

На правах рукописи



БУРЛАК Павел Владимирович

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
1,3-БИС(2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЛ)ПРОПАНА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск 2022

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

Научный руководитель:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Коваленко Константин Александрович

Официальные оппоненты:

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

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Фокин Сергей Викторович
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук, г. Москва

Защита состоится «01» марта 2022 г. в 10.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «22» декабря 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Металл–органические координационные полимеры (МОКП) — активно развивающийся и исследуемый класс соединений в направлениях химического синтеза, материаловедения и других смежных областях. Использование большого количества неорганических строительных блоков, помноженное на бесконечное количество органических линкеров, вместе с возможностями направлять синтез по необходимому маршруту, позволяют получать МОКП, созданные специально под решаемую задачу, с разнообразными свойствами. Функциональные материалы, построенные на основе металл–органических координационных полимеров могут обладать высокой каталитической активностью, высокой сорбционной ёмкостью и селективностью, оптическими, сенсорными, магнитными и другими свойствами. Большое количество публикаций, лишь увеличивающееся из года в год, подтверждает всё возрастающий интерес к химии металл–органических координационных полимеров. Ведутся работы как в направлении синтеза новых координационных полимеров, так и в изучении функциональных свойств ранее полученных, предпринимаются попытки промышленного внедрения МОКП в технологически важных областях. Таким образом, высокие площади поверхности, доступность исходных реагентов для синтеза, а также достаточная термическая и гидролитическая стабильность МОКП делают их перспективными материалами для разработки передовых функциональных материалов.

На данный момент, подавляющее большинство МОКП построено на основе структурно жестких ароматических карбоксилатных и N-донорных лигандов, позволяющих прогнозировать ход синтеза и структуры получаемых продуктов. Перспективными, но изученными в меньшей степени, являются лиганды, в структуру которых входят алифатические мостики, дающие лиганду конформационную гибкость, которая впоследствии может передаваться и МОКП. Такая подвижность дает совершенно иное свойство полученным материалам на их основе — «конформационная гибкость». Гибкость приводит к вариативности и получению уникальных структур, которые могут быть перспективными в направлениях сорбции и разделения газов и жидкостей, хранения субстратов, изучения фотофизических и других свойств.

Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза МОКП, содержащими два типа лигандов одновременно: структурно жёсткие ароматические карбоксилаты и N-донорные лиганды с алифатическими мостиковыми группами, определение их строения, возможности структурных трансформаций и исследование функциональных свойств полученных МОКП.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на известность такого ряда органических N-донорных лигандов, как α,ω -бис(2-метилимидазолил)алканы, где присутствует алифатический мостик из

метиленовых групп $-(\text{CH}_2)_x-$, на начало данной работы было получено ограниченное число примеров МОКП на их основе. Наиболее хорошо изученными являются МОКП, содержащие такие лиганды с $x = 4, 5, 6$. Более короткие лиганды с $x = 2, 3$ изучены в меньшей степени, и число известных МОКП на основе таких лигандов на начало данной работы насчитывало лишь пару десятков примеров.

1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропан (bmirp) благодаря своему строению и составу является хорошим кандидатом для получения новых МОКП. Длина 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (расстояние между донорными атомами азота) способна изменяться в широких пределах от $\sim 5.5 \text{ \AA}$ до почти 9 \AA . Наличие метильных групп в имидазольном кольце может способствовать формированию более открытых структур с более высокой пористостью и площадью поверхности, как это ранее было продемонстрировано на примере имидазолатных цинковых каркасов: с имидазолом образуется ультрамикropористый ZIF-4, тогда как при использовании 2-метилимидазола образуется более пористый ZIF-8. Кроме того, наличие различных «боковых» групп в лигандах может способствовать уменьшению степени взаимопрорастания каркасов в образующихся соединениях. При наличии в лигандах функциональных групп, например, нитро-группы или заместителей галогенов можно ожидать специфических взаимодействий с этими группами молекул-адсорбатов, что будет оказывать влияние на проявляемые адсорбционные и (или) люминесцентные свойства.

Целью данной работы являлся синтез, исследование строения и свойств новых металл–органических координационных полимеров на основе двух типов лигандов: структурно жестких ароматических дикарбоксилатов и гибкого 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропана.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

- 1) Разработка методов синтеза новых металл–органических координационных полимеров на основе 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропана, получение монокристаллов соединений и установление их строения с помощью рентгеноструктурного анализа.
- 2) Идентификация и исследования физико-химических свойств полученных МОКП современными методами, включая рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию, термический анализ, исследование фотофизических свойств и др. методы. При выявлении динамических структурных изменений установление причин и факторов, вызывающих данные структурные изменения.
- 3) Подробное исследование адсорбционных свойств полученных пористых МОКП по отношению к различным газам (N_2 , CO_2 , углеводороды), а также к парам (бензол, циклогексан): получение изотерм адсорбции при нескольких температурах, определение емкости сорбентов, расчет теплот адсорбции, выявление селективности по отношению к смесям газов и паров, расчёт факторов селективности адсорбции с использованием различных подходов, проведение динамических адсорбционных

экспериментов для выявления потенциала полученных МОКП для реальных процессов разделения.

Научная новизна. Синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 20 новых металл–органических координационных полимеров, содержащих конформационно подвижный лиганд с алифатическим мостиком (1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропан) и установлена кристаллическая структура методом РСА монокристаллов для 13 из них. Выявлены связи между условиями синтеза новых соединений и их строением.

Показано, что увеличение нуклеарности неорганического строительного блока в целом приводит к большей структурной жёсткости и permanently пористым МОКП с высокой площадью удельной поверхности. МОКП на основе моноядерных Zn(II) и Cd(II) склонны к структурным трансформациям при замене или удалении гостевых молекул.

Установлено, что моноядерные соединения Cd(II) на основе нитро- и бромтерефталатных лигандов являются высоко лабильными и претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с сохранением монокристаллов. Установлены структуры и модели структур некоторых полиморфных модификаций, образующихся при замене растворителя.

На основе Cu(II) получены permanently пористые МОКП $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-X)_3(bmip)]_n \cdot nG$ ($X = Br, NO_2$; $G = DMF, H_2O$), построенные из двух типов неорганических строительных блоков: четырёхядерных и биядерных. Изучены газадсорбционные свойства данных МОКП. Показано, в том числе с помощью квантово-химических расчетов, что высокая энергия адсорбции этилена и ацетилен обусловлена особенностями строения данных МОКП. В экспериментах по динамическому разделению газовых смесей продемонстрирована высокая эффективность очистки метана от C_2 -углеводородов.

Теоретическая и практическая значимость. Синтез новых МОКП, на основе двух типов лигандов: структурно гибкого 1,3-бис(2метил-имидазолил)пропана и структурно жестких карбоксилатных лигандов, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты по условиям синтеза могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, осуществляющих исследования в направлении синтеза и изучения реакционной способности координационных соединений.

С помощью рентгеноструктурного анализа изучены взаимные превращения различных полиморфных модификаций $[Cd(bdc-X)(bmip)] \cdot G$ при замене и удалении гостевых молекул. Исследования подобного рода сравнительно редки в литературе. Показано, что за высокую структурную лабильность МОКП отвечает конформационно гибкий лиганд *bmip* и моноядерные кадмиевые узлы, для которых сравнительно легко возможны как изменение валентных углов (за счёт искажения координационного полиэдра), так и перекоординации лигандов, находящихся близко друг к другу в

кристаллической структуре. Движущей силой структурных трансформаций являются тенденция к формированию более плотных структур, природа гостевых молекул и их способность образовывать нековалентные взаимодействия с каркасами.

Изучена адсорбция промышленно важных газов: метана, C₂-углеводородов (ацетилен, этилен, этан), а также паров бензола и циклогексана соединениями [Cd(bdc-X)(b mip)] и [Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-X)₅(b mip)₂] (X = Br, NO₂). Изотермы адсорбции C₂-углеводородов на соединениях кадмия согласуются с подвижной природой каркаса. Количество адсорбированного бензола из газовой фазы составляет 2.25 ммоль/г против 0.025 ммоль/г для циклогексана (на соединении [Cd(bdc-Br)(b mip)]). Соединения на основе меди(II) являются перманентно пористыми с высокими значениями площади поверхности (425 и 500 м²/г для X = Br и NO₂ соответственно). Эксперименты по динамическому разделению газовых смесей в потоке с использованием [Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-NO₂)₅(b mip)₂] в качестве неподвижной фазы подтвердили высокую производительность, которая для разделения смесей C₂H₂/CH₄, C₂H₄/CH₄, C₂H₆/CH₄ достигает значений 22, 21 и 17 ммоль/г соответственно, что является одними из лучших значений для МОКП.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работа выполнена в области синтеза координационных полимеров. Большая часть работы состояла в разработке и оптимизации методик синтеза новых металл-органических координационных полимеров, выращивание их монокристаллов, для исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА), проводившегося в том числе и использованием синхротронного излучения. Ряд соединений получали при замене растворителя в полученных кристаллах. Для характеристики и доказательства чистоты данных соединений в работе проводились рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N) анализ, атомно-эмиссионный (ИСП-АЭС) анализ для определения содержания количества металлов в каркасе, термогравиметрический анализ (ТГА), исследования методом ИК-спектроскопии. Для изучения функциональных свойств проводили измерения люминесцентных свойств, изучение адсорбции паров и газов, а также разделение смеси газов в потоке.

На защиту выносятся:

- синтез и установление строения 20 новых металл-органических координационных полимеров на основе двух типов лигандов: структурно жестких дикарбоксилатов и гибкого 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропана;
- результаты исследования структурных превращений и дыхания каркасов на основе Cd(II) при замене гостевых молекул методами рентгеноструктурного анализа и адсорбции газов и паров;
- результаты исследования фотофизических свойств полученных комплексов Zn(II) и Cd(II) в твёрдом состоянии.
- результаты изучения адсорбционных свойств пористых МОКП на основе Cd(II), Cu(II);

- результаты исследований по прямому разделению бинарных и тройной смеси C₂-углеводородов и метана в потоке с использованием в качестве неподвижной фазы МОКП [Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-NO₂)₂(bmip)₂].

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все описанные синтезы и оптимизация их методик, рентгенофазовый анализ, интерпретация результатов элементного анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, исследования фотофизических свойств. Адсорбционные измерения и их интерпретация проводилась самостоятельно. Динамически сорбционные измерения проводились самостоятельно. Определение моделей и кристаллических структур полученных МОКП выполнено к.х.н. Д.Г. Самсоненко. Квантово-химические расчёты проведены к.х.н. А.С. Низовцевым. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации докладывались авторами на 2 конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», Москва, 10-27 Ноября 2020; XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev-2021», St. Petersburg, 6–10 September, 2021. 1 доклад отмечен дипломом призера.

Публикации. Результаты работы представлены в 2 статьях в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликованы тезисы 2 докладов на международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Работа соответствует п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 85 рисунков и 14 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения и списка литературы. Библиография — 136 ссылок.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проектов РФФИ № 19-73-20087 (руководитель В. П. Федин) и РФФИ № 20-33-90207 (руководитель К.А. Коваленко).

Основное содержание работы

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цели исследования, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава работы представляет собой обзор литературы, посвященный гибким металл–органическим координационным полимерам, а также функциональным свойствам МОКП. В первой части описаны механизмы гибкости в металл–органических координационных полимерах; во второй раскрыта тема селективной адсорбции на МОКП; в третьей части показаны примеры люминесцентных свойств материалов на основе МОКП; в конце обзора суммированы достижения в области синтеза МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. На основе анализа литературных данных проводится заключение об актуальности выбранной тематики диссертации.

Во **второй главе** приведен перечень применённого в работе оборудования и реактивов, описаны использованные методы характеристики полученных соединений, приведены подробные методики синтеза новых координационных соединений, образованных катионами Zn(II), Co(II), Cd(II) и Cu(II), анионами изофталевой и производных (2-нитро- и 2-бром-) терефталевых кислот и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (bmip).

Третья глава посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению. Эта глава разделена на несколько частей. В первой части обсуждаются строение и свойства МОКП на основе цинка, изофталевой кислоты и bmip; во второй — моноядерные МОКП на основе катионов Zn(II), Co(II) и Cd(II), 2-нитро- и 2-бромтерефталевых кислот и bmip; в третьей — МОКП с полиядерными вторичными строительными блоками на основе Cd(II) и Cu(II), 2-нитро- и 2-бромтерефталевых кислот и bmip.

В **заключении** сделано обобщение полученных результатов и сделаны выводы по работе.

Приложение содержит кристаллографические таблицы для соединений, структуры и модели структуры которых были определены методом РСА.

Гибкий лиганд 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан (**bmip**) обладает высоким потенциалом при образовании разнообразных структур. Жесткий карбоксилатный лиганд необходим для компенсации положительного заряда катионов, а также для придания большей устойчивости получаемым структурам [1]. Синтезированные МОКП на основе двух типов лигандов — структурно жестких и структурно гибких — потенциально могут обладать гибкой структурой, подвергаться структурным перестройкам координационного полимера при внешнем воздействии, например, замене или удалении гостевых молекул. Такие изменения могут благотворно сказываться на адсорбционных свойствах, применяться для селективного разделения различных газов и жидкостей [2]. В рамках диссертационной работы было получено и охарактеризовано 20 новых МОКП (табл. 1).

Таблица 1. Полученные в работе соединения: ^aКристаллическая структура соединений установлена методом РСА; ^bКристаллическая структура подтверждена методом РФА; ^cСоединения, у которых определена модель кристаллической структуры.

Шифр соединения, используемый в работе	Формула МОКП	Функциональные свойства
1 ^a	$[\text{Zn}_2(\text{iph})_2(\text{bmip})_2]$	ЛЮМ
2 ^a	$[\text{Zn}_4(\text{iph})_4(\text{bmip})_3] \cdot 8\text{DMF} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	ЛЮМ
3 ^a	$[\text{Zn}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$	ЛЮМ
4 ^a	$[\text{Zn}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$	ЛЮМ
5 ^b	$[\text{Co}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$	ЛЮМ
6 ^a	$[\text{Co}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$	ЛЮМ
7 ^b	$[\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$	ЛЮМ
8 ^b	$[\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$	ЛЮМ
9 ^b	$[\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$	ЛЮМ
10·DMF ^a	$[\text{Cd}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})] \cdot 3\text{DMF}$	—
10·Et ₂ O ^a	$[\text{Cd}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})] \cdot 0.4\text{Et}_2\text{O}$	—
10	$[\text{Cd}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$	СОРБ, ЛЮМ
11·DMF ^a	$[\text{Cd}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})] \cdot 3\text{DMF}$	—
11·Et ₂ O ^a	$[\text{Cd}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})] \cdot 0.4\text{Et}_2\text{O}$	—
11·EtOH ^c	$[\text{Cd}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})] \cdot 0.9\text{EtOH}$	—
11·H ₂ O ^c	$[\text{Cd}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})] \cdot 0.1\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	СОРБ, ЛЮМ
12 ^a	$[\text{Cd}_3(\text{bdc-Br})_3(\text{bmip})_2]$	СОРБ, ЛЮМ
13 ^a	$[\text{Cd}_3(\text{bdc-NO}_2)_3(\text{bmip})_2]$	—
14 ^a	$[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-Br})_3(\text{bmip})_2] \cdot 5\text{DMF}$	СОРБ, ЛЮМ
15 ^a	$[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-NO}_2)_3(\text{bmip})_2] \cdot 5\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	СОРБ, ЛЮМ, ПОТ

Координационные полимеры на основе изофталевой кислоты и цинка

Катионы *3d*-металлов, в частности цинка, широко известны своей способностью образовывать как моноядерные металлоцентры, так и полиядерные. В литературе имеются ограниченные сведения о МОКП в системе $Zn^{2+}/bmip/iph^{2-}$ (H_2iph — изофталевая кислота), однако примеры немногочисленны и можно считать данную систему малоизученной [3]. Данная система была выбрана в качестве отправной точки для диссертационной работы.

Нагревание смеси, содержащей $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, изофталевую кислоту (H_2iph) и $bmip$ (соотношение 1:1:1) в смеси ДМФА и воды при 373 К приводит к образованию соединения **1** ($[Zn_2(iph)_2(bmip)_2]$). А реакция между теми же соединениями в соотношении (1:1:0.5) и в разбавленном в 10 раз растворе, приводит к образованию обладающего другой структурой соединения **2** ($[Zn_4(iph)_4(bmip)_3] \cdot 8DMF \cdot 14H_2O$).

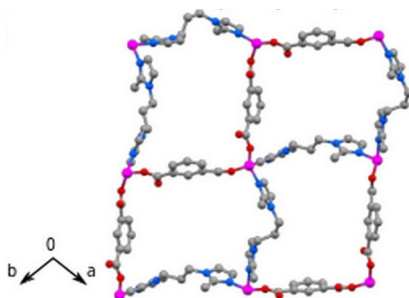


Рисунок 1. Структура независимого каркаса в МОКП 1.

Соединение **1** (рис. 1) построено на основе моноядерных строительных блоков и представляет из себя трижды взаимопроросший каркас с топологией *dmf*, имеет в своей структуре две различные конформации N-донорного лиганда (расстояние между донорными атомами азота 8.239 Å и 8.971 Å).

Соединение **2** (рис. 2) в свою очередь, образовано цепочками, построенными на основе поочередно объединенных монометаллических узлов $Zn(II)$ с биметаллическими узлами Zn_2 (типа «китайский фонарик») с помощью жестких карбоксилатных лигандов iph^{2-} . Такие цепочки в свою очередь объединяются в дважды взаимопроросшую структуру с помощью трех различных конформаций N-донорного лиганда (расстояние между донорными атомами азота 7.625 Å, 7.725 Å, 8.480 Å).

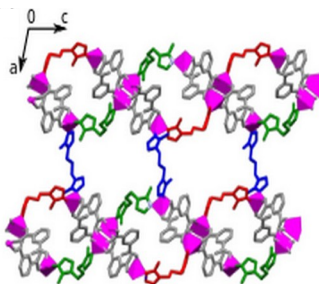


Рисунок 2. Структура независимого каркаса в МОКП 2.

Таким образом, было показано, что молярный избыток ионов Zn^{2+} и iph^{2-} и более низкие суммарные концентрации реагентов являются определяющими факторами в образовании двух различных структур.

Координационные полимеры на основе нитро и бромтерeftалевых кислот и мооядерных вторичных строительных блоков

Координационные полимеры на основе мооядерных вторичных строительных блоков цинка и кобальта

Модификация жесткого карбоксилатного лиганда с помощью групп NO_2 и Br , направлена на функционализацию внутренней поверхности структуры в целях селективной адсорбции и разделения газов и паров [4]. Введение заместителей может оказывать влияние на симметрию структуры, а также вносить стерические затруднения и препятствовать явлению взаимопорастания каркаса. В результате реакции $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дикарбоновой (2-бромтерeftалевой или 2-нитро-терeftалевой) кислоты и *bmir* (соотношение 1:1:1) в смеси ДМФА и этанола при 373 К были получены соединения **3** ($[\text{Zn}(\text{bdc}-\text{Br})(\text{bmir})]$) и **4** ($[\text{Zn}(\text{bdc}-\text{NO}_2)(\text{bmir})]$) (рис. 3).

Соединение **3** кристаллизуется в пространственной группе *R3cn* и представляет из себя 4-х кратно взаимопоросший каркас алмазоподобной топологии с одномерными каналами размером $3.5 \times 3.5 \text{ \AA}^2$ и объемом 1218 \AA^3 (13.5%), которые, однако, недоступны для адсорбции азота и углекислого газа.

Соединение **4** же кристаллизуется в пространственной группе *Ibca* и представляет из себя 4-х кратно взаимопоросший каркас алмазоподобной топологии, однако, данный каркас уже является не пористым.

Бликие ионные радиусы $\text{Zn}(\text{II})$ — 0.74 \AA и $\text{Co}(\text{II})$ — 0.72 \AA позволили получить изоструктурные соединения **4**, соединения кобальта: **5** ($[\text{Co}(\text{bdc}-\text{Br})(\text{bmir})]$), и **6** ($[\text{Co}(\text{bdc}-\text{NO}_2)(\text{bmir})]$). Для этого была проведена реакция $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2-бромтерeftалевой (2-нитротерeftалевой) кислоты и *bmir* (соотношение 1:1:1) в смеси ДМФА и метанола при 373 К. Поскольку соединения **4** и **6** являются изоструктурными, оказалось возможным получить смешанометаллические соединения цинка и кобальта **7**, **8**, **9**, с общей формулой $[\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{bdc}-\text{NO}_2)(\text{bmir})]$ (где $x = 0.8, 0.6, 0.4$ соответственно).

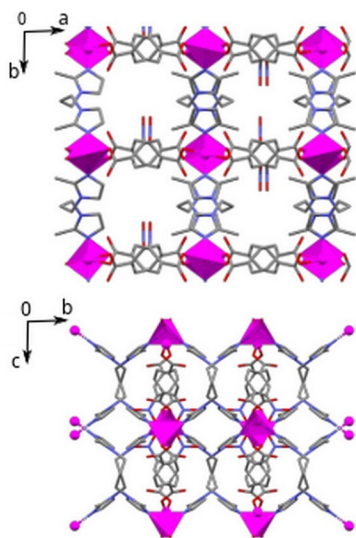


Рисунок 3. Изоструктурные МОКП **4**, **6**, **7**, **8**, **9** в плоскости *ab* (сверху), в плоскости *bc* (снизу).

Использование функционализированных карбоновых кислот вместе с ионами цинка и *bmip* не смогло на столько препятствовать взаимопроращению, чтобы получились пористые структуры. Монодентатный способ координации карбоксилатных лигандов приводит к их высокой подвижности, а конформационно гибкий лиганд, позволяет МОКП принимать наиболее выгодную конформацию — непористую и взаимопроросшую.

Для серии соединений **4**, **6**, **7**, **8**, **9** были исследованы фотофизические свойства. Представленные МОКП, как и свободный лиганд *bmip* характеризуются зависимостью длины волны излучения от длины волны возбуждения. Однако если в случае лиганда *bmip* максимум излучения находится в диапазоне 500–550 нм (рис. 4), то в случае МОКП на его основе диапазон излучения значительно увеличивается (460–550 нм). Наблюдаемая эмиссия

относится к внутрелигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ или $\pi^* \rightarrow n$ в N-донорном лиганде [5]. Введение Co(II) в структуру **4**, приводит к появлению дополнительных переходов с лиганда на металл (LMCT) [6]. Наличие дополнительных переходов ведет к общему сдвигу цветности люминесценции. Соединение $[Zn_{0.6}Co_{0.4}(bdc-NO_2)(bmip)]$ является белым эмиттером с цветовыми координатами (0.31, 0.34) по CIE1931, при длине волны возбуждения 460 нм.

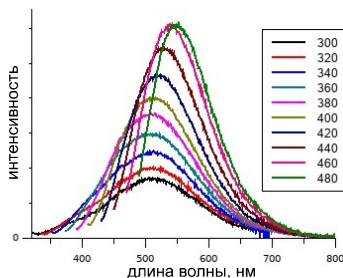


Рисунок 4. Спектры эмиссии лиганда *bmip* в зависимости от длины волны возбуждения.

Координационные полимеры на основе моноядерных вторичных строительных блоков кадмия

Переход от сравнительно маленьких катионов цинка (0.74 Å) и кобальта (0.72 Å) к большему по размеру катиону кадмия (1.09 Å) может вести к более устойчивым структурам за счет бидентатной координации карбоксилатного лиганда [7].

Соединения **10-DMF** ($[Cd(bdc-Br)(bmip)] \cdot 3DMF$) и **11-DMF** ($[Cd(bdc-NO_2)(bmip)] \cdot 3DMF$) получены путем нагревания эквимольной смеси $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, *bmip* и соответствующей дикарбоновой кислоты в растворе ДМФА при 100 °С.

Данные соединения (рис. 5) являются изоструктурными и кристаллизуются в пространственной группе $P4_32_12$, представляя собой дважды взаимопроросший каркас алмазоподобной топологии. Соединения **10-DMF** и **11-DMF** содержат доступные полости общим объемом ~50% элементарной ячейки, занятые молекулами ДМФА. Полости представляют из

себя трехмерные каналы переменного диаметра от 0.33×0.94 нм до 0.69×1.1 нм для **10-DMF** и от 0.64 нм до 1 нм для **11-DMF**.

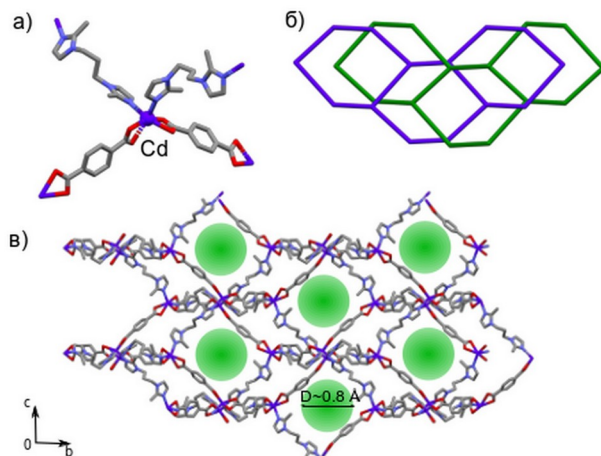


Рисунок 5. Структура соединений **10-DMF** и **11-DMF**: а) моноядерный строительный блок б) алмазоподобная топология дважды взаимопроросшего каркаса в) строение в плоскости *bc*, зеленым обозначены доступные окна.

К сожалению, удаление обоих соединений из маточного раствора ведет к незамедлительной потере молекул гостей, даже в случае высококипящего ДМФА. Общая жесткость структуры за счёт как наличия гибких лигандов, так и высокой координационной лабильности Cd оказалась недостаточной, и при удалении гостевых молекул из полостей происходит переход соединений в другие кристаллические фазы.

Нами наблюдалось превращение по типу монокристалл–в–монокристалл (рис. 6) при замене или удалении растворителя. Структура **11-DMF**, **11-H₂O**, **11-Et₂O** и **11-EtOH** было установлено методом РСА.

Все полученные соединения представляют из себя трехмерные 4-х

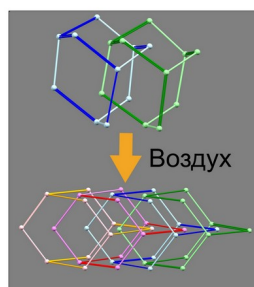


Рисунок 6. Переход 2-хкратно взаимопроросшей структуры **11-DMF** в 4-хкратно взаимопроросшую структуру **11-H₂O**: голубым, светло-зеленым, розовым и лиловым обозначены карбоксилатные лиганды, синим, темно-зеленым, оранжевым и красным — *btir*.

кратно взаимопроросшие каркасы, полости (не более 15% объема ячейки) которых заполнены соответствующим растворителем. Такое значительное уменьшение свободного объема связано с увеличением степени взаимопрорастания. Такие преобразования должны проходить через разобщение вторичных строительных блоков и представлять из себя высоко скоординированный процесс, чтобы избежать распада монокристаллов в порошок [8]. Движущей силой такого процесса выступает уменьшение объема пустот и переход в плотную более стабильную фазу. А сам процесс следует описывать как процесс дыхания между устойчивой фазой в отсутствие гостей и фазами устойчивыми в присутствии гостевых молекул.

Все структурные изменения полностью можно объяснить двумя факторами: лабильным металлическим узлом, который ведет к легкому изменению координационных углов, и гибкой природой лиганда bmpir , из-за чего меняется расстояние N–N (от 8.056 до 9.266 Å) и торсионный угол CdNNCd. А стабильной на воздухе фазой вне зависимости от маршрута является соединения **10** и **11·H₂O**.

Фотофизические свойства для соединений **10** и **11·H₂O**, аналогично соединениям **3** и **4**, характеризуются зависимостью максимума длины волны излучения от длины волны возбуждения (смещение максимума в диапазоне от 440 до 610 нм). А МОКП **11·H₂O** является белым эмиттером с координатами цветности (0.30; 0.33) по CIE1931, при длине волне возбуждения 360 нм.

Высокая подвижность каркаса, возможность перехода из не пористой фазы в пористую позволяет рассматривать данные МОКП для сорбции и разделения газов. Активированные в вакууме образцы **10** и **11** сорбируют углекислый газ. Изотермы адсорбции и десорбции имеют сложную форму и ярко выраженный гистерезис (рис. 7). Такое поведение может объясняться переходами между кристаллическими структурами в процессе адсорбции — происходит эффект открытия окон. А площади поверхности для соединения **10** и **11** составили $250 \text{ м}^2/\text{г}$ и $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Эффект открытия окон также наблюдается при адсорбции C_2 -углеводородов, в особенности этилена, изотерма которого имеет S-образный вид с ярко выраженным гистерезисом. Данный эффект, по-видимому, возможен благодаря взаимодействию π -системы этилена с каркасом.

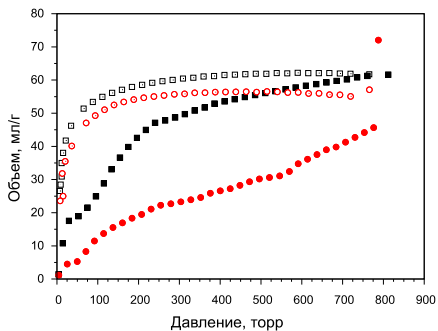


Рисунок 7. Изотермы низкотемпературной адсорбции углекислого газа (195 К) для соединения **10** (черные квадраты) и **11·H₂O** (красные круги).

Бензол, благодаря своей π -системе, должен проявлять ещё более сильное взаимодействие с каркасом. Тогда как циклогексан, являясь предельным углеводородом, с меньшей вероятностью может вызывать трансформацию каркаса и проникать внутрь полостей. Согласно проведённым измерениям циклогексан практически не адсорбируется: емкость для **10** и **11** составила всего 0.025 ммоль/г и 0.017 ммоль/г, в то время как емкость по бензолу для **10** и **11** составила 2.25 ммоль/г и 1.03 ммоль/г. Такие показатели являются одними из наилучших в сравнении с литературными данными [9].

Координационные полимеры на основе нитро и бромтерфталевых кислот и полиядерных вторичных строительных блоков

Переход от моноядерных лабильных вторичных строительных блоков к полиядерным даёт ряд преимуществ. За счет дитопной координации карбоксилатных лигандов в одном вторичном строительном блоке имеются затруднение вращения и изменения торсионных углов, что может приводить к более жесткой и стабильной структуре. МОКП на основе полиядерных строительных блоков, как правило, более устойчивы к удалению гостевых молекул и более склонны к проявлению перманентной пористости, высокой термической и химической устойчивости.

Координационные полимеры на основе полиядерных вторичных строительных блоков кадмия

Замена растворителя в синтезе соединений **10**·DMF и **11**·DMF на смесь ДМФА и EtOH приводит к получению других продуктов. Соединения **12** ($[\text{Cd}_3(\text{bdc-Br})_3(\text{bmip})_2]$) и **13** ($[\text{Cd}_3(\text{bdc-NO}_2)_3(\text{bmip})_2]$) образуются при нагревании эквимолярной смеси $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bmip и соответствующей дикарбоновой кислоты в растворе ДМФА и этанола (1:1) при 100 °C (рис. 8). Использование смеси растворителей приводит к образованию плотных слоёв, объединенных между собой лигандом bmip . Соединения **12** и **13** являются

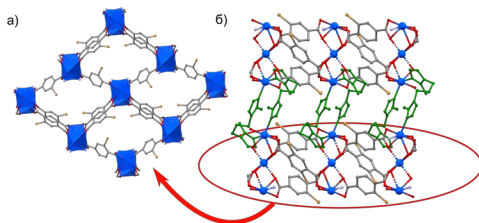


Рисунок 8. а) плоскость, образованная жесткими карбоксилатными лигандами и строительным блоком Cd_3 (синий), б) трехмерная структура каркаса $[\text{Cd}_3(\text{bdc-Br})_3(\text{bmip})_2]$, объединенные плоскости (а) с помощью гибкого лиганда bmip (зеленый).

незаимопроросшими и не пористыми (4 % объема элементарной ячейки). Такое малое количество свободного объема объясняется конформацией лиганда *bmir* (расстояние N–N 6.837 Å), а также объемными группами NO₂ и Br, которые блокируют доступ в полости [10].

Координационные полимеры на основе полиядерных вторичных строительных блоков меди

Использование меди в качестве исходного реагента в данном исследовании обусловлено высокой склонностью меди образовывать полиядерные строительные блоки. При взаимодействии Cu(NO₃)₂·3H₂O, *bmir* и соответствующей дикарбоновой кислоты в смеси растворителей ДМФА и воды были получены изоструктурные соединения **14** ([Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-Br)₅(*bmir*)₂·5DMF) и **15** ([Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-NO₂)₅(*bmir*)₂·5DMF·4H₂O). Представленные соединения имеют в своей структуре два типа вторичных строительных блоков (рис. 9). В первом четыре Cu(II) связываются между собой посредством двух μ₃-мостиковых OH-групп и четырёх мостиковых COO-групп с образованием четырёхъядерного координационного фрагмента (Φ1) {Cu₄(μ₃-OH)₂(μ-RCOO)₄(H₂O)₂(L^N)₂(RCOO)₂}. Во втором два Cu(II)

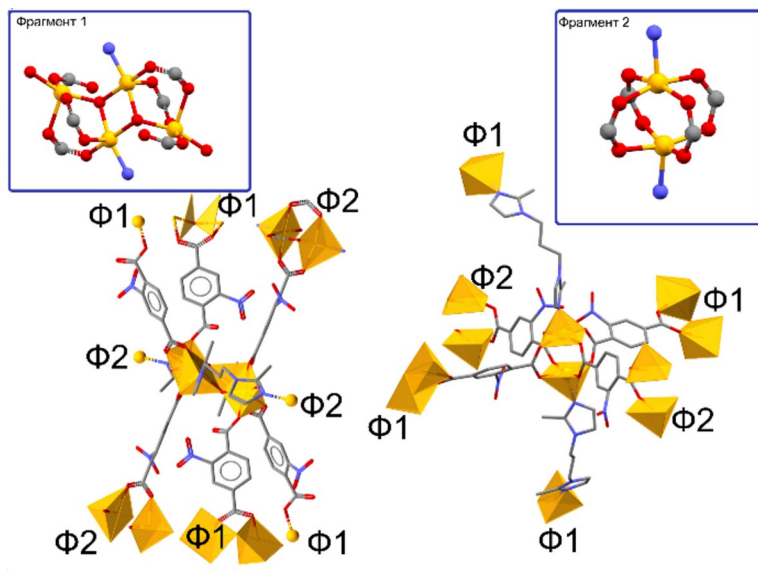


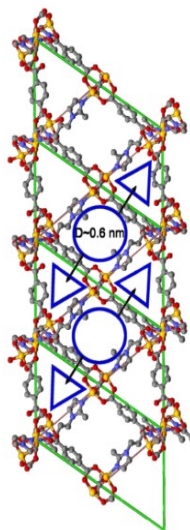
Рисунок 9. Фрагмент 1 (Φ1): Строительный блок {Cu₄(μ₃-O)₂(OH)₂(OOC)₄L^N}, Фрагмент 2 (Φ2): Строительный блок {Cu₂(COO)₂L^N}, И связность фрагментов между собой в структуре (основной рисунок) в соединениях **14**, **15**.

объединяются в более распространенный вторичный строительный блок типа «китайский фонарик» (Ф2) $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-RCOO})_4(\text{L}^{\text{N}})_2\}$. Фрагмент 1 представляет из себя 6-связный координационный узел, а фрагмент 2 4-связный координационный узел. Эти узлы объединяются между собой в трехмерную неавтопроросшую структуру с топологией *tcj-4,8-Pnna*. В структуре содержатся одномерные гофрированные каналы общим объемом 35 % и 30 % для соединения **14** и **15** соответственно. Одномерные каналы характеризуются окнами диаметром ~ 0.6 нм и наличием боковых полостей — «карманов» —, отходящими от основного канала, с общей поперечной длиной ~ 2.4 нм (рис. 10). Поверхность «карманов» образована двумя bcNO_2^{2-} и одним bmir лигандами.

Активированные при 80 °С **14** и **15** использовали для исследования структурных характеристик методом низкотемпературной адсорбции. Изотермы адсорбции углекислого газа относятся к I типу, характерному для микропористых соединений [11], что хорошо коррелирует со структурой соединений, а площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ составляет 500 м²/г и 425 м²/г соответственно.

Для данных соединений была исследована адсорбция C₂-углеводородов, метана и углекислого газа (табл. 2). Согласно расчётам изостерических теплот адсорбции, наблюдается высокое сродство этилена и ацетилена к исследуемым соединениям. Квантово-химические расчеты для соединения **15** показали, что такое сродство достигается за счет адсорбции этих газов в «карманах» структуры МОКП и образованию сравнительно коротких контактов с π -системами лигандов и нитрогруппой. Сродство к этилену больше, чем к ацетилену, за счет большего числа атомов водорода и, соответственно, способности образовывать больше контактов с атомами металл–органического каркаса.

Разница в теплотах адсорбции и значительная разница в ёмкостях адсорбции позволяет рассматривать данные соединения как потенциальные материалы для селективной адсорбции и разделения газовых смесей (C₂-углеводороды/метан) [12]. Данные соединения показывают высокую селективность при разделении данных газов (табл. 3), сравнимую с литературными данными для других МОКП. Например, коэффициент



*Рисунок 10. Соединение **15** в плоскости ac, синим обозначены одномерные каналы и «карманы» внутри структуры.*

селективности адсорбции C_2H_2/CH_4 для NOTT-300 $\sim 10^3$, а Fe-MOF-74 $\sim 2 \cdot 10^2$ [13].

Таблица 2. Адсорбционные свойства соединений **14** и **15**.

	15			14		
	273 К, мл(н.у)/г	298 К, мл(н.у)/г	Q_{st} , кДж/моль	273 К, мл(н.у)/г	298 К, мл(н.у)/г	Q_{st} , кДж/моль
C₂H₂	59	48	38	66	54	42
C₂H₄	44	40	44.5	56	51	45
C₂H₆	41	33	34	57	40	40
CO₂	47	34	24	59	37	22
CH₄	15	8	25	23	7	35

Таблица 3. Коэффициенты селективности в парах C_2 -углеводороды/метан для соединений **14** и **15** при температурах 273 К и 298 К.

Газовая смесь (1/1)	14		15	
	273 К	298 К	273 К	298 К
C₂H₄/CH₄	$1.9 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^6$
C₂H₂/CH₄	$2.4 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$
C₂H₆/CH₄	$5.7 \cdot 10^1$	$2.1 \cdot 10^3$	$9.7 \cdot 10^1$	$2.5 \cdot 10^2$

Для соединения **15** было проведено исследование разделения газов в потоке методом получения кривых проскока (breakthrough experiments). Полученные кривые для газовых смесей C_2 -углеводородов (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) и метана в соотношении 1:1 доказывают высокую эффективность их разделения при использовании **15** в качестве неподвижной фазы. Вначале через адсорбционный слой элюируется газообразный CH_4 , в то время как C_2 -углеводороды не появлялись до 54 мин, 54 мин и 48 мин соответственно. По кривым проскока производительность отделения CH_4 , чистотой не ниже 99.9%, из газовых смесей 1:1 CH_4/C_2H_6 , CH_4/C_2H_4 и CH_4/C_2H_2 составляла 17, 21 и 22 ммоль/г соответственно, что превышает лучшие литературные значения [15]. При этом производительность получения чистого метана из тройной смеси $C_2H_2/C_2H_4/CH_4 = 1:1:1$ составляет 13 ммоль/г, что показывает потенциальную возможность очистки метана от всех C_2 -углеводородов в один шаг.

Таким образом была получена серия перманентно пористых МОКП, а на примере соединения **15** было показано, что такие МОКП можно использовать в

качестве высокоэффективных сорбентов для отделения C_2 -углеводородов от метана, что является важной промышленной задачей [16].

Заключение

На начало настоящей работы было известно около 20 соединений на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (bmip). В результате проведённого исследования количество соединений с определённой кристаллической структурой удвоилось. Гибкий N-донорный лиганд 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан представляет из себя высокоподвижный линкер, способный принимать различные конформации. В результате проведённого исследования показано, что конформационная лабильность лиганда позволяет получать как гибкие МОКП, обладающие эффектом открытия окон, так и перманентнопористые МОКП с высокой удельной площадью поверхности. Конформационная лабильность лиганда является важнейшим фактором, обеспечивающим гибкость образованных им металл–органических каркасов. Однако также важное значение имеет координационное окружение неорганических строительных блоков, моно- или бидентатный способ координации карбоксилатных лигандов, возможность изменения валентных углов. Эти факторы обуславливают как сложности синтеза новых МОКП связанные с получением качественных монокристаллов, так и потенциально огромное структурное многообразие МОКП на основе гибких лигандов. Модифицированный карбоксилатный лиганд, имеющий в своем строении функциональную группу позволяет изменять свойства каркаса. В рамках данной работы было показано, что увеличение нуклеарности вторичных строительных блоков приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП. Полученные МОКП демонстрируют селективную адсорбцию и разделение газов и паров, благодаря особому строению каркасов и наличию функциональных групп внутри него.

Перспективой развития темы, помимо возможности получения новых МОКП, является изучение влияния заместителей в гибком N-донорном и жёстких карбоксилатных лигандах на строение получаемых каркасов: изменение степени взаимопрорастания, размерности координационного полимера, а также влияние на их структурные и функциональные свойства: каталитические, люминесцентные, адсорбционные, в том числе и возможность проявления эффекта открытия окон. Получение и исследование свойств соединений, демонстрирующих селективную адсорбцию и разделение промышленно важных смесей, является актуальной задачей, направленной на повышение энергоэффективности промышленных процессов разделения, снижение энергетических и финансовых затрат на эти процессы, их технологическое упрощение. Разделение смесей некоторых соединений (например, пропан и пропилен) с очень близкими геометрическими и термодинамическими характеристиками является исключительно трудной задачей, которая может быть решена, например, за счёт разницы давлений открытия окон дышащими МОКП.

Возможности изменения структуры при внешних воздействиях (адсорбции газов, паров, замена растворителя, облучение светом и т. п.) могут быть использованы для создания сенсоров различного типа или метаматериалов.

Результаты и выводы

1. Получено 20 новых МОКП на основе двух типов лигандов: структурно гибкого 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана и жёстких дикарбоксилатов — анионов изофталевой, 2-нитротерефталевой и 2-бромтерефталевой кислот. Строение 13 МОКП установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Неорганическими строительными блоками выступают моно- и полиядерные металлоцентры. На тип образующегося строительного блока оказывает влияние как природа используемого катиона, так и состав растворителя. Показано, что увеличение нуклеарности неорганического строительного блока в целом приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП с высокой площадью удельной поверхности.
2. Установлено, что МОКП Zn(II) и Cd(II) на основе моноядерных вторичных строительных блоков и лиганда *bmip* являются лабильными и легко претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с сохранением монокристаллов, несмотря на изменение степени взаимопрорастания каркасов. Установлены структуры и модели структур некоторых супрамолекулярных изомеров, образующихся при замене растворителя. Показано, что высокая структурная лабильность для соединений [Cd(bdc-X)(*bmip*)] (X = NO₂, Br) приводит к проявлению эффекта открытия окон при адсорбции этилена, а также к высокой селективности адсорбции бензола по отношению к циклогексану.
3. Исследованы фотофизические свойства синтезированных координационных полимеров Zn(II) и Cd(II) и выявлены следующие закономерности:
 - показано, что МОКП на основе изофталевой и 2-бромтерефталевой кислоты обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, достигающих 39.8% для [Zn₄(iph)₄(*bmip*)₂].
 - показано, что положение максимумов полос в спектрах эмиссии МОКП на основе моноядерных строительных блоков и нитро- или бромтерефталевой кислот сильно зависит от длины волны возбуждения;
 - МОКП [Zn_{0.6}Co_{0.4}(bdc-NO₂)(*bmip*)] при длине волны возбуждения фотолюминесценции 400 нм и [Cd(bdc-NO₂)(*bmip*)]·0.1DMF·H₂O при длине волны возбуждения 360 нм являются белыми эмиттерами с

цветовыми координатами (0.31; 0.34) и (0.30; 0.33) по CIE1931 соответственно.

4. На основе Cu(II) получены перманентно пористые МОКП $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bdc-X})_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bmp})_2] \cdot n\text{G}$ ($X = \text{Br}, \text{NO}_2$; $\text{G} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$), содержащих два типа неорганических строительных блоков: тетраядерный и биядерный. Для этих соединений исследованы газосорбционные и газоразделительные свойства по отношению к C_2 -углеводородам и метану. С помощью расчётов предсказана высокая селективность адсорбции для бинарных газовых смесей этан/метан, этилен/метан, ацетилен/метан. Экспериментально подтверждена высокая эффективность разделения в потоке бинарных газовых смесей, а также тройной газовой смеси этилен/ацетилен/метан.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих работах:

1. P. V. Burlak, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, and V. P. Fedin, Cadmium(II)-Organic Frameworks Containing the 1,3-Bis(2-methylimidazolyl)propane Ligand // Russ. J. Coord. Chem. - 2022. - V. 48, No. 8 - P. 504–509.
2. P. V. Burlak, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, and V. P. Fedin, Structural diversity and luminescence properties of Zn coordination polymers constructed by V-shaped rigid and flexible ligands // Polyhedron, 2022, V. 222, 115880.
3. П.В. Бурлак, К.А. Коваленко, Синтез, кристаллическая структура и сорбционные свойства гибких МОКП на основе меди(II) // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, 10-27 Ноября 2020. С. 632.
4. P.V. Burlak, K.A. Kovalenko, Synthesis, crystal structure, and functional properties of cadmium(II)-based flexible MOFs // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev-2021», St. Petersburg, 6–10 September, 2021, P. 203.

Список использованной литературы

1. F. Haque, A. Halder, S. Ghosh, A. Maiti, and D. Ghoshal, Coligand-Rigidity Induced Interpenetration in Flexible Bis-imidazolyl Type Linker Based Mixed Ligand Metal-Organic Frameworks // Cryst. Growth Des. - 2019. - V. 19, No. 9 - P. 5152–5160. doi: 10.1021/acs.cgd.9b00531.
2. A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkowska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, Flexible metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. - 2014. - V. 43, No. 16 - P. 6062–6096. doi: 10.1039/c4cs00101j.
3. L. Lu *et al.*, Luminescent sensing and photocatalytic degradation in a new 3D Zn(II)-based highly luminescent metal-organic framework // J. Mol. Struct. - 2019. - V. 1179, No. II - P. 612–617. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.10.099.

4. T. D. Duong *et al.*, Observation of binding of carbon dioxide to nitro-decorated metal-organic frameworks // *Chem. Sci.* - 2020. - V. 11, No. 20 - P. 5339–5346. doi: 10.1039/c9sc04294f.
5. H. J. Hao *et al.*, Syntheses, structures and fluorescence of two coordination complexes of Zn(II) and 1,3-bis(2-methylimidazolyl)propane: Solvent effect // *CrystEngComm* - 2012. - V. 14, No. 20 - P. 6726–6731. doi: 10.1039/c2ce25673h.
6. S. Roy, G. Mahata, and K. Biradha, Cocrystal and salts of 2,2',6,6'-tetracarboxybiphenyl with bis(pyridyl) derivatives: Eight-fold interpenetrated diamondoid and layered networks // *Cryst. Growth Des.* - 2009. - V. 9, No. 12 - P. 5006–5008. doi: 10.1021/cg901132g.
7. J. F. Lu and Z. H. Liu, Two interpenetrating 3D MOFs constructed by bis(imidazole) and V-shape carboxylate co-ligands: synthesis, structure, gas adsorption and photoluminescent properties // *J. Coord. Chem.* - 2016. - V. 69, No. 17 - P. 2553–2562. doi: 10.1080/00958972.2016.1216107.
8. D. Yan, Y. Chen, Y. Yang, Z. Guo, and J. Guo, Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of Two Copper(II) Metal-Organic Frameworks Modulated by Auxiliary Ligands // *Inorg. Chem.* - 2022. - V. 61, No. 3 - P. 1360–1367. doi:10.1021/ACS.INORGCHEM.1C02854.
9. S. Mukherjee *et al.*, Advances in adsorptive separation of benzene and cyclohexane by metal-organic framework adsorbents // *Coord. Chem. Rev.* - 2021. - V. 437 P. 213852. doi: 10.1016/j.ccr.2021.213852.
10. P. V. Burlak, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, and V. P. Fedin, Cadmium(II)-Organic Frameworks Containing the 1,3-Bis(2-methylimidazolyl)propane Ligand // *Russ. J. Coord. Chem.* - 2022. - V. 48, No. 8 - P. 504–509. doi: 10.1134/s1070328422080024.
11. M. Thommes *et al.*, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* - 2015. - V. 87, No. 9–10 - P. 1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
12. F. S. Tang, R. B. Lin, R. G. Lin, J. C. G. Zhao, and B. Chen, Separation of C₂ hydrocarbons from methane in a microporous metal-organic framework // *J. Solid State Chem.* - 2018. - V. 258 P. 346–350. doi: 10.1016/j.jssc.2017.11.001.
13. L. Wang, W. Sun, S. Duttwyler, and Y. Zhang, Efficient adsorption separation of methane from CO₂ and C₂–C₃ hydrocarbons in a microporous closo-dodecaborate [B₁₂H₁₂]²⁻ pillared metal-organic framework // *J. Solid State Chem.* - 2021. - V. 299, No. March - P. 122167. doi: 10.1016/j.jssc.2021.122167.
14. J. Duan *et al.*, High CO₂/N₂/O₂/CO separation in a chemically robust porous coordination polymer with low binding energy // *Chem. Sci.* - 2013. - V. 5, No. 2 - P. 660–666. doi: 10.1039/C3SC52177J.
15. J. Pei *et al.*, A Chemically Stable Hofmann-Type Metal–Organic Framework with Sandwich-Like Binding Sites for Benchmark Acetylene Capture // *Adv. Mater.* - 2020. - V. 32, No. 24 - P. 1–7. doi: 10.1002/adma.201908275.

16. Y. He *et al.*, High separation capacity and selectivity of C₂ hydrocarbons over methane within a microporous metal-organic framework at room temperature // Chem. - A Eur. J. - 2012. - V. 18, No. 7 - P. 1901–1904. doi: 10.1002/chem.201103927.

Благодарности. Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров за помощь в работе и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Коваленко Константину Александровичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций; Самсоненко Д. Г. за помощь в расшифровке структурных данных; центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов.

Бурлак Павел Владимирович

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА
ОСНОВЕ 1,3-БИС(2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЛ)ПРОПАНА

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата
химических наук

Изд. лиц. ИД No 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.02.2023.

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

Печать оперативная. Печ. Л1,5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120.

Заказ No 186

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090