 1 бар

Синтез координационного полимера на основе магния(II) и 2,5-фурандикарбоновой кислоты

При взаимодействии гексагидрата нитрата магния и 2,5-фурандикарбоновой кислоты в смеси растворителей ДМФА и метанола в сольвотермальных условиях было получено соединение состава $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Mg}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{fdc})_4]$ (**6**). По данным РСА в структуре имеются катионы магния двух типов, находящиеся в искаженном октаэдрическом окружении. Каждый катион Mg(2) связывается с двумя катионами Mg(1) с помощью мостиковых карбоксилатных групп и мостиковых атомов O карбоксилатных групп лиганда и образуется трехъядерный вторичный строительный блок, представляющий собой восьмисвязный узел (рис. 7). Эти узлы связываются с помощью мостиковых лигандов в трехмерный заряженный каркас. В порах каркаса имеются гостевые катионы диметиламония, которые связаны водородными связями с карбоксильными группами лигандов в каркасе. Катионы диметиламония образуются в процессе синтеза при термическом разложении ДМФА. В структуре не остается свободного объема, доступного для растворителя.

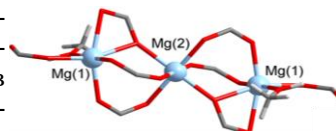


Рис. 8. Координационное окружение катионов Mg(II) в соединении **6**

Синтез и свойства координационных полимеров на основе 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты

Желтые призматические кристаллы соединения $[\text{Mn}_3(\text{H}pdc)_2(\text{pdc})_2] \cdot 4,8\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) были получены при нагревании смеси тетрагидрата хлорида марганца и 2,4-пиридиндикарбоновой кислоты (**H₂pdc**) в присутствии триэтиламина в ДМФА. В структуре имеются катионы марганца двух типов, находящиеся в искаженном октаэдрическом окружении. Каждый катион Mn(2) связывается с двумя катионами Mn(1) с помощью мостиковых карбоксилатных групп лиганда и образует трехъядер-

ный вторичный строительный блок, представляющий собой шестисвязный узел (рис. 8). Эти узлы связываются с помощью мостиковых лигандов в трехмерный каркас с примитивной кубической топологией. В структуре каркаса имеются извилистая двухмерная система каналов размером $6 \times 3 \text{ \AA}$. Рассчитанный объем доступный для растворителя составляет 49% и заполнен разупорядоченными гостевыми молекулами. Бесцветный кристаллический осадок соединения изоструктурного соединения с магнием $[\text{Mg}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**8**) был получен в аналогичных условиях, используя нитрат магния в качестве источника ионов металла. Изоструктурность полученных соединений была доказана с помощью метода рентгеновской дифракции на порошках (РФА).

Так как соединение с **7** имело необычную для комплексов Mn(II) желтую окраску, для определения заряда центрального атома было проведено исследование магнитной восприимчивости соединения в зависимости от температуры, которое показало, что величина эффективного магнитного момента соответствуют катиону марганца с зарядом +2. Снижение величины эффективного магнитного момента при понижении температуры, по-видимому, связано с наличием взаимодействий антиферромагнитного характера между катионами марганца в трехъядерном вторичном строительном блоке.

Несмотря на структурную схожесть соединений **7** и **8**, они имеют различную электронную конфигурацию металллических центров, придающую этим соединениям различные свойства, что может быть продемонстрировано с помощью люминесцентных спектров (рис. 9). Спектр испускания соединения с марганцем содержит один широкий пик с максимумом на 580 нм, который может быть отнесен к переносу заряда на катионах металла либо к переносу энергии с металла на лиганд. Спектр испускания соединения с магнием содержит одну полосу переноса энергии с максимумом на 420 нм, которая отвечает внутрелигандному переносу заряда $\pi^*-\pi$.

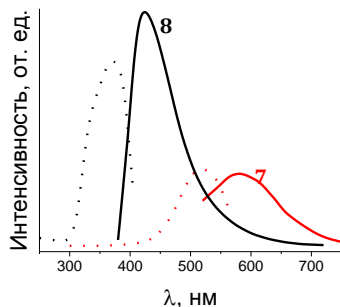


Рис. 9. Спектры люминесценции для соединений **7** ($\lambda_{\text{ex}} = 505 \text{ нм}$) и **8** ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ нм}$)
Спектры возбуждения показаны пунктирными линиями, спектры испускания – сплошными

Для определения текстурных характеристик и перманентной пористости соединений была исследована сорбция углекислого газа при 195К. В случае соединения $[\text{Mg}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ (**8a**) изотерма демонстрирует обычную для микропористых каркасов форму с небольшим гистерезисом между кривыми сорбции и десорбции (рис. 10).

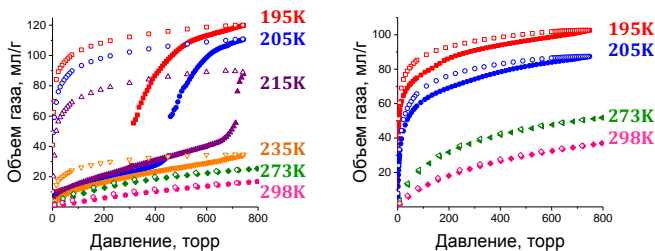


Рис. 10. Изотермы сорбции углекислого газа при различных температурах для соединений **7a** (слева) и **8a** (справа). Изотермы сорбции показаны окрашенными фигурами, изотермы десорбции – полыми

Для соединения $[\text{Mn}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ (**7a**) изотермы имеют ступенчатый характер с петлей гистерезиса между кривыми сорбции десорбции, что является нехарактерным для микропористых соединений. Размер петли гистерезиса сравним с рекордными значениями для сорбции МОКП. При этом полное удаление сорбированного газа из пор каркаса происходит при очень низком давлении, что доказывает наличие сильных внутренних взаимодействий между молекулами адсорбированного газа и каркасом - «хозяином». Присутствие петли гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции может означать наличие фазового перехода («эффекта дыхания» пористого каркаса). Нами была изучена сорбция углекислого газа с помощью *in situ* рентгеновской дифракции на порошках в атмосфере углекислого газа при температуре 195K при разном давлении углекислого газа. Отсутствие каких-либо изменений в кривых рентгеновской дифракции говорит об отсутствии фазового перехода в каркасе при сорбции углекислого газа. Для того чтобы понять в деталях механизм сорбционного процесса обоих каркасов были выполнены расчеты по методу теории функционала плотности. Теоретические расчеты показали, что в соединении **8a** первые 4 молекулы адсорбированного газа образуют цепочечную суперструктуру (рис.11).

Суперструктура молекул CO_2 в соединении **7a**, имеет другой механизм формирования. Первые две молекулы газа занимают независимые позиции в каналах, а последующие молекулы газа начинают формировать цепочку,

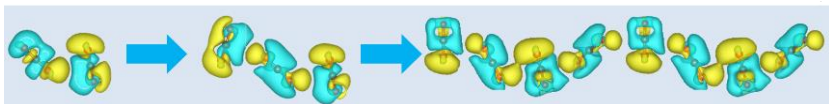


Рис. 11. Схема поэтапного построения цепочки гостевых молекул CO_2 согласно расчетам по теории функционала плотности

схожую по форме с цепочкой в соединении с магнием. Эта уникальная цепочечная суперструктура молекул CO_2 стабилизируется с помощью взаимодействиями между гостями. Образование цепочечной суперструктуры в соединении с магнием приводит к существенному выигрышу в энергии, при этом энергия взаимодействия каркас - «гость» постепенно уменьшается

при заполнении каркаса молекулами гостя. В то же время, выигрыш в энергии для соединения с марганцем приходится на конкретную адсорбированную молекулу газа. Это согласуется с наблюдаемым резким ростом величины сорбированного газа на изотерме сорбции для соединения **7a**.

Для расчета факторов селективности соединений **7a** и **8a** по отношению к углекислому газу в бинарных смесях были измерены изотермы сорбции метана и азота при 273К и 298К. Коэффициенты селективности, рассчитанные тремя способами, представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Факторы селективности разделения бинарных газовых смесей для соединений 7a и 8a

№ п/п		CO ₂ /N ₂			CO ₂ /CH ₄		
		Отношение объемов ^a	Отношение K _H	IAST ^b	Отношение объемов ^a	Отношение K _H	IAST ^b
7a	273К	3,9	4,6	2,8	4,1	7,6	2,8
	298К	17,7	18,9	4,5	5,4	7,4	2,5
8a	273К	9,8	49,8	23,5	3,1	8,0	8,7
	298К	10,6	30,5	19,0	3,6	7,2	9,0

^a при давлении 750 торр

^b при соотношении газов в смеси 1:1, общее давление 1бар

3.2 Синтез пористых координационных полимеров на основе двух типов лигандов

Структурообразующая роль гетероциклических соединений в синтезе МОКП на основе кадмия(II)

Для синтеза координационных полимеров [Cd(H₂O)(bpdc)(im)₂] (**9**) и [(CH₃)₂NH₂]₄[Cd₆(DMF)(bpdc)₈]·10DMF (**10**) в качестве источника ионов кадмия использовали тетрагидрат нитрата кадмия(II), который вводили во взаимодействие с 4,4'-бифенилдикарбоновой кислотой (**H₂bpdc**) в присутствии либо имидазола (**im**, синтез **9**), либо бензимидазола (**benz**, синтез **10**) при нагревании в смеси ДМФА и метанола. По данным PCA соединение **9** обладает цепочечной структурой с плотной упаковкой и отсутствием каких-либо пустот (рис. 11). В свою очередь соединение **10** представляет собой трехмерный дважды взаимопроросший каркас. В структуре соединения **10** присутствуют каналы размером 4×6 Å, заполненные гостевыми молекулами ДМФА и катионами диметиламмония, образующимися при гидролизе ДМФА в условиях сольвотермального синтеза. Интересно отметить, что металлический центр в соединении **9** представлен индивидуальным катионом Cd²⁺, в то время как в случае соединения **10** в структуре присутствуют трехядерные вторичные строительные блоки. Таким образом, варьируя гетероциклический агент в реакции (**im**, либо **benz**) при сохранении осталь-

ных реакционных условий (стехиометрического соотношения $\text{Cd}^{2+}:\text{H}_2\text{bpdс}$, растворителя и температуры реакции) мы выделили координационные полимеры, обладающие совершенно разными структурными типами. Использование *im* в синтезе приводит к его координации к катиону кадмия(II) и формированию цепочек в **9**. В тоже время *benz*, использованный для синтеза **10**, не содержится в структуре продукта, и играет роль темплата при построении трехмерной структуры. Таким образом, имидазол и его производные играют важную структурообразующую роль в системе нитрат кадмия(II) – 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота.

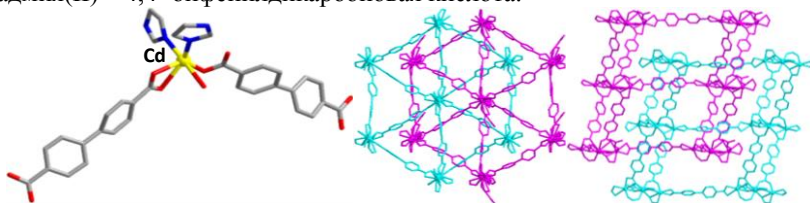


Рис. 11. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **9** (слева).
Схема взаимопрорастания координационного полимера **10**.
Независимые подрешётки показаны разными оттенками (справа)

Влияние соотношения реагентов на структуру МОКП на основе Cu(II)

Для синтеза координационных полимеров $[\text{Cu}(\text{bImB})\text{Cl}_2]$ (**11**) и $[\text{Cu}(\text{bImB})_2\text{Cl}_2]$ (**12**), где **bImB** = 1,4-бис(имидазол-1-ил)бутан, использовался дигидрат хлорида меди(II), который вводили во взаимодействие с различными количествами органического мостикового лиганда **bImB** при нагревании в смеси ДМФА и метанола. В зависимости от мольного соотношения исходных реагентов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{bImB}$ 1:1 или 1:3 были получены монокристаллы двух координационных полимеров **11** и **12**, соответственно. По данным РСА соединение **11** обладает цепочечным строением, а структура соединения **12** имеет слоистую структуру (рис. 12). Размерность получаемого координационного полимера зависит от стехиометрии реагентов, при изменении мольного соотношения реагентов в сторону увеличения количества органического лиганда вместо цепочечного формируется двухмерный координационный полимер. Таким образом, установлено влияние соотношения реагентов в реакционной смеси на размерность координационного соединения.

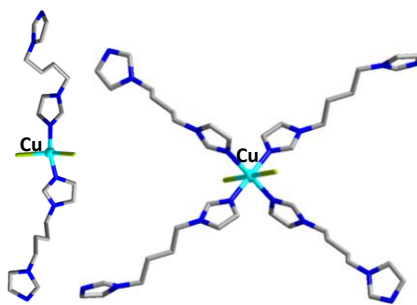


Рис. 12. Координационное окружение катионов Cu(II) в соединении **11** (слева). Координационное окружение катионов Cu(II) в соединении **12** (справа)

Синтез и свойства МОКП на основе цинка(II), кадмия(II), кобальта(II) и гибких (бис)имидазолильных мостиковых лигандов

Монокристаллы координационных полимеров $[\text{Cd}(\text{bImP})(\text{bdc})]\cdot\text{DMF}$ (**13**), $[\text{Zn}(\text{bImP})(\text{bdc})]\cdot 0,6\text{DMF}\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$ (**14**), $[\text{Cd}(\text{bImH})(\text{bdc})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**15**), $[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{bdc})]$ (**16**) получены нагреванием растворов, содержащих эквимолярные количества нитратов цинка или кадмия и терефталевой кислоты (H_2bdc) и небольшого избытка (10%) 1,5-бис(имидазол-1-ил)пропана (bImP) или 1,6-бис(имидазол-1-ил)гексана (bImH).

Данные PCA показывают, что соединения **13** и **14** с более коротким лигандом bImP, являются изоструктурными и построены на основе моноядерных узлов, связанных четырьмя лигандами (рис. 13). Соединение **16** им изоретикулярно. Все три соединения **13**, **14**, **16** имеют топологию алмаза, которая является наиболее встречающейся среди всех топологий, возможных для четырехсвязных узлов. Степень взаимопроростания алмазной топологии в изоретикулярной серии соединений **13**, **14** и **16** коррелирует с длинным алкильным мостика в имидазолильном лиганде, и равна три для каркаса с bImP и пять для структур с bImH. Достаточно неожиданным является то, что соединение **15** построено на основе совершенно непохожей восьмисвязной топологии **itc**, в которой имеется двухъядерный вторичный строительный блок (рис. 14).

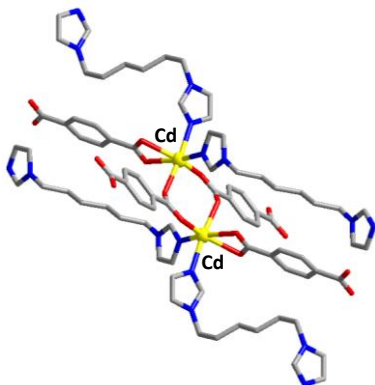


Рис. 14. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **15**

Для серии соединений **13–16** мы изучили люминесцентные свойства (рис. 15). На всех спектрах испускания имеются две компоненты, которые могут быть отнесены к испусканию терефталатного и имидазолильного лигандов, соответственно. Положение максимума люминесценции для терефталатного лиганда схоже для всех четырех соединений и находится в диапазоне 420–430 нм. Положения максимума люминесценции для имидазолильных лигандов напрямую зависит от длины алкильного мостика. Для соединений с более коротким лигандом bImP в структуре **13** и **14**, максимум находится около 545 нм, а для соединений **15** и **16** с более длинным

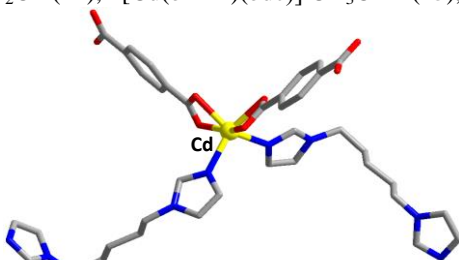


Рис. 13. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **13**

построено на основе совершенно непохожей восьмисвязной топологии **itc**, в которой имеется двухъядерный вторичный строительный блок (рис. 14).

Для серии соединений **13–16** мы изучили люминесцентные свойства (рис. 15). На всех спектрах испускания имеются две компоненты, которые могут быть отнесены к испусканию терефталатного и имидазолильного лигандов, соответственно. Положение максимума люминесценции для терефталатного лиганда схоже для всех четырех соединений и находится в диапазоне 420–430 нм. Положения максимума люминесценции для имидазолильных лигандов напрямую зависит от длины алкильного мостика. Для соединений с более коротким лигандом bImP в структуре **13** и **14**, максимум находится около 545 нм, а для соединений **15** и **16** с более длинным

лигандом bImH максимум приходится примерно на 485 нм. Интересно, что длина алкильной цепи сильно влияет на относительную интенсивность люминесценции и на соотношение между компонентами терефталатного и имидазолильного лигандов. Стоит также отметить, что особенная топология каркаса **15** не оказывает влияния на форму и интенсивность люминесценции.

Другая серия изоретикулярных каркасов $[\text{Cd}(\text{bImB})(\text{sdc})]\cdot\text{DMF}$ (**17**), $[\text{Zn}(\text{bImB})(\text{sdc})]\cdot\text{DMF}$ (**18**), $[\text{Co}(\text{bImB})(\text{sdc})]\cdot\text{DMF}$ (**19**), $[\text{Cd}(\text{DMF})(\text{bImH})(\text{sdc})]\cdot\text{DMF}$ (**20**), $[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sdc})]\cdot\text{DMF}$ (**21**) и $[\text{Co}(\text{bImH})(\text{sdc})]\cdot\text{DMF}$ (**22**) была получена при взаимодействии нитратов соответствующих металлов, 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты (**H₂sdc**) и одного из гибких (бис)имидазолильных лигандов, bImB и bImH, в сольво-термальных условиях в смеси растворителей ДМФА и метанола.

Катион металла во всех соединениях координирован четырьмя мостиковыми лигандами и играет роль четырехсвязного тетраэдрического узла, похожего на строительный блок в соединениях **13**, **14** и **16**. Катионы металла связываются через мостиковые лиганды, образуя трехмерный каркас с топологией алмаза (рис. 16). Каркасы являются 6 (для каркасов с bImB) или 8 (для каркасов с bImH) раз взаимопроросшими. В структуре соединений имеются небольшие каналы размером $3\times 4 \text{ \AA}$, заполненные молекулами растворителя. Активированные соединения демонстрируют изотермы I типа, доказывающие микропористую структуру соединений. Между кривыми сорбции и десорбции имеется незначительный гистерезис, по видимому, связанный с узким диаметром пор в соединениях.

Для двух соединений **18** и **21** была дополнительно изучена сорбция паров I_2 . Цинксодержащее соединение **18** демонстрирует наибольшую площадь поверхности из серии изоретикулярных аналогов. Мы решили исследовать влияние длины алкильного мостика в гибком лиганде и степень взаимопроростания соединений **18** и **21** на адсорбцию иода этими каркасами. Наличие адсорбированного иода в образцах определяли визуально по изменению окраски с бледно-желтой на темно-коричневую и с помощью метода

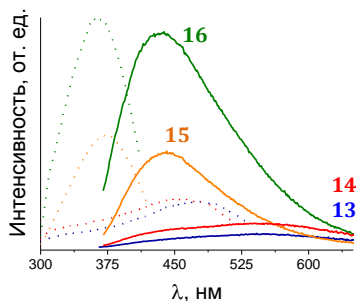


Рис. 15 Спектры испускания (сплошные линии) и возбуждения (пунктирные линии) для соединений **13** ($\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ нм}$), **14** ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ нм}$), **15** ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ нм}$) и **16** ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ нм}$)

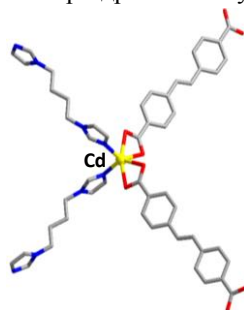


Рис. 16. Координационное окружение катионов Cd(II) в соединении **17**

КР-спектроскопии (рис. 17). Исходя из КР-спектров, оба соединения демонстрируют сильное взаимодействие между молекулами адсорбированного иода и каркасом хозяина, так как линии колебаний связи в молекуле диоида сильно сдвинуты в красную область по сравнению с колебаниями в твердом I_2 (180 см^{-1}). Количество сорбированного иода определяли гравиметрически. Максимальное количество сорбированного вещества

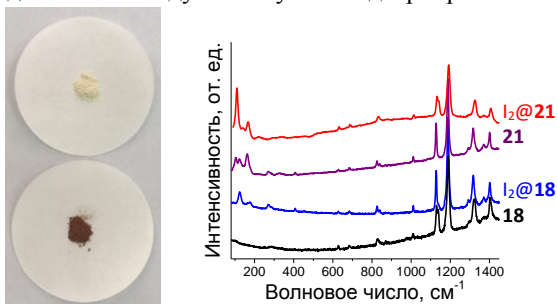


Рис. 17. Изменение цвета соединения активированного **21** после трех дней в атмосфере паров иода (слева). КР-спектры пустых активированных соединений **18** и **21** и образцов с сорбированным иодом (справа)

составило 0,6 (30 % по массе) и 0,32 (15 % по массе) молекул I_2 на формульную единицу для соединения **18** и **21**, соответственно. Несмотря на то, что полученные значения значительно ниже, чем рекордные значения, полученные для МОКП материалов, соединения **18** и **21** демонстрируют исключительно сильное связывание и медленную кинетику десорбции молекул диоида в каркасах. Полное удаление сорбированного иода может быть достигнуто только вымачиванием образцов в метаноле в течение двух недель или продолжительным нагреванием при температуре около 100°C . По данным термогравиметрического анализа, даже после трех недель выдерживания образцов I_2 @**18** и I_2 @**21** на воздухе при комнатной температуре соединение **18** сохраняет 69 % абсорбированного иода внутри каркаса, в то время как соединение **21** теряет только 12,5 % абсорбированного иода. Учитывая практически нулевую адсорбцию азота, соединения могут быть использованы для селективного улавливания иода из атмосферного воздуха и хранения в сорбированном состоянии в течение длительного времени. Наблюдаемый период хранения паров внутри каркасов почти в три раза превосходит период полураспада I-131 (8 суток). Это свойство может быть использовано для развития эффективных способов удаления радиоактивных загрязняющих агентов путем их улавливания с помощью пористых МОКП и безопасное хранение внутри каркаса до полного распада.

Для серии соединений **17**, **18**, **20**, **21** была изучена зависимость люминесцентных свойств от длины лиганда, степени взаимопрорастания и катиона, входящего в структуру. Форма спектра испускания во всех случаях очень схожа со спектром испускания свободного лиганда с несколькими максимумами, доказывая, что люминесцентные свойства соединений имеют преимущественно лиганд-центрированную природу. Интенсивность люминесценции соединений зависит от катиона металла и длины алкильного мостика имидазолильного лиганда, входящих в структуру соединения.

В частности соединение цинка **18** имеет большее значения квантового выхода по сравнению с изоструктурным кадмиевым (**17**) (табл. 4). Увеличение длины имидазольного лиганда ведет к снижению значения квантового выхода независимо от катиона металла. Соединения демонстрируют высокие значения QY, достигающего 82% для соединения **18**, что сравнимо с рекордными значениями для люминесцирующих МОКП. Формирование структуры координационного полимера с цинком и более коротким лигандом увеличивает значение квантового выхода люминесценции свободной 4,4'-стильбендикарбоновой кислоты почти в два раза.

Т а б л и ц а 4

Квантовые выходы свежесинтезированных соединений, активированных образцов и свободной стильбендикарбоновой кислоты

Соединение	Свежесинтезированный образец, QY, %	Активированный образец, QY, %
17	57	36
18	82	71
20	53	44
21	40	22
H₂sdc	46	–

В заключении диссертационной работы кратко подведены итоги исследования, указано возможное дальнейшее направление развития исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза, получены и охарактеризованы физико-химическими методами 22 новых металл-органических координационных полимера (МОКП) с использованием гетероциклических лигандов на основе фурана, имидазола, пиразина, пиридина. Кристаллическое строение всех соединений определено методами монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции. Для ряда соединений была доказана их перманентная пористость, изучены сорбционные свойства по отношению к различным газам и летучим веществам, а также исследованы люминесцентные свойства.

2. Рассчитаны факторы селективности (SF) для бинарных газовых смесей CO₂/N₂ и CO₂/CH₄ по различным моделям для соединений [Sc(Hpzc)(pzc)], [Mn₃(Hpdc)₂(pdc)₂], [Mg₃(Hpdc)₂(pdc)₂]. Показано, что [Sc(Hpzc)(pzc)] обладает высокой селективностью к сорбции CO₂ в смеси CO₂/N₂ (SF > 400 при 273K), что является одним из наиболее высоких значений, известных в литературе для МОКП.

3. Обнаружено существенное различие в сорбционных свойствах изоструктурных соединений $[\text{Mn}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ и $[\text{Mg}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ по отношению к CO_2 . Каркас на основе Mn(II) показал ступенчатую форму изотерм сорбции и близкую к рекордной по размеру петлю гистерезиса между кривыми сорбции и десорбции. С помощью комплекса физико-химических и теоретических методов показано, что для соединения $[\text{Mn}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ при 195К значительный вклад в сорбцию молекул CO_2 вносят взаимодействия «гость» - каркас, а для $[\text{Mg}_3(\text{Hrpd})_2(\text{pdc})_2]$ доминирующее влияние оказывают взаимодействия «гость» - «гость».

4. Для скандий(III)-органических каркасов продемонстрирована высокая термическая и гидролитическая устойчивость. По данным ТГА соединение $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{fdc})_3]$ претерпевает необратимый термолит при температурах выше 300°C . По данным РФА соединение $[\text{Sc}(\text{Hrpd})(\text{pzc})]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сохраняет структуру в водных растворах в широком диапазоне pH от 1,5 до 12 в течение недели. Показано, что гидролитическая устойчивость скандий(III)-органических координационных полимеров связана с их условиями синтеза и строением.

5. Для серии смешанно-лигандных металл-органических координационных полимеров $[\text{M}(\text{L})(\text{xdc})]$ (L – гибкий бис-имидазолильный лиганд, xdc – терефталат или стильбендикарбоксилат) показано предпочтительное образование алмазоподобных взаимопроросших структур, где степень взаимопрорастания определяется длиной гибкого лиганда L. Показано что микропористое соединение $[\text{Zn}(\text{bImH})(\text{sd})]$ может сорбировать до 15 % (по массе) I_2 и удерживать в течение трех недель при комнатной температуре до 87,5 % от сорбированного.

6. Для соединений $[\text{M}(\text{L})(\text{xdc})]$ с $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ обнаружено, что спектры люминесценции имеют лиганд-центрированную природу, причем соотношения интенсивностей компонент спектра зависит от длины алкильного мостика лиганда L. Обнаружена люминесценция для систем $[\text{M}(\text{bImB})(\text{sd})]$ и $[\text{M}(\text{bImH})(\text{sd})]$ с высоким значением квантового выхода до $\text{QY} = 82\%$, что связано с повышением структурной жесткости стерического окружения стильбендикарбоксилатного аниона при образовании взаимопроросших структур.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Barsukova M., Goncharova T., Samsonenko D., Dybtsev D., Potapov A. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of new zinc(II) and cadmium(II) metal-organic frameworks based on flexible bis(imidazol-1-yl)alkane ligands // Crystals – 2016. – V. 6. N 10. – 132.

2. Барсукова М.О., Самсоненко Д.Г., Гончарова Т.В., Потапов А.С., Сапченко С.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Координационные полимеры с контролируемой размерностью на основе CuII и бисимидазолильного мостикового лиганда // Изв. АН. Сер. Хим. – 2016. – Т. 12. – С. 2914-2919.

3. Барсукова М.О., Самсоненко Д.Г., Сапченко С.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Структурообразующая роль гетероциклических соединений в синтезе металл-органических координационных полимеров на основе кадмия(II) // Изв. АН. Сер. Хим. – 2017. – Т. 8. – С. 1472-1477.

4. Barsukova M.O., Samsonenko D.G., Sapianik A.A., Sapchenko S.A., Fedin V.P. Influence of synthetic conditions on the formation of thermally and hydrolytically stable Sc-based metal-organic frameworks // Polyhedron – 2018. V. 144. – P. 219-224.

5. Barsukova M.O., Sapchenko S.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Potapov A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Exploring the multifunctionality in metal-organic frameworks materials: how do the stilbenedicarboxylate and imidazolyl ligands tune the characteristics of coordination polymers? // New J. Chem – DOI:10.1039/C8NJ00494C (09 Mar 2018)

6. Barsukova M., Sapchenko S., Fedin V. An unexpected sorption behavior in microporous metal-organic frameworks // Материалы 6th Asian conference on coordination chemistry, Мельбурн, Австралия, 2017. С. 215.

7. Barsukova M., Sapchenko S., Fedin V. Synthesis, structure and sorption behavior of coordination polymers based on Sc(III) carboxylates // Материалы 2nd European conference on metal organic frameworks and porous polymers, Делфт, Нидерланды, 2017. PS1-084.

Благодарности. В заключение автор выражает искреннюю признательность и благодарность всем своим соавторам, коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН за помощь в подготовке статей и в повседневной работе. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору РАН Дыбцеву Данилу Николаевичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов полученных металл-органических координационных полимеров. К.х.н. А. Богомякову (МТЦ СО РАН, Новосибирск) за проведение магнитных исследований. Д.ф.-м.н. М.В. Федину и к.ф.-м.н. А.М. Шевелевой (МТЦ СО РАН, Новосибирск) за проведение ЭПР. Проф. Р. В. Белослудову (Университет Тохоку) за проведение квантово-химических расчетов. Проф. А.С. Потапову (ТПУ, Томск) за предоставленные лиганды.

БАРСУКОВА МАРИНА ОЛЕГОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 28.03.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 82
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090