

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ПАВЛОВ Дмитрий Игоревич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Потапов Андрей Сергеевич

Новосибирск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Дизайн, структура и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров	12
1.2 Области применения люминесцентных металл-органических каркасов.....	14
1.3 Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов	20
1.3.1 Координационные полимеры с O-донорными заместителями в молекуле 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.....	21
1.3.2 Координационные полимеры с N-донорными заместителями в молекуле 2,1,3-бензохалькогенадиазолов	30
1.4 Заключение к обзору литературы	38
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Реагенты и растворители	39
2.2 Синтез лигандов	39
2.3 Синтез координационных соединений.....	42
2.4 Оборудование и методы исследования	45
2.4.1 Методы теоретических исследований.....	46
2.4.2 Эксперименты по люминесцентному детектированию.....	47
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	49
3.1 Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера циркония(IV) с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом (МОКП-1)	49
3.1.1 Синтез и структура МОКП-1.....	49
3.1.2 Сорбционные свойства МОКП-1	51
3.1.3 Люминесцентные и сенсорные свойства МОКП-1	53
3.1.3.1 Детектирование аминов в воде	54
3.1.3.2 Механизм детектирования аминов	58
3.2 Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом и ди(имидазол-1-ил)метаном (МОКП-2).....	64
3.2.1 Синтез и структура МОКП-2.....	64
3.2.2 Люминесцентные свойства МОКП-2	67

3.3 Синтез и структура координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и 4,4'-бифенил дикарбоновой кислотой (МОКП-3).....	68
3.3.1 Синтез и структура МОКП-3.....	68
3.3.2 Люминесцентные и сенсорные свойства МОКП-3	70
3.3.2.1. Детектирование катионов Al^{3+}	71
3.3.2.2 Механизм детектирования катионов Al^{3+}	76
3.4 Синтез и структура координационного полимера Cd(II) с im ₂ btd и ди(п-карбоксифенил)сульфоном.	77
3.4.1 Синтез и структура МОКП-4.....	77
3.4.2 Люминесцентные и сенсорные свойства МОКП-4	78
3.4.2.1 Детектирование катионов металлов и госсипола с помощью МОКП-4	80
3.5 Синтез и структура координационного полимера Cd(II) с tr ₂ btd и H ₂ dcps (МОКП-5) .	87
3.5.1 Синтез и структура МОКП-5.....	87
3.5.2 Сорбционные свойства МОКП-5	89
3.5.3 Люминесцентные и сенсорные свойства МОКП-5	90
3.5.3.1 Детектирование катионов металлов, госсипола, антибиотиков	92
3.5.3.2 Механизмы детектирования госсипола и Ga^{3+}	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104
БЛАГОДАРНОСТИ	126
ПРИЛОЖЕНИЕ	127

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ИК – инфракрасный
- МОК – металл-органический каркас
- МОКП – металл-органический координационный полимер
- НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- с – сильная (полоса)
- сл – слабая (полоса)
- ср – средняя (полоса)
- СФЛ – спектрофлуориметрия
- ТГА – термогравиметрический анализ
- УФ – ультрафиолетовый
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- 1,3-im₂bz – 1,3-ди(имидазол-1-ил)бензол
- 1,4-bpyb – 1,4-ди(пирид-4-ил)бензол
- 1,4-im₂bz – 1,4-ди(имидазол-1-ил)бензол
- 1,4-tr₂bz – 1,4-ди(1,2,4-триазол-1-ил)бензол
- 4-pca – пиридин 4-карбоновая кислота
- АСЕ – absorption caused enhancement
- a-PET – акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона
- bbip – 2,6-бис(бензимидазол-1-ил)пиридин
- bchd – 2,1,3-бензохалькогенадиазол
- bod – 2,1,3-бензоксадиазол
- ВІМ₂ВТD – 4,7-ди(бензимидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол
- ВІРУ – 4,4'-бипиридил
- bpea – N,N-ди(2-пиридил)этиламин
- bptda – 4,7-ди((E)-2-(пирид-4-ил)винил)-2,1,3-бензотиадиазол
- bpy₂btd – 4,7-ди(пирид-4-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол
- bpydc – 2,2'-бипиридил 5,5'-дикарбоновая кислота
- btd – 2,1,3-бензотиадиазол
- bsd – 2,1,3-бензоселенадиазол
- СІЕ – международная комиссия по освещению

DEF – N,N-диэтилформамид
 dim – ди(имидазол-1-ил)метан
 d-PET – донорный фотоиндуцированный перенос электрона
 dma/DMA/ДМАА – N,N-диметилацетамид
 dmf/DMF/ДМФА – Диметилформамид
 EtOH – этанол
 FO – Флероксацин
 H₂adc – Аминотерефталевая кислота
 H₂aic – 5-аминоизофталевая кислота
 H₂bcra – 9,10-ди(п-карбоксифенил)антрацен
 H₂bdc – терефталевая кислота
 H₂bdca – 4,7-бензо-2,1,3-тиадиазол дикарбоновая кислота
 H₂bpdc – 4,4'-бифенил дикарбоновая кислота
 H₂btc – тримезиновая кислота
 H₂cpma – метилди(п-карбоксифенил)амин
 H₂dcbod – 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазол
 H₂dcbtd – 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензотиадиазол
 H₂dcps – ди(п-карбоксифенил)сульфон
 H₂dpa – ди(4-карбоксифенил)амин
 H₂hfdc – 2,7-флуорен дикарбоновая кислота
 H₂ibdc – изофталевая кислота
 H₂indc – 1,4-нафталин дикарбоновая кислота
 H₂itdc – 3,4-тиофен дикарбоновая кислота
 H₂mfdc – 9,9-диметил-2,7-флуорендикарбоновая кислота
 H₂ndc – 2,6-нафталин дикарбоновая кислота
 H₂oba – ди-п-карбоксифениловый эфир
 H₂ofdc – 2,7-флуоренон дикарбоновая кислота
 H₂PBTD – 4,7-ди(1H-пиразол-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазол
 H₂pma – пиромеллитовая кислота
 H₂tdc – 2,5-тиофен дикарбоновая кислота
 H₃midc – 2-метил-1H-имидазол 4,5-дикарбоновая кислота
 H₄bpdc – 3,3',5,5'-бифенил тетракарбоновая кислота
 H₄DHBDC – 2,5-дигидрокситерефталевая кислота
 H₄mtb – Тетра(п-карбоксифенил)метан
 H₄qptc – 2,5,2',5'-терфенил тетракарбоновая кислота

H₄QPTCA – (1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-пентафенил)-2,2'',2''',5''-тетракарбоновая кислота
 H₄tcbtd – 4,7-ди(3,5-дикарбоксилфен-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол
 Hcip – 5-(4-карбоксибезниламино)изофталеваая кислота
 H₄CpIDC – 2-(4-карбоксифенил)имидазол 4,5-дикарбоновая кислота
 HeLa – линия «бессмертных» клеток раковой опухоли шейки матки
 ННТР – 2,3,6,7,10,11-гексагидрокситрифенилен
 H₃IDCPy – 2-(пиридин-2-ил)-1H-имидазол 4,5-дикарбоновая кислота
 ННТР – 2,3,6,7,10,11-гексаиминотрифенилен
 Im₂btd – 4,7-ди(имидазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол
 HLac – молочная кислота
 LOD – предел обнаружения
 MPTMS – 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат
 NA – никотиновая кислота
 NFT – нитрофурантоин
 NFZ – нитрофуразон
 NI-mbpy-34 – N-(пиридин-3-илметил)-4-(пиридин-4-ил)-1,8-нафталимид.
 o-CbPhH₄IDC – 2-(2-карбоксифенил)-1H-имидазол 4,5-дикарбоновая кислота
 OFX – офлоксацин
 OLED – органический светодиод
 OPV – органический фотоэлектрический элемент
 PA – пикриновая кислота
 p-IPhH₃IDC – 2-(4-(4H-имидазол-4-ил)фенил)-1H-имидазол 4,5-дикарбоновая кислота
 TabH – 1,3,5-трис (N-7-азаиндолил)бензол
 ТАТАВ – N²,N⁴,N⁶-три(п-карбоксифенил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин
 ТВА – 1,3,5-триазин-2(1H)-он-4,6-бис(аланил)
 ТСРР – тетра(4-карбоксифенил)порфирин
 TNP – 1,3,5-тринитрофенол
 TPB – 1,2,4,5-тетра(2-пиридил)бензол
 TPDC – 9,10-бис(триизопропилсилил)фенантрен-2,7-дикарбо
 Tr₂btd – 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол
 trz – 1,2,4-триазол

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это класс координационных соединений, которые построены на основе неорганических блоков (ионов металлов или кластеров ионов) и органических политопных лигандов. Эти соединения являются объектом пристального внимания исследователей на протяжении последних трех десятилетий. В первую очередь, это связано с чрезвычайной широтой проявляемых МОКП функциональных свойств, и, соответственно, их возможных областей применения. На основе МОКП предлагается создавать системы для хранения и разделения газов, измерения физических параметров (температуры, давления) или концентрации органических молекул и ионов металлов, катализа. Количество публикаций, посвященных исследованию МОКП, непрерывно растет, что свидетельствует об устойчивом интересе научного сообщества к этому классу соединений.

Одним из главных преимуществ МОКП является возможность тонкой настройки их свойств под требующие решения задачи. Это достигается за счет использования строительных блоков как неорганической, так и органической природы. Использование органических лигандов соответствующей длины, геометрии и содержащих необходимые заместители позволяет получать МОКП с заранее известным строением (топологией) и сорбционными свойствами. Например, включение очень полярных заместителей в структуру МОКП, как правило, улучшает адсорбционные свойства по отношению к полярным адсорбатам. Кроме того, заместители могут вступать в различные типы взаимодействия с гостевыми молекулами, что может проявляться в изменении физико-химических свойств каркаса в целом.

Люминесцентные металл-органические каркасы – подкласс МОКП, активные исследования которого были начаты несколько позже. Основным их применением является создание люминесцентных сенсоров для детектирования взрывоопасных, токсичных и загрязняющих веществ. Использование люминесцентных МОКП для создания люминесцентных сенсоров позволяет сделать процесс распознавания близких по свойствам молекул селективным, быстрым и простым. В связи с этим, разработка новых люминесцентных МОКП, проявляющих селективный отклик люминесценции, является актуальной задачей.

Один из подходов к синтезу люминесцентных МОКП, проявляющих люминесцентные свойства и селективный отклик люминесценции, является использование люминесцентных органических лигандов, содержащих заместители, способные к специфическим взаимодействиям с какими-либо аналитами. Один из таких заместителей – фрагмент 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, как правило, обладают превосходными люминесцентными свойствами и являются амфолитами, то есть способны взаимодействовать как с электроноизбыточными, так и с электрононедостаточными частицами.

Данная работа направлена на разработку методов синтеза, установление строения и исследование функциональных свойств новых металл-органических координационных полимеров, полученных с использованием лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

Степень разработанности темы исследования

В литературе описано небольшое число примеров люминесцентных МОКП, построенных на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. При этом абсолютное большинство работ посвящено производным 2,1,3-бензотиадиазола, в то время как о люминесцентных МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензоселенадиазола встречаются лишь единичные упоминания, а примеров люминесцентных МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензоксадиазола, нет вовсе. Кроме того, для люминесцентных МОКП на основе производных 2,1,3-бензотиадиазола существует ряд нерешенных проблем, таких как невысокая термическая и гидролитическая стабильность МОКП, недостаточно низкие пределы обнаружения, отсутствие селективности и другие.

Целью данной работы является разработка подходов к синтезу люминесцентных МОКП на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, обладающих способностью к люминесцентному детектированию вредных веществ.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) разработка методик синтеза новых лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, содержащих O-донорные или N-донорные заместители – карбоксильные группы и гетероциклические фрагменты;
- 2) получение и установление кристаллических структур новых координационных полимеров на основе полученных лигандов;
- 3) исследование люминесцентных свойств полученных МОКП, в том числе их способности к детектированию ионов металлов, антибиотиков, токсичных органических соединений;
- 4) выявление взаимосвязей между особенностями строения и люминесцентными свойствами полученных МОКП.

Научная новизна

1. На основе 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола (H_2dcbod) синтезирован первый пример люминесцентного МОКП, содержащего остатки 2,1,3-бензоксадиазола – $[Zr_6O_4(OH)_4(dcbod)_6]_n$ (**МОКП-1**), и показана его способность к детектированию органических аминов и аммиака в воде с рекордно низкими пределами обнаружения.

2. Для МОКП $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$ (**МОКП-2**) найдена не встречавшаяся ранее топология координационной сети $\{3^3 \cdot 4^{18} \cdot 5^5 \cdot 6^2\}$, а в структуре МОКП

$\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{dcdps})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})] \cdot 15\text{DMF}\}_n$ (**МОКП-5**) идентифицирован новый тип 13-связанного вторичного строительного блока $\{\text{Cd}_4(\text{tr})_5(\text{COO})_8\}$ (tr – 1,2,4-триазол-1-ил).

3. Впервые синтезированы и установлена структура и исследованы люминесцентные свойства МОКП, построенных на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (tr_2btd). Для соединения $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**МОКП-3**) впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензотиадиазола, показана возможность селективного детектирования ионов алюминия(III).

4. Соединение $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}] \cdot 15\text{DMF}\}_n$ (**МОКП-5**, dcdps^{2-} – 4,4'-сульфонилдипензоат-анион) имеет одно из самых высоких значений квантового выхода фотолюминесценции (74 %) среди МОКП на основе ионов переходных металлов.

5. На примере соединения $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})] \cdot \text{DMA}\}_n$ (**МОКП-4**, im_2btd – 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол) впервые для МОКП, содержащих остатки 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, показана возможность детектирования госсипола в различных образцах.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные структурные данные депонированы в Кембриджской базе структурных данных и стали доступны для научного сообщества.

2. На основании результатов квантово-химических расчетов предложены механизмы отклика люминесценции МОКП $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$ на присутствие в растворе аминов и аммиака, а также МОКП $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})] \cdot \text{DMA}\}_n$ и $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}] \cdot 15\text{DMF}\}_n$ на присутствие госсипола.

3. Предложено использование соединения $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$ для детектирования аммиака в воде с рекордно низким пределом обнаружения 6.5 ppb, также показана возможность изготовления тест-полосок на основе $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{dcbod})_6]_n$.

4. Показано, что соединение $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})] \cdot \text{DMF}\}_n$ возможно использовать для селективного определения содержания алюминия в водопроводной воде.

5. Показано, что МОКП $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})] \cdot \text{DMA}\}_n$ может быть использован для обнаружения госсипола, в том числе в образцах хлопкового масла.

6. Для соединения $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}] \cdot 15\text{DMF}\}_n$ показана возможность использования для выявления поддельных образцов подсолнечного масла и определения ионов галлия(III).

Методология и методы диссертационного исследования

Работа относится к области химии координационных полимеров. Значительной частью работы является получение и характеристика металл-органических координационных полимеров, оптимизация методик синтеза для получения пригодных для РСА кристаллов. Для характеристики МОКП в работе использовались следующие методы: термогравиметрический

анализ (ТГА), Фурье-ИК спектроскопия, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, S) анализ. Для дальнейшей характеристики и изучения свойств использовалась электронная спектроскопия (УФ), а также записывались спектры люминесценции в твердом виде и суспензиях, исследовалась адсорбция газов.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика синтеза, данные о строении, люминесцентных и сенсорных свойствах МОКП $[\text{Zn}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{dcbod})_6]_n$ (**МОКП-1**).

2. Методика синтеза, данные о строении, топологическом представлении и люминесцентных свойствах соединения $\{[\text{Zn}_3(\text{dim})_2(\text{dcbod})_3]_n \cdot 4\text{DMF}\}_n$ (**МОКП-2**).

3. Методика синтеза, данные о строении и люминесцентных свойствах соединения $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**МОКП-3**); результаты исследования сенсорных свойств **МОКП-3** по отношению к катионам алюминия.

4. Методика синтеза, данные о строении и люминесцентных и сенсорных свойствах соединения $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})] \cdot \text{DMA}\}_n$ (**МОКП-4**).

5. Методика синтеза, данные о строении, люминесцентных свойствах соединения $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}] \cdot 15\text{DMF}\}_n$ (**МОКП-5**). Данные о механизме люминесцентного детектирования госсипола.

Степень достоверности результатов исследований

Экспериментальные данные получены комплексом современных физико-химических методов анализа. 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.

Апробация работы

Результаты, полученные в ходе работы по теме диссертации, докладывались автором на 6 конференциях: XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2023, г. Томск, доклад отмечен дипломом), New Emerging Trends in Chemistry (2023, г. Ереван, Армения), XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (2023, г. Новосибирск), XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (2022, г. Томск, доклад отмечен дипломом I степени за лучший устный доклад), V Молодежной школе-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (2021, пос. Ольгинка, Краснодарский край), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (2020, г. Томск).

Публикации по теме диссертации

Результаты работы представлены в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Опубликовано тезисы 6 докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация данных РФА, ИК-спектров, термограмм, спектров люминесценции, элементного анализа, ЯМР-спектров, а также пробоподготовка для проведения вышеперечисленных исследований. Запись спектров люминесценции проводилась совместно с к.ф.-м.н. А.А. Рядуном. Рентгеноструктурный анализ, первичное решение, уточнение кристаллических структур и депонирование структурных данных проводились диссертантом самостоятельно, либо совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоненко (в случае соединения **МОКП-1** – с к.х.н. Т.С. Сухих). Сорбционные измерения и интерпретация изотерм адсорбции проводились совместно с к.х.н. К.А. Коваленко. Квантово-механические расчеты выполнены д.х.н. А.С. Потаповым. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проходили совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Соответствие специальности 1.4.1 Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует направлениям: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 79 рисунков, 7 таблиц, 12 схем. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), выводов, заключения и списка литературы (264 ссылки) и приложения.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), в рамках проекта РФФИ № 20-33-70026 (руководитель А.С. Потапов) и проекта РНФ № 23-43-00017 (руководитель В.П. Федин). Исследование было поддержано стипендией имени академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Дизайн, структура и свойства люминесцентных металл-органических координационных полимеров

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс координационных соединений, интенсивные исследования которого начались в середине 90-х годов прошлого века. Они представляют собой кристаллические протяженные в одном, двух или трех измерениях координационные соединения, образованные политопными органическими лигандами, связывающими ионы металлов либо их кластеры координационными связями [1]. Исторически, первым синтезированным координационным полимером считается берлинская лазурь – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, полученная в начале восемнадцатого века [2]. Однако детальное понимание химии координационных полимеров стало формироваться лишь в конце XIX – начале XX веков, и одним из первых примеров направленного синтеза полимерных координационных соединений является клатрат Гофмана ($\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$) [3]. Определение его структуры Гербертом Пауэллом в 1952 г. дало старт интенсивным исследованиям соединений такого типа, в ходе которых сформировались подходы к синтезу слоистых (2D) и каркасных (3D) протяженных координационных соединений [4], что в конечном итоге привело к появлению современной области исследования МОКП.

Термин «металл-органический каркас» (МОК) получает распространение после публикации в 1995 г. Омаром Яги работы, в которой описан синтез соединения $[\text{Cu}(\text{BIPY})_{1.5}](\text{NO}_3)$ [5]. Изначально термин использовался, чтобы подчеркнуть особенности состава (ион металла и органический лиганд) и структуры (каркас) соединения. Позже термин приобретает несколько иное значение и подчеркивает особенность структурных свойств этого класса соединений – жесткость каркаса и перманентную пористость, которые и являются причиной исследовательского интереса. На сегодняшний день ИЮПАК определяет металл-органические каркасы как «потенциально пористые (содержащие пустоты) координационные сети с органическими лигандами» [1]. Согласно рекомендациям ИЮПАК, потенциально пористые координационные полимеры в этой работе будут называться металл-органическими каркасами (независимо от размерности), а остальные – металл-органическими координационными полимерами.

На сегодняшний день благодаря возможности тонкой настройки свойств МОКП диапазон предложенных для них применений чрезвычайно широк и включает в себя хранение газов и разделение их смесей [6–22], очистку жидкостей и газов от нежелательных примесей [23–28], каталитические [29–32], электрохимические [33–35], фармакологические [36–38], люминесцентные [39–41] и другие приложения.

Люминесцентные металл-органические координационные полимеры – подкласс МОКП, соединения которого демонстрируют люминесценцию в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра электромагнитного излучения. По сравнению с МОКП в целом, исследование люминесцентных МОКП началось позже, однако эта область развивается чрезвычайно быстро. В следующем разделе подробно рассмотрены причины появления люминесценции в МОКП.

Источником люминесценции в МОКП могут выступать различные его составляющие: органические лиганды, ионы и/или кластеры ионов металлов, а также гостевые молекулы [42]. Стоит отметить, что комбинация нескольких центров эмиссии в структуре одного МОКП возможна и представляет отдельный интерес [43].

В качестве излучающих ионов в МОКП, как правило, выступают ионы лантаноидов, наиболее часто применяемые – Tb^{3+} и Eu^{3+} [44]. Органический лиганд в таких комплексах играет роль «антенны», поглощающей свет с переходом в возбужденное синглетное состояние, которое претерпевает интеркомбинационную конверсию в триплетное. Это делает возможным перенос энергии на катион металла и его релаксацию с излучением кванта света [45] (Рисунок 1).

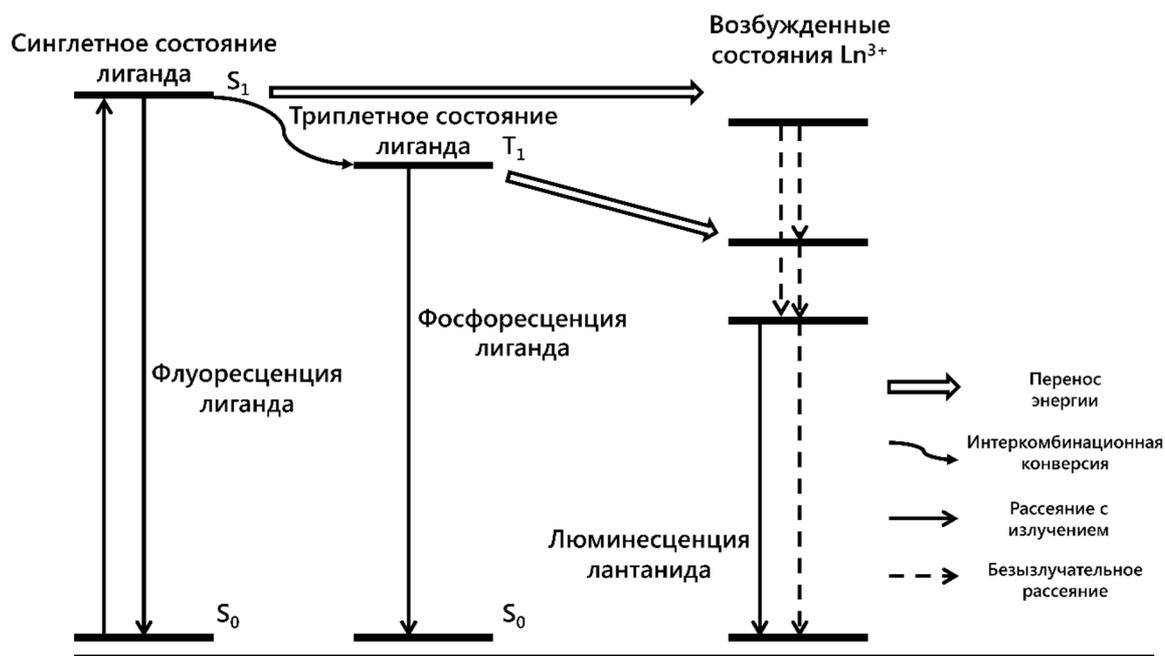


Рисунок 1 – Механизм переноса энергии с молекулы лиганда на ион металла в координационных соединениях лантаноидов.

Катион металла-комплексобразователя может не принимать участия в формировании спектров люминесценции, в таком случае процесс представляет собой флуоресценцию лиганда, то есть его переход из синглетного возбужденного (S_1) в основное состояние (S_0) [46]. Роль металла в данном случае сводится к увеличению «жесткости» структуры лиганда и комплекса в целом, а также к изменению энергетической структуры молекулярных орбиталей лиганда, что приводит к изменению фотофизических характеристик комплекса в сравнении с исходным

лигандом. Комплексообразователями в таком случае могут являться: *s*-элементы (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr и др.), некоторые *p*-элементы (Al, Sc, In), и металлы 12 группы (Zn, Cd, Hg).

Известно огромное количество органических лигандов, комплексы с которыми демонстрируют флуоресценцию. Как правило такие лиганды содержат π -системы различной протяженности, однако даже использование простой терефталевой кислоты позволяет получить люминесцентные МОК со слабой эмиссией в сине-голубом диапазоне видимого спектра. Некоторые распространенные лиганды, используемые для получения МОКП с выраженными люминесцентными свойствами, показаны на Рисунке 2.

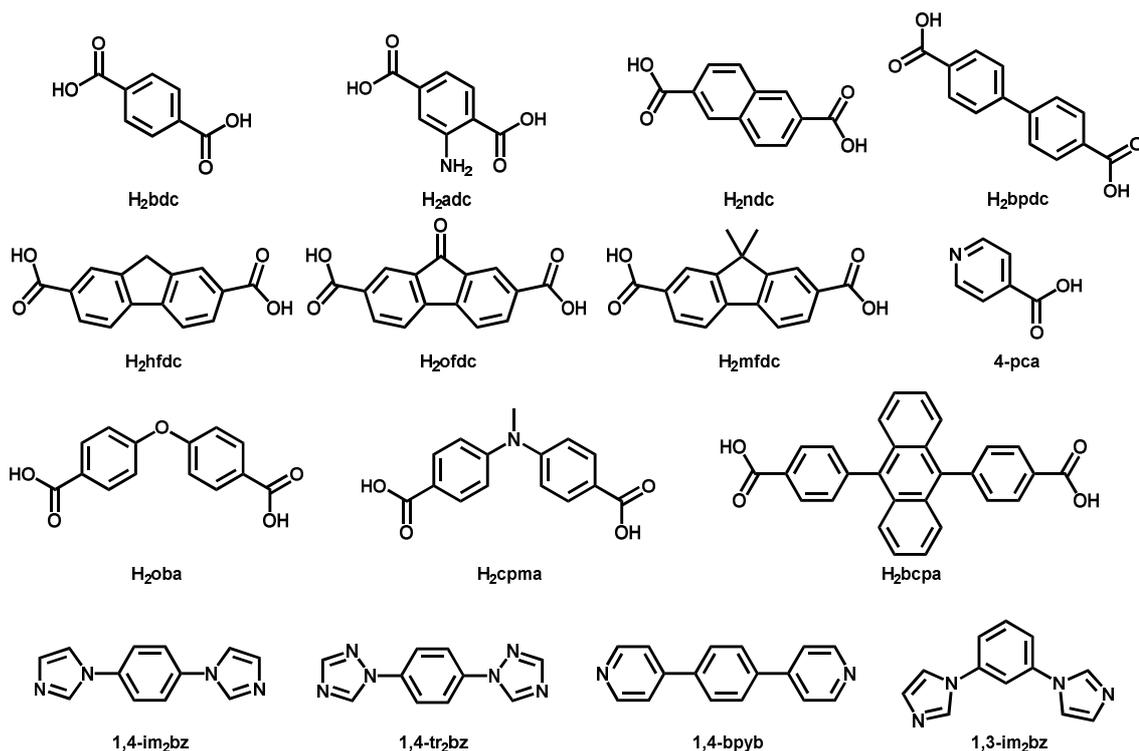


Рисунок 2 – Некоторые лиганды, часто используемые для синтеза люминесцентных МОКП.

1.2 Области применения люминесцентных металл-органических каркасов

Среди областей применения люминесцентных МОКП особого внимания заслуживают: детектирование различных загрязняющих и опасных веществ, создание люминесцентных меток для борьбы с подделками и биовизуализация.

1.2.1 Люминесцентное детектирование

Люминесцентное детектирование основано на изменении фотофизических свойств сенсора, который играет роль «сигнального» устройства, демонстрирующего отклик на присутствие аналита или на изменения физических параметров среды, например, температуры или давления. Чаще всего откликом является изменение интенсивности люминесценции, хотя также известны сенсоры, основанные на изменении времени жизни люминесценции. Изменение интенсивности, в свою очередь, подразделяется на три типа: увеличение («разгорание» люминесценции, *turn-on*), снижение («тушение» люминесценции, *turn-off*) и ратиометрическое

детектирование. Тремя важными показателями эффективности люминесцентных сенсоров являются: предел обнаружения, селективность, и время отклика.

Предел обнаружения (*limit of detection, LOD*) — это наименьшее количество аналита, отклик на которое можно различить на фоне шума сигнала с достоверностью 95 % [47]. Это функция как интенсивности сигнала (чувствительности), так и стабильности сигнала. LOD можно определить из уравнения: $LOD = 3\sigma/k$, в котором σ — стандартное отклонение холостого образца, полученное из большого количества измерений интенсивности люминесценции сенсора в отсутствие аналита, а k — тангенс угла наклона калибровочной кривой (зависимости интенсивности люминесценции от концентрации аналита). Селективность — это способность сенсора определять концентрацию аналита в присутствии других веществ.

К настоящему времени получено большое количество люминесцентных МОК, демонстрирующих отклик фотофизических свойств на самые разнообразные аналиты.

Например, коллектив под руководством *M.C. Das* описал металл-органический каркас на основе ионов Zn^{2+} , 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и производного гидразина, содержащего два пиридинных цикла. Это соединение обладает слабой эмиссией в синей области спектра, интенсивность которой увеличивается до пяти раз в присутствии ионов Cr^{3+} и Al^{3+} (Рисунок 3) [21]. Пределы обнаружения катионов оказались одними из самых низких из известных в литературе на момент публикации работы: 0,49, 0,68 и 0,93 мкМ для Cr^{3+} , Al^{3+} и Fe^{3+} , соответственно. Кроме того, авторами были изготовлены покрытые соединением бумажные тест-полоски для упрощения процедуры детектирования.

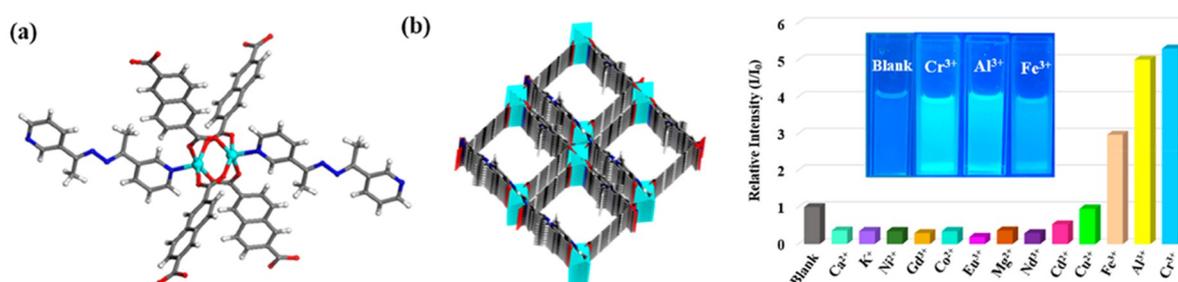


Рисунок 3 – Структура азин-содержащего координационного полимера и «разгорание» люминесценции его суспензии в ДМФА в присутствии катионов Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} [21].

В работе, опубликованной *W. Yang* и соавторами, с использованием пиромеллитовой кислоты и 1,10-фенантролина был получен МОКП на основе ионов Eu^{3+} [48]. Это соединение демонстрирует отклик люминесценции (тушение) на присутствие в воде крайне малых количеств $Fe(III)$ и бензальдегида. Эксперименты по флуоресцентному титрованию показали, что пределы обнаружения составляют 27 нМ для ионов железа и 11 нМ для бензальдегида. Дополнительные

исследования спектров поглощения суспензии МОКП и растворов аналитов показали, что конкурентное поглощение является механизмом, ответственным за люминесцентный отклик.

Люминесцентные МОК также можно применять и для детектирования анионов. Так, *S. Wang* и соавторы получили координационных полимер с формулой $[\text{Eu}_7(\text{mtb})_5(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot \text{NO}_3 \cdot 8\text{DMA} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (H_4mtb – тетра(п-карбоксифенил)метан) [20]. Этот катионный каркасный полимер показал очень высокую гидролитическую стабильность, а также устойчивость к воздействию растворов с высокими (до 14) и низкими (до 2) значениями pH. Соединение продемонстрировало способность обменивать свободные нитрат-противоионы в порах каркаса на анион CrO_4^{2-} , причем этот обмен оказался высокоселективным. Даже присутствие многократно превышающих концентраций других анионов (хлорид, карбонат, и др.) не помешало включению CrO_4^{2-} (Рисунок 4). В результате обмена интенсивность люминесценции каркаса значительно уменьшается. Предел обнаружения CrO_4^{2-} оказался равен 0.56 ppb (частей на миллиард). Кроме дистиллированной воды, авторы использовали морскую и озерную воду в качестве среды для определения хромат-аниона, предел обнаружения в этих случаях оказался выше в 6 раз.

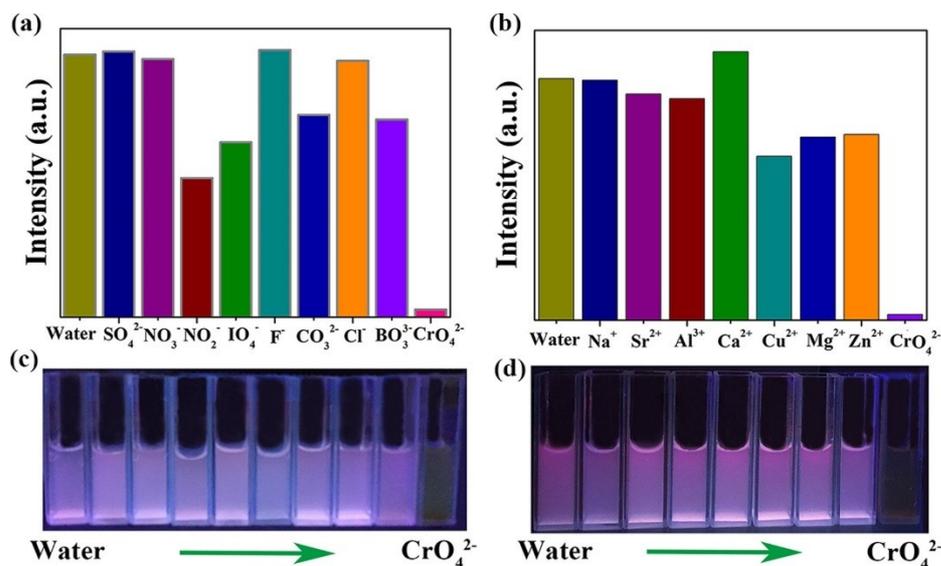


Рисунок 4 – Интенсивность люминесценции $[\text{Eu}_7(\text{mtb})_5(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot \text{NO}_3 \cdot 8\text{DMA} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в присутствии различных (а) анионов и (б) катионов. (с,д) оптические фотографии суспензии $[\text{Eu}_7(\text{mtb})_5(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot \text{NO}_3 \cdot 8\text{DMA} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в присутствии различных количеств CrO_4 и конкурентных катионов и анионов [20].

Обратная ситуация описана в работе, опубликованной *X.-M. Zhang* [49]. Полученный в этой работе МОКП $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_4[\text{Zn}_6(\text{qptc})_3(\text{trz})_4]$ на основе 2,5,2',5'-терфенилтетракарбоновой кислоты (H_4qptc), 1,2,4-триазола (Htrz) и ионов цинка является анионным, зарядовый баланс достигается за счет присутствия в порах катионов диметиламмония, которые образуются в результате гидролиза используемого в реакции растворителя – N,N-диметилформамида (Рисунок

5). Каркас продемонстрировал способность к обмену катионов диметиламмония на ионы различных металлов, что оказывает значительное влияние на его люминесцентные свойства. Включение большинства из протестированных катионов в структуру приводит к различной степени тушения люминесценции, однако в случае катионов Cr^{3+} этот эффект особенно силен. Обмен катионов на Cr^{3+} оказался селективным процессом, и в конкурентном эксперименте степень тушения люминесценции ионами Cr^{3+} не изменялась в зависимости от природы катиона-конкурента. Авторы не провели расчет предела обнаружения, ограничившись константой Штерна-Фольмера K_{sv} равной в этом случае $4,39 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1}$. Кроме того, добавление 1,3,5-тринитрофенола (TNP) так же приводило к сильному тушению люминесценции, что было объяснено перекрыванием спектров возбуждения МОКП и поглощения TNP – эффектом внутреннего фильтра.

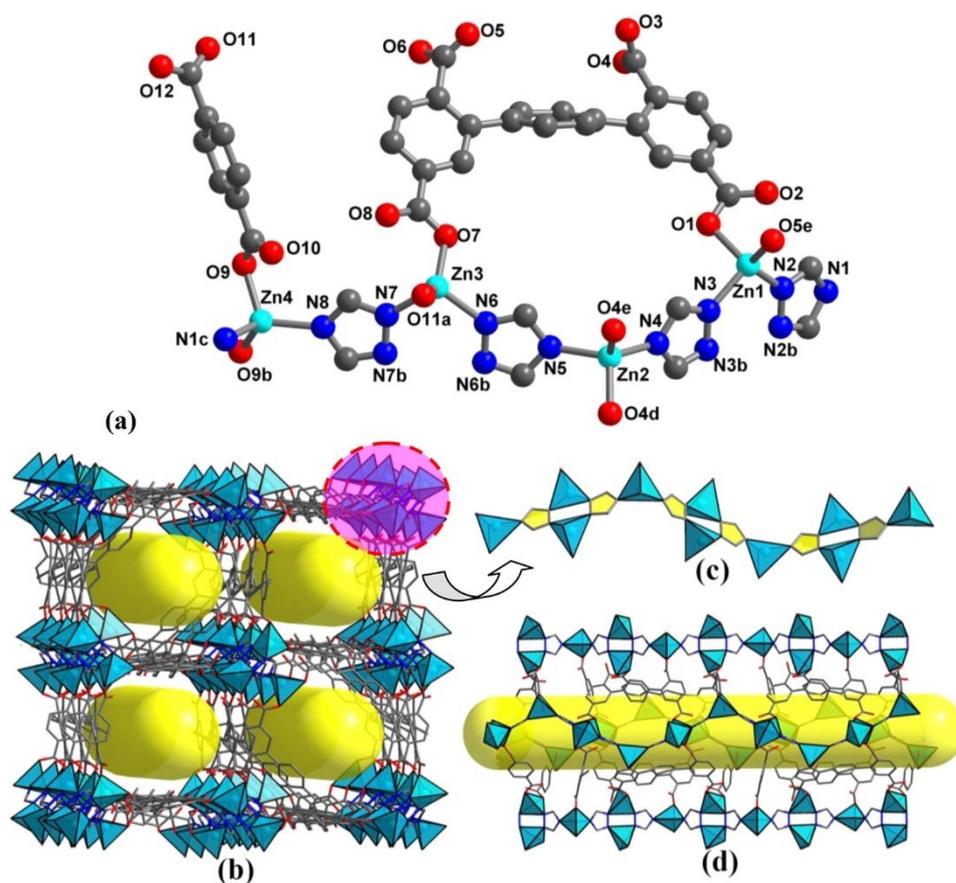


Рисунок 5 – Структура МОКП $[\text{Me}_2\text{NH}_2]_4[\text{Zn}_6(\text{qptc})_3(\text{trz})_4]$ [49].

Как можно заметить из приведенных примеров, МОКП способны детектировать различные по своей природе аналиты как в неводных, так и в водных (для гидролитически стабильных МОКП) средах.

1.2.2 Люминесцентные метки

Изготовление контрафактной продукции – проблема, с которой сталкиваются практически во всем мире. Несмотря на то, что было предпринято множество усилий, включая законодательные инициативы, большое количество контрафактной продукции продолжает

циркулировать в сфере продуктов питания, одежды, электроники и медицины. Помимо экономического аспектов, изготовление и продажа контрафактных продуктов питания представляет серьезную угрозу для населения, так как они не проходят соответствующих процедур контроля и сертификации. Этим обусловлена актуальность работ, направленных на разработку новых методов различения легально и нелегально произведенной продукции.

Одним из предложенных методов является нанесение люминесцентных меток. Люминесцентные МОК особенно интересны для этой области, так как многие из них обладают уникальным фотофизическим откликом на различные физические (облучение светом, приложение тока, нагрев, повышение давления) и химические воздействия (присутствие ионов или малых органических молекул, следов воды, различных газов).

Например, на основе каркаса ZJU-88 состава $[\text{Eu}_2(\text{qptca})(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4] \cdot 3\text{EtOH}$ путем включения в содержащиеся в его структуре полости фотохромного гостя был получен пригодный для нанесения люминесцентных QR-кодов композит [50]. Такой QR-код, нанесенный на синюю бумагу, невидим, однако проявляется при облучении светом с длиной волны 365 нм (Рисунок 6). Он так же может быть «стерт» с помощью облучения светом с длиной волны 300 нм, после чего восстановлен с помощью облучения светом с длиной волны >450 нм.

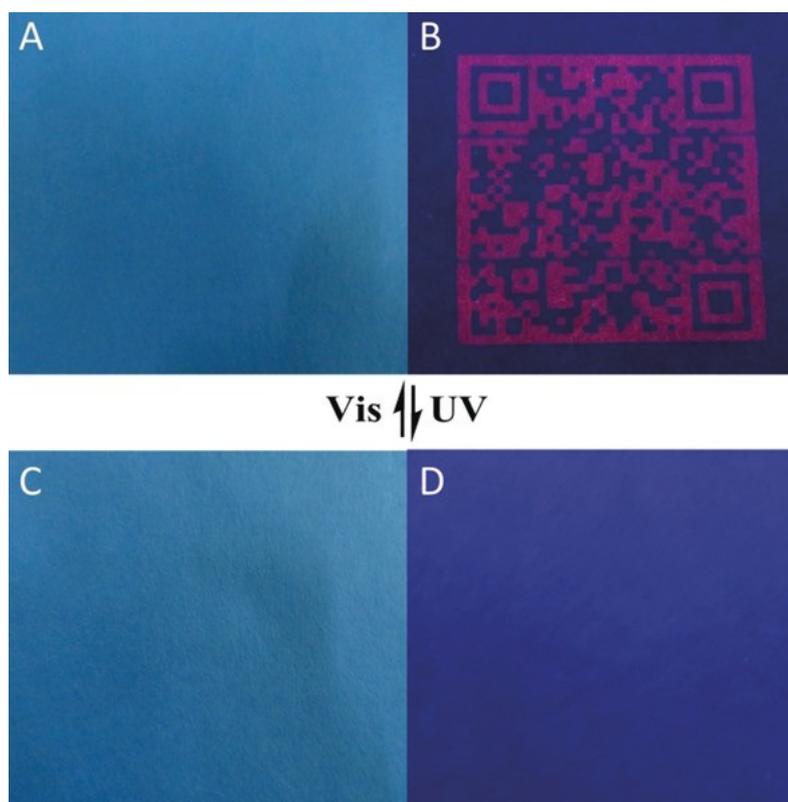


Рисунок 6 – Превращения композита на основе ZJU-88 до (А,В) и после (С,Д) облучения лампой с длиной волны 300 нм [50].

1.2.3 Биовизуализация

Диагностика заболеваний на сегодняшний день немыслима без различных методов визуализации. Флуоресцентная микроскопия – это один из основных инструментов, применяемых в медицинской и исследовательской практике в области клеточной и молекулярной биологии. Вследствие этого, разработка новых флуоресцентных агентов, способных к детектированию различных биологических молекул в живых системах – объемная область, которая включает в себя и разработку биосовместимых люминесцентных МОК.

Так, модификация терефталевой или 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты малеимидом позволила получить каркасы на основе ионов Zr^{4+} , принадлежащие к семейству UiO: Mi-UiO-66 и Mi-UiO-67 [50]. Модификация малеимидом была необходима для придания каркасам сенсорных свойств по отношению к цистеину – аминокислоте, содержащей тиольную группу. Помимо детектирования в водном растворе, авторы провели успешный эксперимент по детектированию цистеина в живых клетках линии HeLa (Рисунок 7). Каркасы показали способность к детектированию цистеина в клетках на нижней границе диапазона возможных концентраций – 30 мкМ.

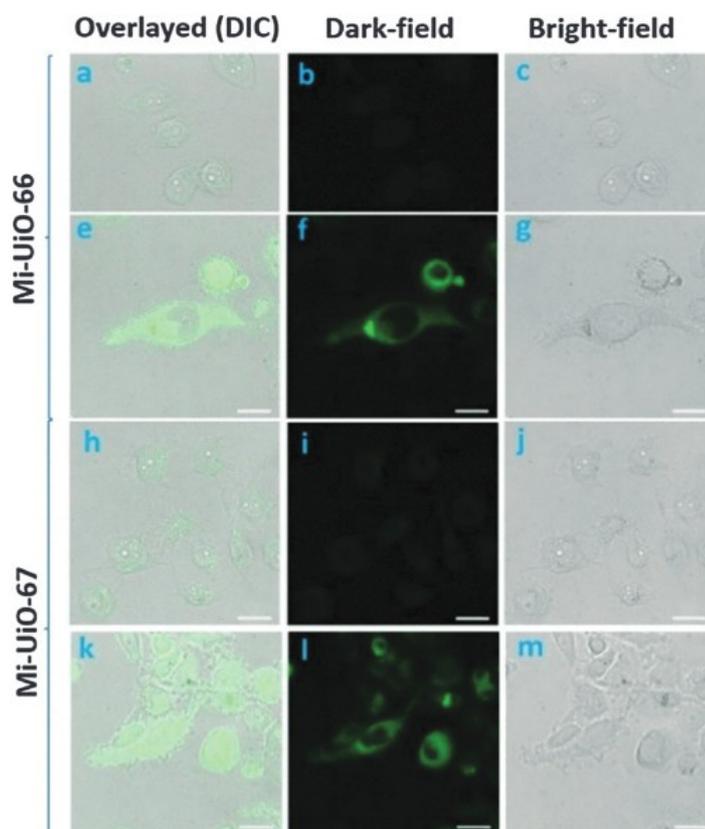


Рисунок 7 – Наложение конфокальные флуоресцентные снимки живых клеток HeLa. Клетки HeLa предварительно инкубировали с N-этилмалеимидом (500 мМ), а затем инкубировали с Mi-UiO-66 (a–c) и Mi-UiO-67 (h–j) (10^{-4} мг/мл). Клетки HeLa, инкубированные с Mi-UiO-66 (e–g) и Mi-UiO-67 (k–m) (10^{-4} мг/мл) [50].

В качестве заключения можно отметить, что, хотя для люминесцентных МОК предложено множество применений, а люминесцентное детектирование является самым распространенным из них, множество проблем, а именно: предсказание стабильности каркаса и селективности его отклика, исследование долговечности сенсорных систем на основе люминесцентных МОК, создание более чувствительных методов анализа для важных в хозяйственной деятельности человека аналитов, остаются нерешенными.

1.3 Металл-органические координационные полимеры на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

В данной работе в качестве лигандов были выбраны производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Причины выбора таких соединений, некоторые области их применения и известные координационные полимеры на основе лигандов, содержащих остатки 2,1,3-бензохалькогенадиазола, рассмотрены в настоящем разделе.

2,1,3-Бензохалькогенадиазолы (bchd) – это класс структурно жестких гетероароматических соединений, содержащих фрагмент азот-халькоген-азот. Структура и нумерация атомов изображены на Рисунок 8 [51,52].

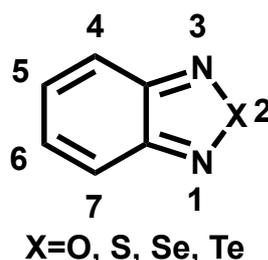


Рисунок 8 – Структура и нумерация атомов в молекулах 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к исследованию производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Это связано с несколькими особенностями их свойств (редокс-активность [53], амфолитность [54,55], интенсивная эмиссия [56,57]), благодаря которым они нашли важные практические применения. Например, производные бензофуразана (2,1,3-бензоксадиазола) используются как флуоресцентные метки [58–63], а так же во флуоресцентных сенсорных системах [64–66]. Производные 2,1,3-бензотиадиазола (btd) являются наиболее изученными. В последние десятилетия было опубликовано большое количество работ, посвященных получению органических полимеров, содержащих остатки btd. Благодаря своим фотофизическим свойствам они находят применение в производстве органических полупроводников (OFET) [67,68], органических светодиодов (OLED) [69–77], солнечных батарей (OPV) [68,78,79], люминесцентных жидких кристаллов [80]. Кроме того, производные btd используются в качестве флуоресцентных меток в биологических исследованиях [81,82]. Производные 2,1,3-бензоселенадиазола (btd) очень близки по свойствам к производным btd.

Вследствие этого, основные области применения его производных практически полностью совпадают с производными btd: получение органических полупроводников [68,83–86], органических светодиодов [87–91], производство солнечных батарей [68,83].

Большое количество работ, связанных с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, посвящено синтезу и исследованию свойств металл-органических дискретных и полимерных координационных соединений. Это обусловлено их выдающимися люминесцентными свойствами и легкостью дериватизации карбоцикла в структуре 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Наиболее популярный способ дериватизации – реакции C-C и C-N кросс-сочетания 4,7-дигалогензамещенных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с подходящими субстратами. Кроме синтетической простоты, этот способ имеет важное преимущество для получения лигандов, пригодных для синтеза МОКП – возможность легко получать содержащие фрагмент bchd геометрические аналоги хорошо изученных лигандов. Это позволяет использовать развитую в химии МОКП концепцию ретикулярной химии. В рамках этой концепции изменение некоторых параметров лиганда (например, длины, путем добавления дополнительных фениленовых фрагментов – переход от терефталевой кислоты к 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоте) при сохранении угла между координирующими функциями и их природы должно приводить лишь к изменению размера пор и окон в структуре МОКП, но не его топологии. Такие МОКП, имеющие одинаковую топологию, но различные по размерам и/или содержанию дополнительных заместителей линкеры, называют изоретикулярными.

В Кембриджской базе структурных данных (версия 5.45, ноябрь 2023 г.) имеется 391 кристаллическая структура координационных соединений с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, из них 182 являются полимерными. Стоит отметить, что и незамещенные 2,1,3-бензотиа- и 2,1,3-бензоселенадиазолы могут выступать в качестве лигандов. Во всех известных кристаллических структурах подобного типа донорными атомами являются атомы азота 2,1,3-халькогенадиазольного цикла. Из 182 полимерных комплексов, 40 содержат bchd, координированные только через атомы азота фрагмента N-X-N и не относятся к области данной работы.

1.3.1 Координационные полимеры с O-донорными заместителями в молекуле 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

Первый МОКП на основе производного 2,1,3-бензотиадиазола был описан в 2013 году [48]. В этой работе из нитрата цинка(II) и 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензотиадиазола был получен каркас, в основе которого лежит строительный блок $Zn_2(COO)_4$ типа «китайский фонарик». Лиганды связывают строительные блоки друг с другом в четырех направлениях, формируя слои. Пятое и шестое положения строительного блока заняты координированными

молекулами диметилацетамида. Однако структура все же является супрамолекулярно трехмерной за счет взаимопрорастания отдельных слоев, причем расположены они практически перпендикулярно друг к другу. Авторы обнаружили, что $\text{Zn}(\text{dcbtd})(\text{DMA}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде суспензии в метаноле демонстрирует значительное увеличение интенсивности люминесценции в присутствии ионов Cd^{2+} . В работе не приводятся данные о пределе обнаружения катионов кадмия(II), как и зависимости интенсивности от концентрации. Вероятно, изученные концентрации являются достаточно большими (1-3 экв. по отношению к МОКП).

При взаимодействии 4,7-ди(3,5-дикарбоксифен-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола и хлорида меди(II) был получен металл-органический каркас на основе катионов Cu^{2+} , изоструктурный известному соединению NOTT-101 [92]. Формула $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]_4 \cdot \text{DEF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была установлена по данным РСА (Рисунок 9). Соединение является перманентно пористым, площадь поверхности, рассчитанная по БЭТ, равна $2209 \text{ м}^2/\text{г}$. В дальнейших адсорбционных исследованиях была обнаружена высокая селективность сорбции CO_2 по сравнению с CH_4 и N_2 .

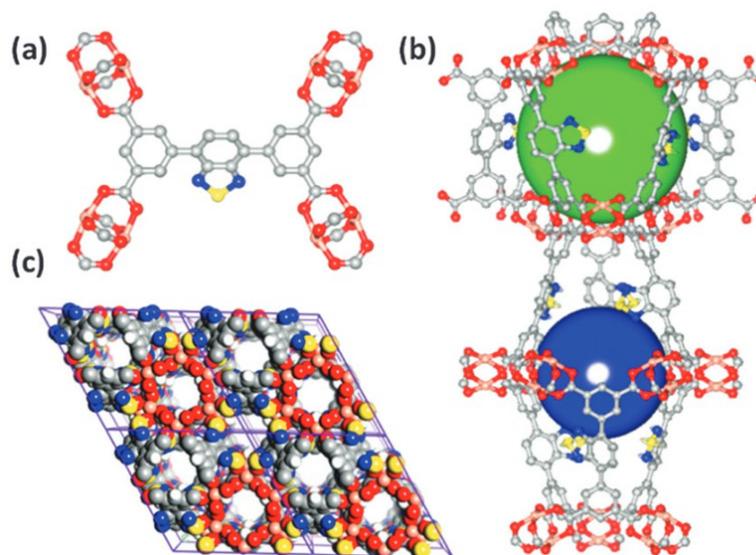


Рисунок 9 – Кристаллическая структура $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]_4 \cdot \text{DEF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (а) Каждый органический линкер соединяется с четырьмя медными строительными блоками $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$; (б) два типа полостей в структуре; (в) СРК-представление открытой трехмерной структуры в направлении с [92].

Позднее [93] авторы расширили исследование, добавив к 4,7-ди(3,5-дикарбоксифен-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолу его бензокса- и бензоселенадиазольные аналоги. Дипольный момент для этого ряда значительно уменьшается и имеет величину 6,23 Д для производного 2,1,3-бензоксадиазола, в то время как для селеносодержащего аналога значение равно 2,61 Д. Такая разница в полярности сказывается на адсорбционных свойствах полученных каркасов: рассчитанные из адсорбционных данных изостерические теплоты адсорбции показывают, что взаимодействие CO_2 наиболее сильно с каркасом, содержащим 2,1,3-бензоксадиазольные фрагменты, самые полярные в изученном ряду. Этот результат показывает, что внесение

полярных фрагментов в структуру МОК может значительно улучшить адсорбционные свойства по отношению к CO_2 .

При взаимодействии 4,7-ди(3,5-дикарбоксифен-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола и нитрата цинка в диметилформамиде [94] образуется МОК состава $[\text{Zn}_2(\text{C}_{22}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{SH}_8)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{DMF} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В структуре этого координационного полимера содержатся одномерные каналы размером $8.2 \times 8.6 \text{ \AA}$. С помощью включения гемицианина пиридиния в полости каркаса авторам удалось добиться получения композитного материала, демонстрирующего двухполосную эмиссию. За появление одной из полос отвечает органический лиганд – производное 2,1,3-бензотиадиазола, второй – флуоресцентный краситель. Соединения с различным процентным содержанием красителя показали линейную зависимость соотношения интенсивности люминесценции на двух максимумах от температуры в различных диапазонах. С помощью трех различных по составу композитов удалось покрыть диапазон от $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Уникальная для этого соединения эффективность переноса энергии с органического лиганда на молекулу красителя обуславливает много большую чувствительность этого сенсора к температуре, чем у ранее известных МОКП с подобными свойствами. Этот результат демонстрирует возможность чрезвычайно тонкой настройки люминесцентных свойств МОКП, даже содержащих в структуре лиганды – эффективные эмиттеры.

В работе [95] описано большое количество Zr-содержащих металл-органических каркасов, один из которых содержит аналог 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензотиадиазола с дополнительными ацетиленовыми мостиками между фенильными кольцами и карбоциклом 2,1,3-бензотиадиазола. Каркас типа UiO на основе шестиядерного кластера $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH}_4)]^{12+}$ показал высокую степень зависимости положения максимума эмиссии от относительной влажности воздуха (Рисунок 10). При повышении влажности от 0 % до 97 % наблюдался батохромный сдвиг максимума от 525 нм до 586 нм. Наличие такого свойства теоретически позволяет использовать это соединение для определения содержания воды в газообразных средах.

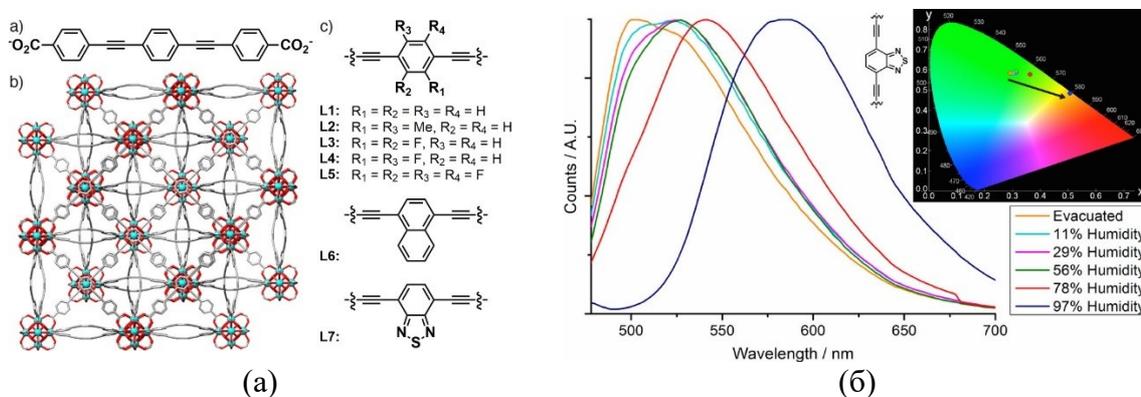


Рисунок 10 – (а) Структуры лигандов, использованных в [95], L7 – производное 2,1,3-бензотиадиазола (б) Спектры эмиссии каркаса Zr-L7 при различной влажности воздуха [95].

Замена удлиняющего фрагмента с этинильной группы на дополнительное фенильное кольцо позволяет синтезировать металл-органический каркас на основе ионов Tb^{3+} состав $\{[(CH_3)_2NH_2]_{0,7}[Tb_2(BTDBA)_{1,5}(lac)_{0,7}(H_2O)_2]_n\}$ (JXUST-19, lac – лактат-анион) [96]. JXUST-19 продемонстрировал высокую гидролитическую стабильность, а также устойчивость к воздействию растворов с различными значениями pH. Кроме того, было показано, что с помощью этого соединения возможно детектировать присутствие бензальдегида и салицилового альдегида, причем откликом является «разгорание» люминесценции, что является очень редким случаем для детектирования ароматических альдегидов (Рисунок 11). Расчетные пределы обнаружения составили 1,74 мкМ для бензальдегида и 1,60 мкМ для салицилового альдегида. В качестве возможных причин разгорания люминесценции были предложены процессы ACE (*absorption-caused enhancement*) и фотоиндуцированный перенос электрона (PET, *photoinduced electron transfer*) от молекулы альдегида к лиганду.

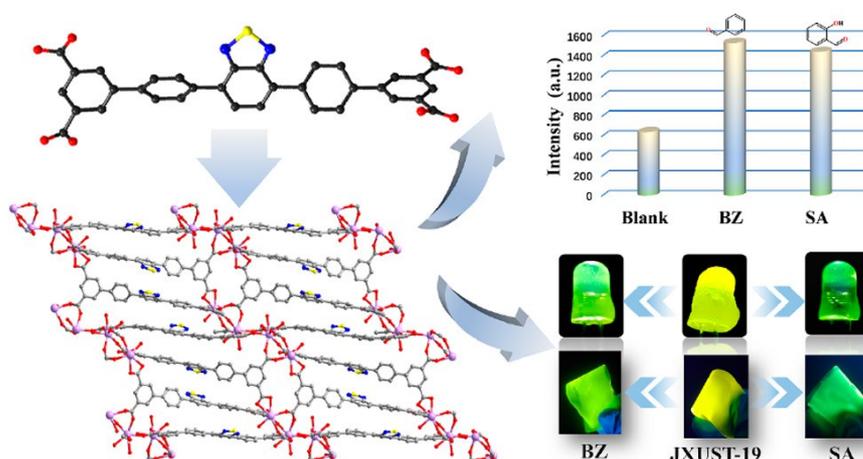


Рисунок 11 – Сверху вниз, слева направо: структура органического лиганда, структура слоя МОКП, интенсивность люминесценции суспензии JXUST-19 в отсутствии и при наличии бензальдегида и салицилового альдегида, люминесцентные пленки и покрытый соединением УФ-светодиод [96].

4,7-Дикарбоси-2,1,3-бензотиадиазол (H_2bdca) при взаимодействии с хлоридом или нитратом кадмия(II) образует два структурно похожих металл-органических каркаса – $[S@Cd_6L_6] \cdot 9H_2O\}_n$ и $[S@Cd_6L_6] \cdot 6H_2O\}_n$ [97]. Интересно, что, несмотря на близкое к терефталевой кислоте строение лиганда, полученные соединения значительно отличаются от всех МОКП, полученных с использованием терефталевой кислоты. Это отличие возникает за счет способности атома азота 2,1,3-бензотиадиазола к координации, в результате чего наблюдается хелатный тип координации (второй атом – O карбоксильной группы). Удивительным является и тот факт, что оба каркаса имеют в основе строительный блок состава $\{SCd_6\}$ (Рисунок 12). По-видимому, атом серы появляется в составе в результате частичного восстановления лиганда до *o*-фенилендиамина. Кроме того, оба соединения продемонстрировали

двухполосную эмиссию, зависящую от длины волны возбуждающего света, полярности растворителя (при измерении люминесцентных свойств суспензий веществ) и pH среды. Эта работа демонстрирует важность наличия большого расстояния между координирующим атомом в структуре заместителя и 2,1,3-халькогенадиазольным фрагментом, что позволит избежать нежелательной координации.

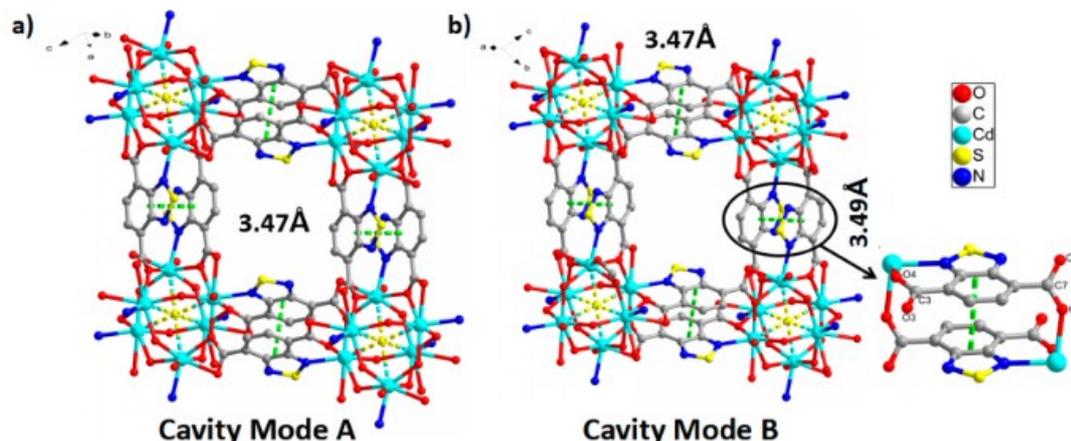


Рисунок 12 – Строение двух типов полостей в структуре $[S@Cd_6L_6] \cdot 6H_2O$ [97].

Используя тот же лиганд, группа китайских ученых получила новый металл-органический каркас, формула которого была установлена методом PCA - $[Zn_2(bdca)_2] \cdot 1,5DMF$ [98]. Авторам удалось показать его необратимое превращение – при облучении УФ-светом произошла реакция декарбонирования органического лиганда. Однако примечательно то, что основной каркас соединения сохранялся после декарбонирования лиганда. Это интересная демонстрация возможности фотохимической модуляции МОКП.

2,1,3-Бензотиадиазол-4,7-дикарбоновую кислоту вводили в реакцию с источником Eu^{3+} , в результате чего получали МОК $\{[Eu_3(bdca)_4(HCOO)(H_2O)_2]\}_n$ (JXUST-9) [99]. Интересно, что в отличие от большинства других МОК на основе ионов лантанидов, содержащих остаток btd, спектр эмиссии $\{[Eu_3(bdca)_4(HCOO)(H_2O)_2]\}_n$ представляет собой набор характерных узких полос эмиссии Eu^{3+} . Эксперименты по люминесцентному детектированию показали, что JXUST-9 является хорошим кандидатом для обнаружения Fe^{3+} , MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$ в водных растворах вследствие тушения эмиссии, а пределы обнаружения составили 0,94 мкМ, 1,23 мкМ и 1,23 мкМ, соответственно.

Коллектив под руководством Омара Яги получил каркас, названный UiO-dcbtd [100]. Это декорированный фрагментами 2,1,3-бензотиадиазола аналог известного МОК UiO-68. Структура соединения была уточнена методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. Каркас продемонстрировал рекордно низкий предел обнаружения аминов в водном растворе – 66 нМ для метиламина. Расчеты и дополнительные эксперименты послужили доказательством механизма:

формирование водородной связи Н-Н-Н, и, как следствие, повышение конформационной жесткости лиганда.

Коллектив под руководством *Jing Li* получил широкий спектр 2,1,3-бензохалькогенадиазолсодержащих МОКП на основе Zr(IV). Синтезированные соединения представляют собой объемную библиотеку люминесцентных МОК, проявляющих яркую люминесценцию во всем видимом спектре. В первой работе использовались лиганды, аналогичные 4,4'-терфенилдикарбоновой кислоте (Рисунок 13) [101]. Этот набор был затем расширен за счет варьирования заместителей в боковых ароматических кольцах, также были выбраны несколько других заместителей, таких как пиразол и пиридин [102]. Затем был разработан другой набор лигандов для построения серии НІАМ-400Х (Х = 0-4) – металл-органических каркасов на основе Zr(IV) с меньшей связностью строительного блока (8-связный, в сравнении с 12-связным блоком семейства UiO). Как следствие меньшей связности, в структуре между строительными блоками присутствуют «вакансии», в которые могут быть введены линкеры с подходящей для досвязывания блоков Zr₆ длиной. Вводя соответствующий размеру «вакансии» второй лиганд (производное терфенилдикарбоновой кислоты, полученное в первом исследовании), они успешно добились эффективного переноса энергии лиганд-лиганд в широком ряду соединений [103]. Этот подход был также применен к линкер-дефицитному каркасу NPF-300 [104]. Это исследование подчеркивает универсальность 2,1,3-бензохалькогенадиазольного фрагмента, люминесцентные свойства которого подвергаются точной настройке с помощью введения различных заместителей в разных частях молекулы.

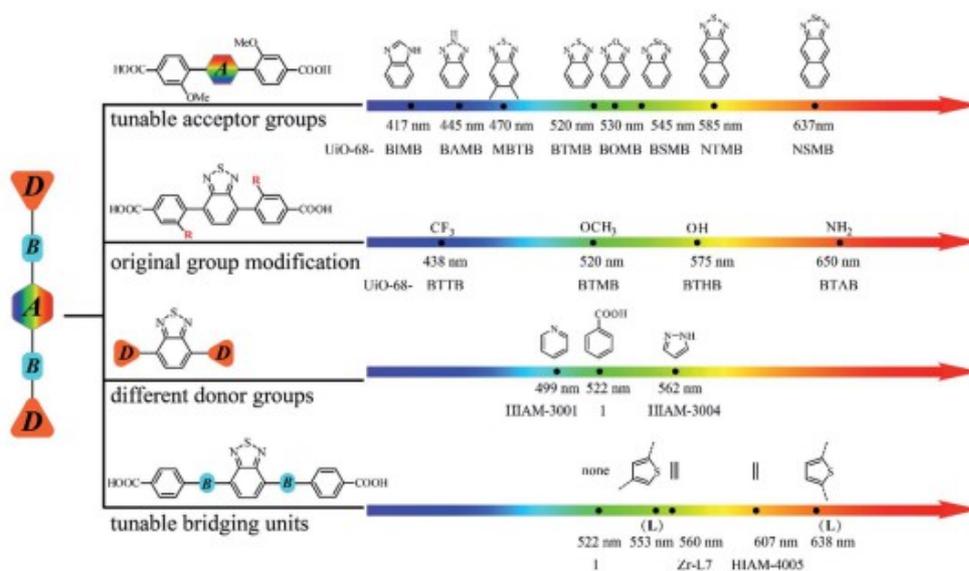


Рисунок 13 – Диаграмма, показывающая структуры исследованных лигандов и соответствующий этой структуре максимум эмиссии люминесценции [101].

Zeng и соавторы описали реакцию соли цинка, лиганда H₂dcbtd и 1,2,4-триазола, приводящую к образованию металл-органического каркаса [Zn₂(trz)₂(dcbtd)]·4DMF [105]. Было обнаружено, что это соединение стабильно в водных растворах при высоких и низких значениях pH. Кроме того, оно продемонстрировало селективный отклик люминесценции (тушение) на присутствие в растворе ионов Fe³⁺. Интересно, что детектирование проводилось как в водном растворе, так и в метаноле. Пределы обнаружения составили 17,0 мМ и 3,1 мМ соответственно. Авторы предположили, что слабые взаимодействия между некоординированными атомами азота в 2,1,3-бензотиадиазоле и катионами Fe³⁺ снижают эффективность переноса энергии между лигандом H₂dcbtd и ионом Zn²⁺ и это приводит к тушению люминесценции.

Позже, комбинируя два лиганда на основе 2,1,3-бензотиадиазола – H₂dcbtd и Bpy₂btd те же авторы получили новый пористый металл-органический каркас типа *pillar-layered* [106] с формулой [Co₂(dcbtd)₂(bpy₂btd)₂]₂·3DMF. Соединение было успешно активировано, что позволило установить его текстурные характеристики и исследовать адсорбционные свойства. МОК [Co₂(dcbtd)₂(bpy₂btd)₂]₂·3DMF продемонстрировал значительную селективность при разделении CO₂/CH₄, а значения селективности IAST были сопоставимы и/или выше, чем для ранее известных пористых материалов: MOF-177, PCN-61, ZIF, ZJNU-40a,44a, SIFSIX, NU-135, NJU-Bai12, HNUST-2,3, цеолитов MFI и активированных углей.

Используя ту же комбинацию лигандов, но соль другого металла (нитрат цинка(II) вместо нитрата кобальта(II)), авторы получили семикратно взаимопроросший 2D металл-органический каркас состава {[Zn₂(dcbtd)₂(bpy₂btd)(H₂O)₂]₂·DMF}_n [107]. Несмотря на многократное взаимопрорастание, каркас содержал одномерные каналы, достаточно большие, чтобы вместить молекулы ДМФА. Авторы обнаружили, что интенсивность люминесценции этого комплекса сильно зависит от pH и значительно усиливается при добавлении этилендиамина к его водной суспензии. Расчетный предел обнаружения этилендиамина составляет 0,87 мкМ, что сопоставимо с другими известными люминесцентных МОК, способными к определению этилендиамина.

4,7-Ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензотиадиазол использовался при синтезе МОК на основе катионов Eu³⁺ {[C(CH₃)₂NH₂][Eu(dcbtd)₂]₂·2H₂O}_n (JXUST-11) [108]. Несмотря на наличие в структуре ионов Eu³⁺, в спектре фотолюминесценции этого соединения присутствует только лиганд-центрированная полоса с максимумом 515 нм. JXUST-11 продемонстрировал значительное «разгорание» флуоресценции при добавлении растворов солей Al³⁺ и Ga³⁺, в то время как все остальные протестированные соли не оказывали заметного эффекта. Однако соли Fe³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺ не вошли в набор протестированных, несмотря на наличие примеров 2,1,3-бензотиадиазол-содержащих МОКП, проявляющих флуоресцентный отклик на эти ионы. Это затрудняет прямое сравнение сенсорных свойств JXUST-11 с другими МОКП, содержащими

остатки 2,1,3-бензотиадиазола. Рассчитанные значения LOD для Ga^{3+} и Al^{3+} составили 10,2 и 2,9 ppm, соответственно.

Взаимодействие 4,7-ди(3,5-дикарбоксифен-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола с нитратом тербия(III) в смеси растворителей на основе диметилформаида приводит к образованию $[\text{Tb}_4(\text{tcbsd})_3(\text{DMF})_4]_n$ (JXUST-12) [109]. Это соединение продемонстрировало обратимый переход монокристалл-монокристалл при выдерживании в различных растворителях и высушивании при повышенной температуре. Кроме того, интенсивность люминесценции для этого каркаса продемонстрировала зависимость от концентрации в водном растворе некоторых антибиотиков – производных нитрофурана (нитрофурантоина (NFT), нитрофуразона (NFZ)). Кроме того, авторы наблюдали «разгорание» люминесценции при добавлении офлоксацина (OFX) и флероксацина (FO, Рисунок 14). Пределы обнаружения NFT, NZF, OFX и FO с помощью JXUST-12 составили 0,39, 0,43, 7,34 и 2,28 мкМ, соответственно.

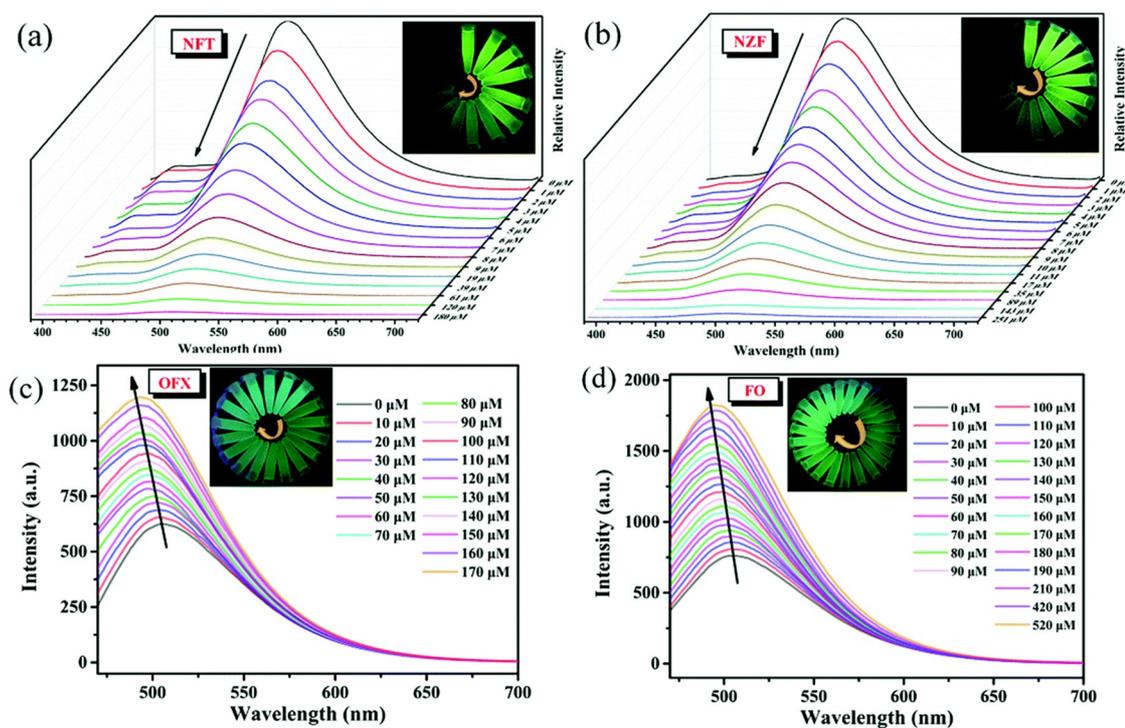


Рисунок 14 – Спектры эмиссии JXUST-12 в присутствии (а) нитрофурантоина (б) нитрофуразона (с) офлоксацина (д) флероксацина [109].

В одной из следующих работ этой группы описан синтез координационного полимера $\{[\text{Cd}_2(\text{dcbsd})_2(\text{BIPY})] \cdot \text{DMF}\}_n$ (JXUST-14) [110]. Это соединение продемонстрировало двойной отклик люминесценции на присутствие L-гистидина в растворе – «разгорание» и смещение максимума эмиссии. В результате эксперимента по флуориметрическому титрованию установлено, что предел обнаружения L-гистидина составляет 11,1 ppm. Кроме того, в этой работе продемонстрирована принципиальная возможность создания функциональных устройств на основе таких МОК. УФ-светодиод с длиной волны излучения, совпадающей с максимумом

возбуждения люминесценции каркаса, был покрыт его тонким порошком. В результате авторы получили светодиод с яркой зеленой эмиссией, которая изменялась на синюю при контакте с раствором гистидина.

В работе [111] описана реакция между лигандом H_2dcbtd и солью Dy^{3+} , приводящая к образованию металл-органического каркаса $\{(H_2O)[Dy(dcbtd)_2(DMF)(H_2O)]\}_n$ (JXUST-24). Скрининг люминесцентного отклика на различные малые молекулы показал, что JXUST-24 может избирательно обнаруживать ацетилацетон с пределом обнаружения 14,7 частей на миллион (14,7 ppm) и салициловый альдегид с пределом обнаружения 17,9 частей на миллион (17,9 ppm).

С использованием лиганда H_4tcbsd был получен МОКП на основе катионов In^{3+} [112]. Соединение с формулой $\{[In(tcbsd)] \cdot Me_2NH_2 \cdot 2H_2O\}_n$ представляет собой дважды взаимопроросший трехмерный каркас, демонстрирующий интенсивную эмиссию с максимумом при 502 нм. Каркас показал значительное тушение люминесценции как в виде суспензии в ДМФА, так и в водной дисперсии при добавлении 4-нитроанилина или нитрофура. Рассчитанные пределы обнаружения составляют 0,24 и 0,2 ppm, соответственно, что делает его пригодным для обнаружения следовых количеств этих веществ.

Интересным примером иного применения МОКП, содержащих ВТД, является работа [113], в которой описан синтез соединения на основе Dy^{3+} с формулой $\{(CH_3)_2NH_2[Dy(dcbtd)_2]\}_n$. Этот МОКП продемонстрировал высокую фотокаталитическую активность в реакции аэробного окисления халконов с образованием флаваноидов. Это первый пример синтеза флавоноидного ядра из халконов. Авторы предполагают, что генерация активных форм кислорода при облучении является вероятной причиной такой каталитической активности.

Соединение $\{[Eu_3(dcbtd)_3(\mu_3-OH)_3(H_2O)]\}_n$ (JXUST-38) было получено взаимодействием 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензотиадиазола и нитрата европия в воде [114]. Этот перманентно пористый каркас обладает яркой эмиссией в зеленой области спектра, интенсивность которой резко возрастает при добавлении к суспензии каркаса 2,6-дипиколиновой кислоты, которая является биомаркером бактерий сибирской язвы. Предел обнаружения дипиколиновой кислоты составил 0,05 мкМ.

Одна из последних опубликованных работ описывает получение каркаса $\{[(CH_3)_2NH_2][Zn_3(bbip)(tcbsd)_{1.5}(OH)] \cdot DMF \cdot MeOH \cdot 3H_2O\}_n$ (JXUST-13) [115]. Трехмерный каркас на основе катионов Zn^{2+} показал относительно высокие результаты в экспериментах по определению протонной проводимости $1.97 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Кроме того, было показано «разгорание» люминесценции каркаса в присутствии катионов Al^{3+} и Ga^{3+} (Рисунок 15).

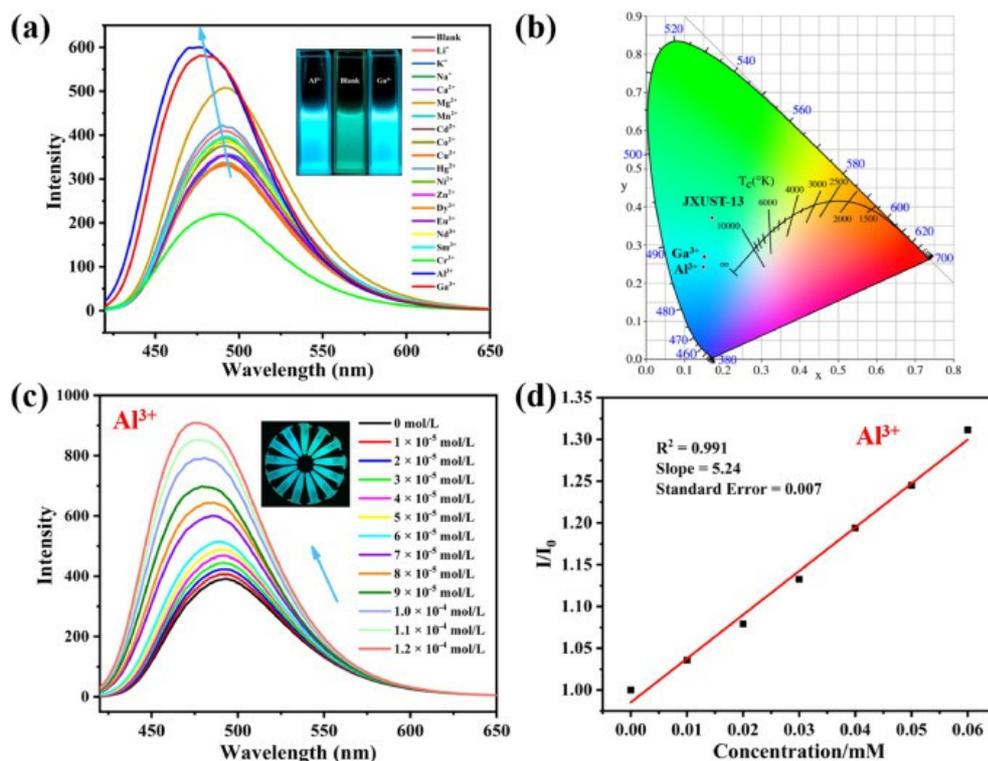


Рисунок 15 – (а) Спектры эмиссии JXUST-13 в присутствии различных катионов (б) Положение цвета эмиссии на диаграмме цветности для JXUST-13 (с) Эксперимент по флуоресцентному титрованию катионов Al³⁺ (д) Линейная аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции от концентрации катионов Al³⁺ [115].

1.3.2 Координационные полимеры с N-донорными заместителями в молекуле 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

Первая работа, в которой описан синтез координационного полимера на основе лиганда, содержащего в основе 2,1,3-бензохалькогенадиазол с N-донорными заместителями, и не проявляющего при этом координации через атомы азота халькогенадиазольного фрагмента, была опубликована в 2016 году [116]. В ней описан синтез четырех соединений состава $\{[\text{Cd}(\text{bpy}_2\text{btd})(\text{bdc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}_2(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{ibdc})_2] \cdot 2\text{DMA}\}_n$, $\{[\text{Co}_2(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{bdc})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, и $\{[\text{Ni}(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{bdc})\}_n$. Для полимеров на основе Zn²⁺ и Cd²⁺ были детально изучены люминесцентные свойства. Максимумы эмиссии соединений находятся при 513 нм и 464 нм, соответственно. Суспензии соединений в ДМФА были исследованы на наличие люминесцентного отклика на нитроароматические соединения, которые могут являться компонентами взрывных устройств. Хотя большинство соединений оказало незначительное влияние на флуоресценцию комплексов, пикриновая кислота (ПА) полностью гасила ее при концентрации 0,1 мМ для соединения на основе Cd(II) и 0,2 мМ для соединения на основе Zn(II). С помощью квантово-механических расчетов авторы установили, что уровень энергии НСМО

пикриновой кислоты лежит ниже, чем у 2,1,3-бензотиадиазол-содержащего лиганда, а у других нитросоединений он расположен выше, что и объясняет эффективность тушения.

Теми же авторами были впоследствии опубликованы данные об еще двух МОКП, содержащих лиганд bpy_2btd [117]. Формулы соединений были установлены по данным РСА: $\{[\text{Zn}_4(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{bdc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{bpy}_2\text{btd})\}_n$, $\{[\text{Cd}_2(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{bdc})_2] \cdot \text{DMA}\}_n$ (Рисунок 16). Оба полимера демонстрировали яркую люминесценцию с максимумами излучения при 514 и 478 нм, соответственно. Авторы проводили эксперименты по детектированию ионов металлов с использованием ДМФА в качестве дисперсионной среды. Добавление Fe^{3+} и Cr^{3+} к суспензии $\{[\text{Zn}_4(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{bdc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{bpy}_2\text{btd})\}_n$ приводило к значительному «тушению» или «разгоранию» флуоресценции, соответственно. Добавление Al^{3+} также приводило к небольшому увеличению интенсивности флуоресценции. Соединение $\{[\text{Cd}_2(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{bdc})_2] \cdot \text{DMA}\}_n$ не продемонстрировало высокой селективности: добавки Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} к суспензии приводили к «разгоранию» люминесценции, тогда как добавление Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , K^+ и Na^+ приводило к «тушению» флуоресценции. Зависимость интенсивности от концентрации была подробно изучена для ионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} . Также было исследован отклик на присутствие в растворе нитросоединений, и было обнаружено, что пикриновая кислота является наиболее эффективным тушителем ($\text{LOD} = 10 \text{ нМ}$).

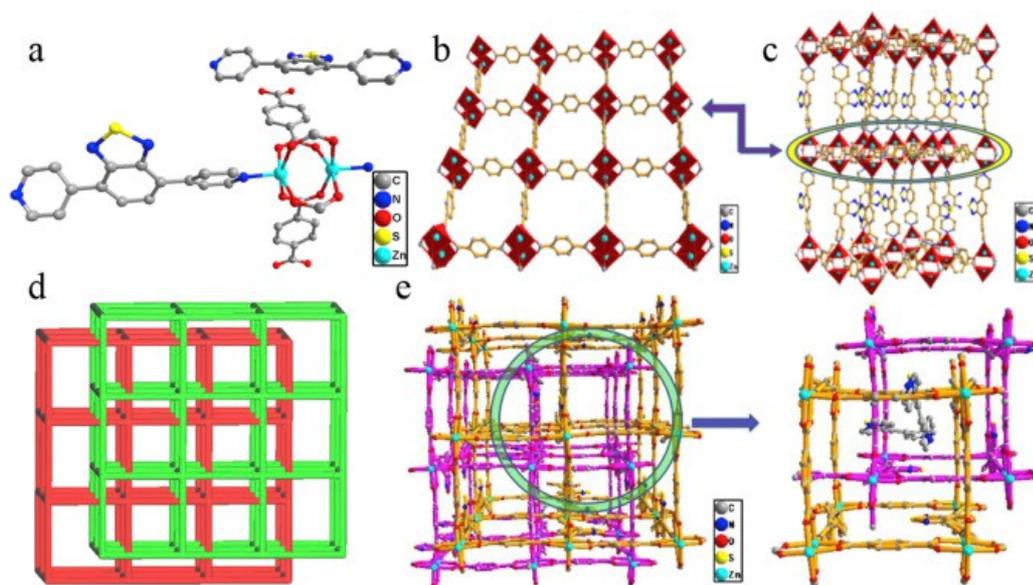


Рисунок 16 – (а) Координационное окружение соединения

$\{[\text{Zn}_4(\text{bpy}_2\text{btd})_2(\text{bdc})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{bpy}_2\text{btd})\}_n$. Атомы водорода не показаны. (б) Слой, образованный терефталевой кислотой и вторичными строительными блоками. (с) Трехмерная структура каркаса (d) Схематичное изображение двукратного взаимопрорастания (е) Проекция двух независимых взаимопроросших каркасов, в поре находится свободный некоординированный лиганд [117].

Добавление в структуру лиганда винилиденовых фрагментов между пиридиновыми кольцами и карбоциклом 2,1,3-бензотиадиазола позволило получить четыре новых комплекса с

различной конформацией лигандов: $[Zn_2(bptda)(dpa)_2]_n$, $\{[Zn_2(bptda)(oba)_2] \cdot 2,75DMF\}_n$, $\{[Zn_4(bptda)_3(oba)_4] \cdot 2H_2O\}_n$ и $[Zn_2(bptda)(dcps)_2]_n$ [118], где *bptda* - 4,7-ди((*E*)-2-(пирид-4-ил)винил)-2,1,3-бензотиадиазол, *H₂dcps* – ди(*p*-карбоксифенил)сульфон, *H₂oba* – ди-*p*-карбоксифениловый эфир, *H₂dpa* - 4,4'-дикарбоксидифениламин. Все полученные комплексы построены на основе двухъядерных вторичных строительных блоков $\{Zn_2(COO)_4(N)_2\}$, но имеют различную топологию. Для этих МОКП была изучена активность в реакции фотокаталитической деградации органических красителей. Родамин В разлагается наиболее эффективно, степень разрушения составляла примерно 34,0 %, 77,0 %, 65,8 % и 69,3 % после 180-минутного облучения для соответствующих фотокатализаторов.

Первым описанным МОКП, содержащим 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (*im₂btd*) в качестве лиганда стал $\{[Co_3(im_2btd)_3(BTC)_2(H_2O)_2]\}_n$ (JXUST-2) [119], соединение было опубликовано в 2020 году. Несмотря на то, что в основе структуры лежат катионы Co^{2+} , соединение демонстрировало слабую флуоресценцию с максимумом излучения при 396 нм. Однако после вымачивания в ДМАА максимум эмиссии смещается на 134 нм в красную область (до 530 нм.) Авторы связывают это с внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии. Учитывая пористость и наличие в структуре Льюисовских основных центров, авторы исследовали ее способность к включению катионов металлов. Было обнаружено, что такое включение возможно, и суспензия соединения в ДМАА демонстрировала значительное «разгорание» флуоресценции при добавлении ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} . С помощью экспериментов по флуориметрическому титрованию были определены пределы обнаружения ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Al^{3+} , равные 0,13, 0,10 и 0,10 мкМ, соответственно (Рисунок 17).

Соединение $\{[Zn(im_2btd)(oba)] \cdot DMA\}_n$ (JXUST-3) [120] получали реакцией *im₂btd*, 4,4'-оксибисбензойной кислоты и нитрата цинка в системе растворителей на основе ДМФА. Несмотря на то, что это двухмерный МОКП, структура является пористой. Авторы обнаружили, что интенсивность люминесценции этого соединения, суспендированного в этаноле, заметно уменьшается в присутствии Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} . Эксперименты по флуориметрическому титрованию показали, что пределы обнаружения соответствующих катионов составляют 55, 49 и 56 нМ. В результате дополнительных экспериментов был сделан вывод, что основным механизмом, стоящим за этим явлением, является конкурентное поглощение энергии.

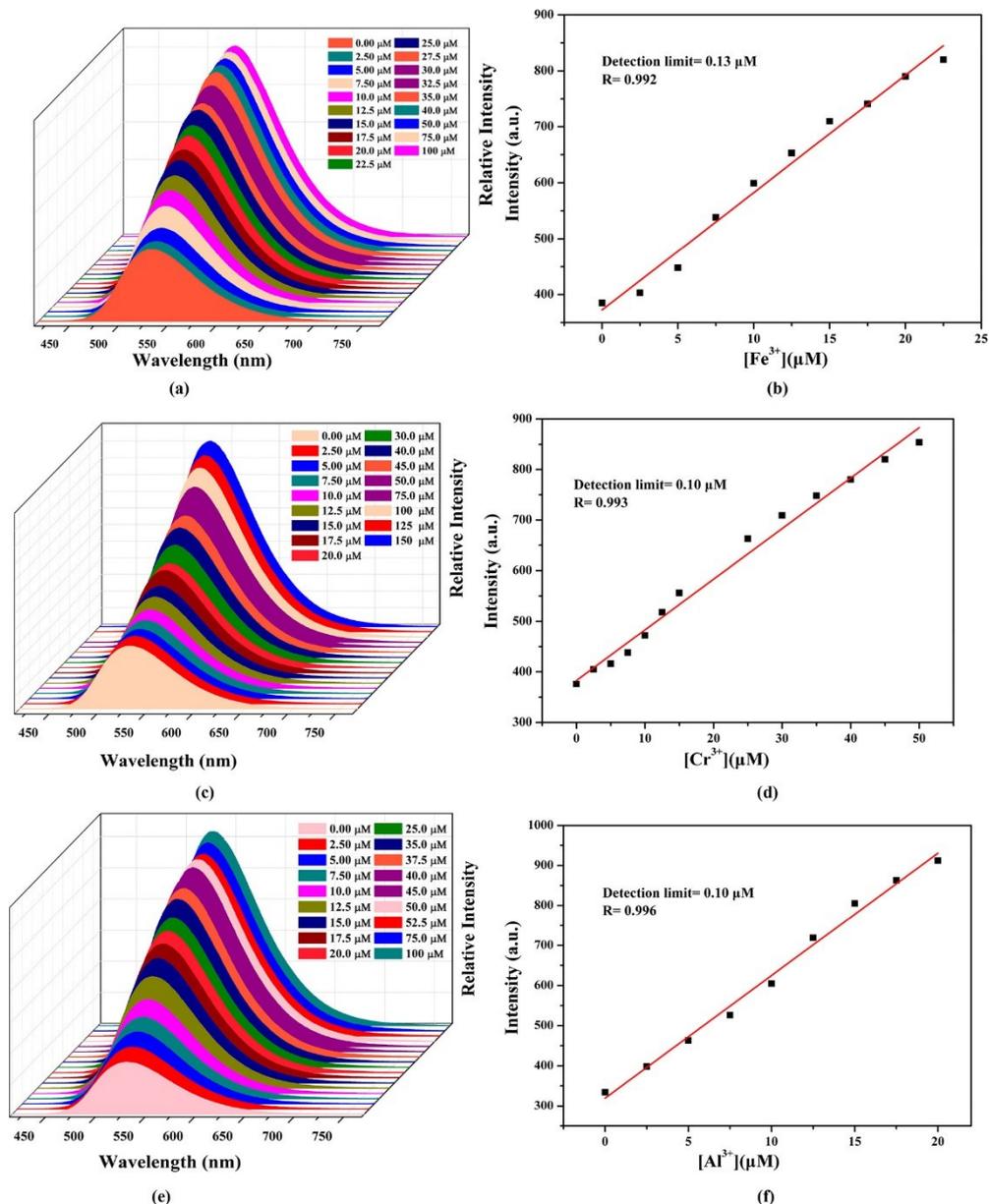


Рисунок 17 – (а) Спектры эмиссии JXUST-2, диспергированного в суспензии ДМА с различной концентрацией ионов Fe³⁺ (с) ионов Cr³⁺ (е) ионов Al³⁺, и линейная зависимость интенсивности флуоресценции JXUST-2 от концентрации ионов (b) Fe³⁺, (d) Cr³⁺ (f) Al³⁺ [119].

Замена ди-*p*-карбоксифенилового эфира на тримезиновую кислоту (H₃btc) приводит к образованию {[Zn₃(im₂btd)(BTC)_{5/3}(μ₃-OH)]_n} (JXUST-4) [121]. Это каркасный люминесцентный полимер с редкой (3,3,7)-связной топологией (Рисунок 18). Авторы приготовили суспензию JXUST-4 в ДМАА и обнаружили, что добавление ацетилацетона (асас) к этой суспензии приводит к значительному «разгоранию» флуоресценции, а также к батохромному сдвигу максимума эмиссии на 20 нм (от 512 до 532 нм). Расчетный предел обнаружения ацетилацетона составил 173 мкМ. Образование эксиплекса между асас и JXUST-4 предложено в качестве вероятной причины такого изменения фотофизических свойств каркаса.

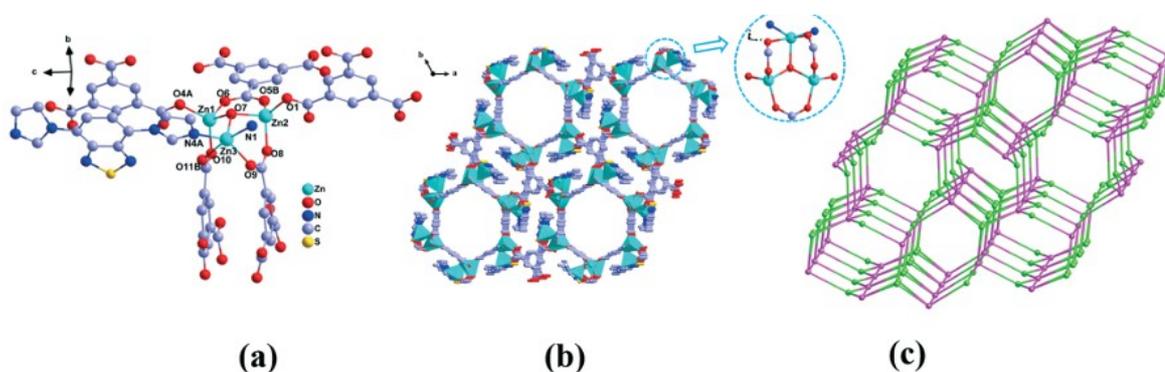


Рисунок 18 – Кристаллическая структура (a) Строительного блока JXUST-4 (b) Фрагмента каркаса, спроецированного вдоль оси c (c) Топологическое представление структуры каркаса [121].

Расширив π -систему заместителя заменой имидазола на бензимидазол, этот же коллектив получил координационный полимер $\{[\text{Cd}(\text{BIM}_2\text{VTD})(2,6\text{-NDC})]\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ [122] (JXUST-6). Он был получен взаимодействием 4,7-ди(бензимидазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазола (BIM_2VTD), соли кадмия и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (H_2ndc) в сольвотермальных условиях. Это соединение показало значительное «разгорание» люминесценции, а также красное смещение максимума эмиссии при добавлении ионов Ga^{3+} или Al^{3+} к его суспензии в ДМФА. Максимальное значение смещения составило 25 нм. Были рассчитаны пределы обнаружения Ga^{3+} и Al^{3+} , которые составили 0,047 и 0,081 ppm соответственно.

Одним из последних описанных примеров люминесцентных МОК, содержащих производное 2,1,3-бензотиадиазола с N-донорными заместителями, является каркас $\{[\text{Cd}(\text{BIM}_2\text{VTD})(\text{bptc})_0,5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (JXUST-33, H_4bptc = бифенил-3,3',5,5'-тетракарбоновая кислота) [123]. По данным рентгеноструктурного анализа, строительные блоки из двух катионов Cd^{2+} связаны лигандом bptc^{4-} в четырех разных направлениях с образованием слоев, которые далее связываются BIM_2VTD с образованием трехмерного двукратно взаимопроросшего каркаса. Для JXUST-33 был продемонстрирован эффект тушения люминесценции в присутствии ацетилацетона, бензальдегида и салицилового альдегида в растворе.

Реакция 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3- бензотиадиазола с нитратом кадмия приводит к образованию координационного полимера $[\text{Cd}(\text{tr}_2\text{btd})_2(\text{AIC})]_n$ (JXUST-18, tr_2btd = 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол и H_2AIC - 5-аминоизофталевая кислота) с 4-связной топологией sql [124]. В этом соединении катионы Cd^{2+} связаны лигандами AIC^{2-} с типом координации $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$ с образованием вторичного строительного блока $\{\text{Cd}_2(\text{COO})_2\}$. Соседние блоки соединяются лигандами tr_2btd , образуя слоистую структуру. JXUST-18 стабилен в водных растворах со значениями pH 3–12 и в кипящей воде. Было показано, что JXUST-18 демонстрирует более чем восьмикратное увеличение интенсивности флуоресценции в

присутствии ионов Fe^{3+} и Al^{3+} , а пределы обнаружения ионов Fe^{3+} и Al^{3+} составляют 0,196 и 0,184 мкМ, соответственно.

Из смеси 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола с аминоизофталевой кислотой и нитратом цинка был получен координационный полимер $[\text{Zn}_2(\text{IM}_2\text{BTD})(\text{AIC})_2]_n$ (JXUST-17) [125]. Для этого соединения была показана высокая стабильность в воде при различных значениях pH, но для проведения экспериментов по люминесцентному детектированию по неизвестной причине был выбран диметилацетамид (ДМАА). Обоснование такого выбора в статье не приводится. Люминесценция суспензии JXUST-17 в ДМАА полностью тушилась в присутствии нитрофурантоина и 2,6-дихлор-4-нитроанилина (DCN). Пределы обнаружения, рассчитанные по данным экспериментов по флуориметрическому титрованию, составляют 0,185 и 0,198 мкМ, соответственно.

По реакции 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола с 3,4-тиофендикарбоновой кислотой (H_2itdc) и нитратом кадмия был получен слоистый МОКП $[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{itdc})]_n$ (JXUST-27) [126]. JXUST-27 имеет двумерную структуру с 4-связной топологией sq1. МОКП сохраняет структуру стабильность при выдерживании в водных растворах со значениями pH 2–13 или в кипящей воде в течение 24 часов. Так же было показано наличие люминесцентного отклика JXUST-27 в виде водной суспензии на присутствие в растворе салицилового альдегида. Откликом в данном случае является тушение люминесценции, предел обнаружения составил 0,087 мкМ.

Заменой 3,4-тиофендикарбоновой кислоты на 2,5-тиофендикарбоновую кислоту был получен МОКП $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{tdc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (JXUST-28) [127], так же представляющий собой двумерную структуру с 4-связной топологией sq1. JXUST-28 продемонстрировал хорошую стабильность в кипящей воде (не менее 5 дней), органических растворителях и водных растворах с значениями pH от 2 до 12 (на протяжении более 24 часов). Кроме того, эксперименты по люминесцентному детектированию показали, что JXUST-28 можно использовать для селективного определения содержания ионов Hg^{2+} в водном растворе вследствие тушения люминесценции. Предел обнаружения ионов Hg^{2+} составил 0,097 мкМ.

Реакция im_2btd с нитратом кадмия и 2,6-нафталиндикарбоновой кислотой приводит к образованию МОКП $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{NDC})]\}_n$ (JXUST-32) [128]. Этот слоистый координационный полимер демонстрирует батохромный сдвиг максимума эмиссии и небольшое «разгорание» в присутствии анионов H_2PO_4^- и CO_3^{2-} . Были определены пределы обнаружения анионов, они составили 0,11 и 0,12 мкМ, соответственно.

Позднее один и тот же лиганд bpy_2btd вводили в реакцию с солями цинка в присутствии различных дикарбоновых кислот. Были получены два новых МОК: $\{[\text{Zn}_2(\text{Hbtc})_2(\text{bpy}_2\text{btd})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}\}_n$ и $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{bpy}_2\text{btd})] \cdot 0,5\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [129]. Оба

соединения обладают интенсивной синей флуоресценцией (450 и 494 нм, соответственно) в твердом состоянии и в суспендированном в различных растворителях виде. Для экспериментов по детектированию использовали суспензию в ДМФА. Оба соединения продемонстрировали способность селективно обнаруживать анионы MnO_4^- (LOD 1,12 и 1,43 мкМ) и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (LOD 2,38 и 0,275 мкМ), а также катионы Fe^{3+} (LOD 0,382 и 1,32 мкМ) в результате тушения люминесценции. Интересно, что для $\{[\text{Zn}_2(\text{Hbtc})_2(\text{bpy}_2\text{btd})(\text{MeOH})_2] \cdot \text{MeOH}\}_n$ интенсивность люминесценции сначала увеличивается при добавлении небольшого количества Fe^{3+} , а при достижении концентрации 0,07 мМ начинает уменьшаться. Стоит отметить и хорошую стабильность соединений, поскольку они не проявляют никаких признаков разложения в присутствии анионов PO_4^{3-} в концентрации 1 мМ, который является сильным основанием. В качестве причин тушения люминесценции авторы называют конкурентное поглощение и перенос энергии каркас-аналит.

4,7-пиридилзамещенный 2,1,3-бензотиадиазол (bpy_2btd) использовался и для получения чрезвычайно редкого примера смешаннометаллического каркаса, содержащего ионы Fe^{2+} и Au^+ [112]. Соединение, имеющее формулу $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy}_2\text{btd})(\text{Au}(\text{CN})_2)_2] \cdot 0,5\text{chry} \cdot 1,5\text{MeCN}$, является трехмерным МОКП, включающим, кроме 2,1,3-бензотиадиазольных лигандов, цианидные мостики. Фрагменты $\text{Au}(\text{CN})_2$ связывают катионы Fe^{2+} в слой (координация к катиону золота происходит через атомы углерода, железа – атомы азота), отдельные слои связаны друг с другом с помощью дипиридилного производного. Инкапсуляция полициклического ароматического углеводорода хризена (chry) в пористую структуру во время синтеза соединения приводит к наличию спин-кроссовера. Эта работа является важным примером, показывающим применимость МОК, содержащих фрагменты 2,1,3-халькогенадиазолов, за пределами области люминесцентного детектирования.

Интересным лигандом является 4,7-ди(1Н-пиразол-4-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол (H_2PBTD) [130]. Продукт его взаимодействия с нитратом цинка, $[\text{Zn}(\text{PBTD})]$ (JNU-204) – пористый каркас, продемонстрировавший хорошую гидролитическую стабильность, а также устойчивость к растворам с очень низкими (3) и высокими (14) значениями pH (Рисунок 19). Основное внимание в работе уделяется исследованию этого каркаса в качестве фотосенсибилизатора. Авторы успешно провели три реакции фотохимического окисления с помощью видимого света, включая окисление арилбороновых кислот, енаминов и окиссульфирование алкинов.

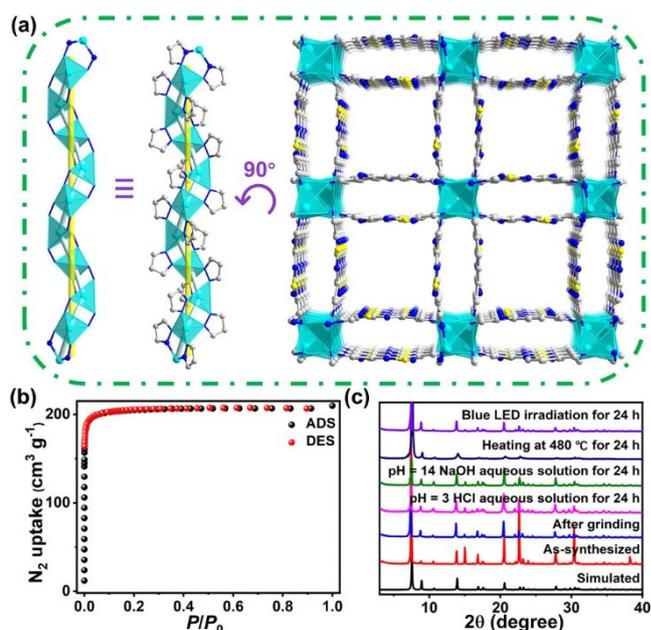


Рисунок 19 – (а) Кристаллическая структура JNU-204. Ионы цинка в тетраэдрическом окружении (голубые тетраэдры) соединены с помощью мостиков пиразольных фрагментов, которые дополнительно сшиваются посредством линкеров PBT в трехмерный каркас с квадратными каналами кристаллографического направления [001]. (Zn — голубой; O — красный; C — серый; N — синий; атомы H не показаны). (b) Изотермы адсорбции/десорбции N₂ JNU-204 при 77 К. (c) Сравнение дифрактограмм только свежеполученного JNU-204 и дифрактограмм после измельчения или обработки кислотами и щелочами (pH = 3 или 14), нагрева (480°C) или облучения светом (синий светодиод) в течение 1 дня [130].

Заменяя в реакции нитрат цинка на нитрат кобальта, удалось получить изоструктурное соединение [Co(PBT)] (JNU-207) [104]. Этот каркас также показал высокую каталитическую активность, для демонстрации которой использовали реакцию окислительного сочетания бензиламинов. Эффективность JNU-207 оказалась выше, чем у его изоструктурного аналога на основе ионов цинка (JNU-204), хотя причина наличия такой каталитической активности осталась той же – эффективная генерация активных форм кислорода при облучении.

Интересна работа [131], в которой получен лиганд на основе 2,1,3-селенадиазола – 4,9-ди(пиразол-4-ил)нафто-2,1,3-селенадиазол. Максимум эмиссии этого соединения расположен в ближней ИК-области – 745 нм. Полученный на его основе металл-органический каркас NIAM-3007 использовали для детектирования малых количеств *n*-фенилендиамина и анилина.

Соединения $\{Cd_3(btc)_2(bpy_2btd)_2\} \cdot 1,5MeOH \cdot 4H_2O\}_n$ и $[Cd_2(indc)_2(bpy_2btd)_2]_n$ были получены в результате взаимодействия 4,7-ди(пиридин-4-ил)-2,1,3-бензотиадиазола с солями кадмия в присутствии дополнительных поликарбоксилатных лигандов [126]. Хотя газоадсорбционные исследования показали, что оба этих соединения непористые, они

продемонстрировали способность обнаруживать ионы Ag^+ , Al^{3+} и Cr^{3+} в водном растворе, что указывает на то, что пористость не является принципиальным условием для наличия люминесцентного отклика. Люминесценция обоих соединений демонстрировала похожее поведение, резко уменьшаясь при добавлении Ag^+ , и увеличиваясь в случае Al^{3+} и Cr^{3+} . Рассчитанные значения LOD для соединений $\{\text{Cd}_3(\text{btc})_2(\text{bpy}_2\text{btd})_2\} \cdot 1,5\text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $[\text{Cd}_2(\text{indc})_2(\text{bpy}_2\text{btd})_2]_n$ составляют 0,56 и 1,47 мкМ для Ag^+ , 4,97 и 0,25 мкМ для Al^{3+} , 3,03 и 0,79 мкМ для Cr^{3+} , соответственно.

1.4 Заключение к обзору литературы

В качестве обобщения всех выше рассмотренных примеров, можно заключить, что производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов являются перспективными для создания люминесцентных МОКП, обладающих селективным откликом люминесценции на различные аналиты. Стоит заметить, что большинство исследований, описывающих получение таких МОКП, посвящено производным 2,1,3-бензотиадиазола. Производные 2,1,3-бензоселенадиазола встречаются значительно реже, а о производных 2,1,3-бензоксадиазола встречаются лишь единичные упоминания. Вместе с тем, зачастую не удается предложить рационального объяснения для наличия у соединений сенсорного отклика. Таким образом, синтез и исследование МОКП на основе таких лигандов представляет существенный интерес.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и растворители

Все использовавшиеся в данной работе реагенты и растворители имели квалификацию не ниже «ч.д.а». Диметоксиэтан для проведения реакций кросс сочетания предварительно выдерживали над металлическим натрием и перегоняли в атмосфере аргона. Исходные дигалогенпроизводные 4,7-дибромо-2,1,3-бензотиадиазол [132–134] и 4,7-дибромо-2,1,3-бензоксадиазол [135,136] были получены по известным методикам исходя из о-фенилендиамина и о-нитроанилина (Схема 1). Спектральные данные полученных соединений совпадали с известными в литературе. Все реакции, если это не упомянуто отдельно, проводились на воздухе.

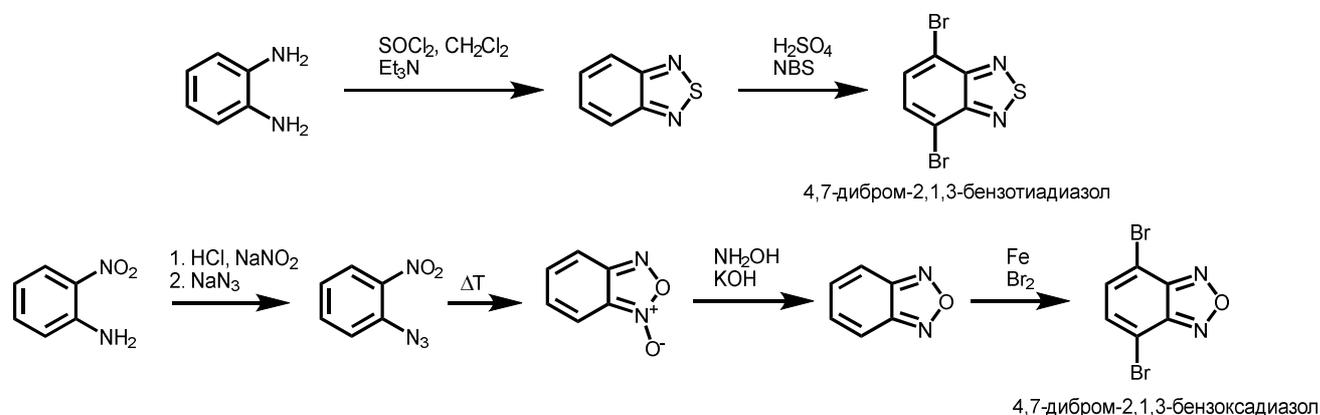


Схема 1

2.2 Синтез лигандов

4,7-Ди(п-метоксикарбонилфенил)бензо-2,1,3-оксадиазол (Me₂dcbod. Схема 2)

К 30 мл диметоксиэтана в 100 мл толстостенном сосуде с тefлоновой завинчивающейся крышкой добавляли 1,00 г (3,60 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензоксадиазола, 1,64 г (10,8 ммоль) фторида цезия, 1,31 г (7,92 ммоль) п-карбоксиметилфенилбороновой кислоты и барботировали через суспензию сильный поток аргона в течение 30 минут, после чего с противотоком аргона добавляли 0,210 г (0,18 ммоль) тетраakis(трифенилфосфин)палладия, сосуд плотно закрывали крышкой и нагревали до 80 °С в течение 48 часов. После окончания реакции смесь переносили в круглодонную колбу и упаривали досуха. Коричнево-оранжевое твердое вещество суспендировали в горячем хлороформе, фильтровали и остаток промывали горячим хлороформом несколько раз. Оранжевый фильтрат упаривали досуха на роторном испарителе. Чистый продукт получали двукратной перекристаллизацией из ацетона. Выход 1,01 г (72 %). Темно-оранжевые игольчатые кристаллы. C₂₂H₁₆N₂O₅ Вычислено (%): С 68,04; Н 4,15; N 7,21; Найдено (%): С 67,8; Н 3,9; N 7,02. ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 8,17 (спиновая система АВ, J_{AB}=10 Гц, 8Н, Ph), 7,78 (с, 2Н, бензоксадиазол), 3,97 (с, 6Н, метил). ¹³C ЯМР (125 МГц, CDCl₃),

δ , м.д.: 166,6, 149,0, 139,2, 130,7, 130,2, 129,4, 128,7, 128,4, 52,4. ИК, cm^{-1} : 3427, 2945, 1716, 1608, 1433, 1284.

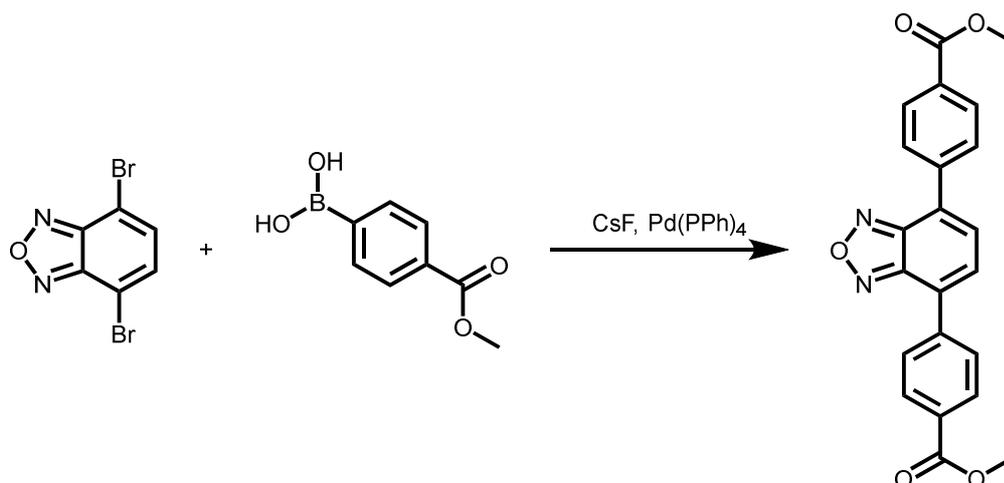


Схема 2

4,7-Ди(п-карбоксифенил)бензо-2,1,3-оксадиазол (H₂dcvod, Схема 3)

4,7-ди(п-метоксикарбонилфенил)-2,1,3-бензоксадиазол (500 мг, 1,39 ммоль) растворяли в горячей смеси MeOH/ТГФ (1:1, 20 мл). После полного растворения добавляли 10 мл 10 % NaOH и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 12 часов. После завершения гидролиза тетрагидрофуран и метанол отгоняли на роторном испарителе, остаток разбавляли горячей водой до полного растворения и зеленовато-желтый раствор фильтровали через стеклянный фильтр. К фильтрату добавляли концентрированную соляную кислоту до значения pH 4. Ярко-желтый осадок отфильтровывали и высушивали в вакуумном эксикаторе (остаточное давление 15 мбар). Выход 0,441 г (95 %). Желтый порошок. C₂₀H₁₂N₂O₅. Вычислено: С 66,67; Н 3,36; N 7,77; Найдено: С 66,8; Н 3,7; N 7,4. ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, 400 МГц), δ , м.д.: 13.4 (с, 2H, карбоновая кислота H), 8.19 (спиновая система АВ, J_{AB}=8 Гц, 8H, Ph), 8.11 (с, 2H, 2,1,3-бензоксадиазол). ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆, 100 МГц), δ , м.д.: 167.3, 149.1, 138.9, 131.7, 131.1, 130.3, 128.8, 127.7.

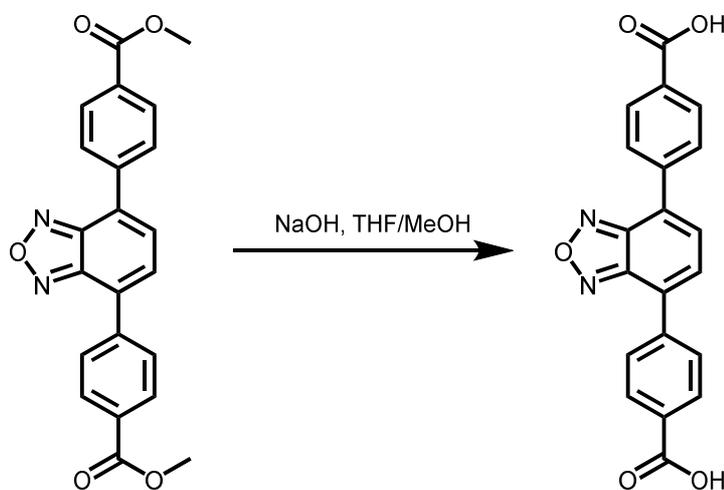


Схема 3

4,7-Ди(1,2,4-триазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол (tr₂btd, Схема 4)

Безводный K₃PO₄ (3,61 г, 17 ммоль) суспендировали с 1H-1,2,4-триазолом (1,17 г, 17 ммоль) в 50 мл диметилсульфоксида и нагревали при 80 °С при перемешивании в течение 30 мин. После этого добавляли 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол (1,00 г, 3,4 ммоль) и смесь перемешивали при 110 °С в течение 24 часов. Затем смесь выливали в смесь воды со льдом и отфильтровывали. Твердое вещество зеленовато-коричневого цвета сушили на воздухе, а чистый продукт получали перекристаллизацией из смеси ДМФА:EtOH (1:1). Яркие зеленые игольчатые кристаллы отфильтровывали от красного маточного раствора и сушили на воздухе. Выход 0,432 г (47 %). Зеленые игольчатые кристаллы. ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃): δ 8,21 (с, 2H, btd), 8,43 (с, 2H, 3H Tr), 9,80 (с, 2H, 5H Tr) м.д. ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃): δ 123,8 (4,7C), 129,3 (5,6C), 141,4 (3C Tr), 150,4 (4a,7aC btd), 196,3 (5C Tr).

Методика синтеза соединения tr₂btd была опубликована группой китайских ученых [137] в ходе выполнения работы, однако в рамках данной работы независимо предложен альтернативный метод, позволяющий получать tr₂btd с большим выходом и без использования хроматографических методов для очистки.

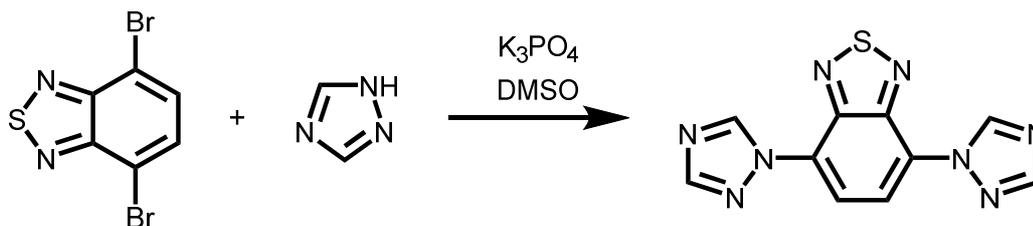


Схема 4

4,7-Ди(имидазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол (im₂btd, Схема 5)

1 г (3,4 ммоль) 4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазола, 1,88 г (13,6 ммоль) карбоната калия, 0,93 г (13,6 ммоль) имидазола, 0,12 г (0,68 ммоль) 1,10-фенантролина и 0,097 г (0,51 ммоль) иодида меди(I) суспендировали в 40 мл ДМФА в толстостенном 100 мл сосуде, после чего через смесь барботировали сильный поток аргона в течение 15 минут. Сосуд плотно закрывали и смесь перемешивали при 150 °С в течение 12 часов. После охлаждения смесь выливали в смесь воды (100 мл) со льдом (50 г). Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе, после чего несколько раз промывали на фильтре кипящим хлороформом (10 мл). Фильтрат упаривал досуха и осадок перекристаллизовывали из смеси диметилформамида и этанола (3:1). Выход 0,421 г (46 %). Оранжевые игольчатые кристаллы. ¹H-ЯМР (500 МГц, CDCl₃), δ: 8,58 с (2H, H_{5,6}), 8,09-7,99 (4H, Im-H_{2,3}), 7,24 с (2H, Im-H₄).

Методика синтеза соединения im₂btd была опубликовано группой китайских ученых [138] в ходе выполнения работы. Однако, так как в рамках работы использовался независимо разработанный альтернативный метод, синтез и характеристика описаны подробно.

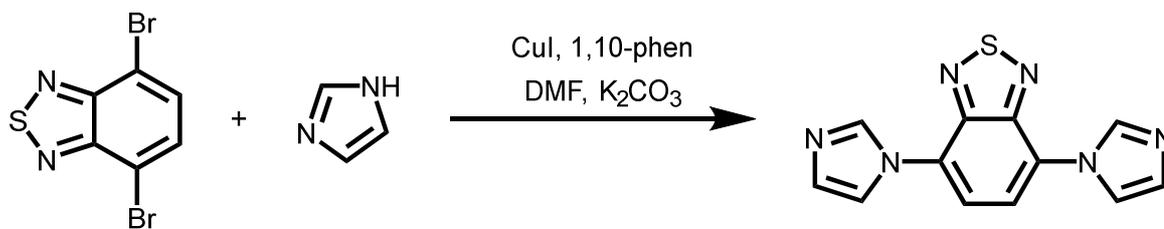


Схема 5

2.3 Синтез координационных соединений

Синтез UiO-68(dcbod) (МОКП-1)

13 мг (0,055 ммоль) $ZrCl_4$, 32 мг (0,28 ммоль) L-пролина и 40 мкл 35%-ной HCl растворяли в 4 мл ДМФА в 4 мл виале с завинчивающейся крышкой и выдерживали при 80 °С в течение 1 часа. После этого в виалу добавляли 20 мг (0,055 ммоль) 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола, закрывали и выдерживали при 90 °С в течение 48 часов. Объем виалы подбирался таким образом, чтобы степень заполнения была максимальной. Образовавшийся на стенках кристаллический осадок отфильтровывали, промывали ДМФА, затем этанолом и высушивали в вакууме. Выход 9 мг (46 %). Желтый порошок. $C_{120}H_{64}N_{12}O_{38}Zr_6 \cdot 30H_2O$. Фазовая чистота подтверждена методом РФА (Рисунок 20). Вычислено: С 42,77; Н 3,71; N 4,99; Найдено: С 43,10; Н 3,41; N 5,02. ТГА: расч. потеря массы на 30 H_2O 16,0 %, Найдено 15,6 % (530 °С).

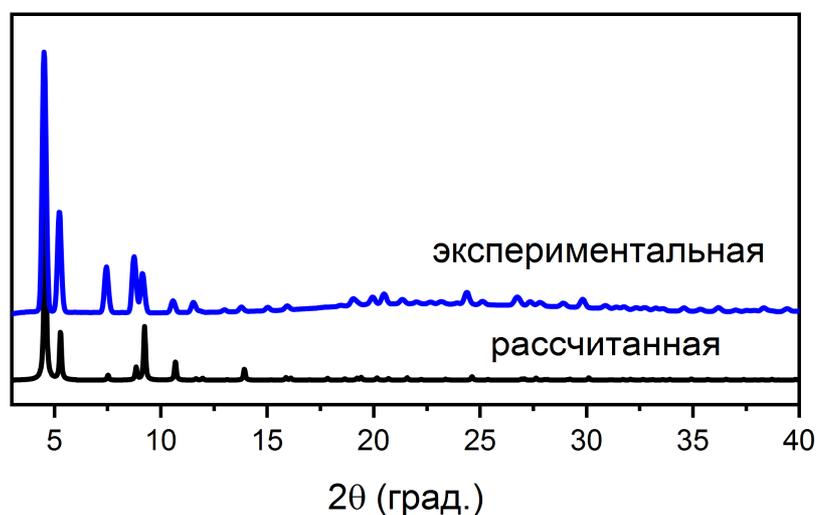


Рисунок 20 – Экспериментальная и расчетная дифрактограммы соединения МОКП-1.

Синтез UiO-68(dcbod)10% (МОКП-1а)

Получен по аналогичной MOF-1 методике, но для синтеза использовали смесь лигандов 9:1 2',5'-диметил-[1,1':4',1''-терфенил]-4,4''-дикарбоновой кислоты и H_2dcbod

Синтез UiO-68(dcbod)1% (МОКП-1б)

Получен по аналогичной MOF-1 методике, но для синтеза использовали смесь лигандов 99:1 2',5'-диметил-[1,1':4',1''-терфенил]-4,4''-дикарбоновой кислоты и H_2dcbod

Синтез $[\text{Zn}_3(\text{dim})_2(\text{dcbod})_3]_n$ (МОКП-2)

Смесь 4,7-(4-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола (5 мг, 0,014 ммоль), ди(имидазол-1-ил)метана (2 мг, 0,014 ммоль) и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 мг, 0,014 ммоль) помещали в стеклянную вialу с завинчивающейся крышкой, добавляли смесь ДМФА—EtOH (1 мл, 3:1) и выдерживали при 100°C в течение 48 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход 0,01 г (45%), желтые ромбические пластинки. Фазовая чистота подтверждена методом РФА (Рисунок 21). Вычислено (%): С 55,70; Н 4,01; N 12,99. Найдено (%): С 54,6; Н 3,9; N 13,05. $\text{C}_{74}\text{H}_{46}\text{N}_{14}\text{O}_{15}\text{Zn}_3 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{EtOH}$. ТГА: потеря массы составила 12,5 %, расчетная для $3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 14,5 %. ИК (cm^{-1}): 3467 (с), 3126 (с), 1668 (с), 1610 (с), 1539 (с), 1373 (с), 1282 (с), 1232 (с), 1087 (с), 844 (ср.).

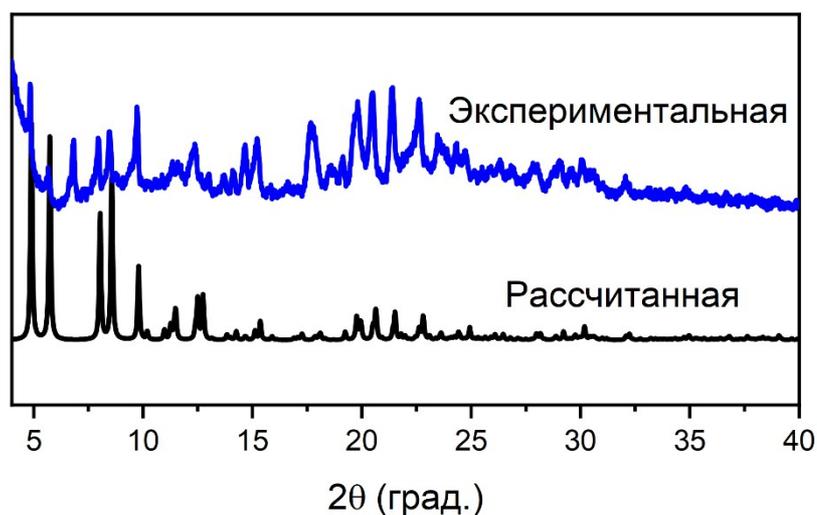


Рисунок 21 – Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы для соединения **МОКП-2**.

Синтез $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})] \cdot \text{DMF}\}_n$ (МОКП-3)

Навеску 5 мг (0,018 ммоль) tr_2btd , 4,5 мг (0,018 ммоль) 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты и 5,5 мг (0,018 ммоль) гексагидрата нитрата цинка растворяли в 1 мл смеси растворителей ДМФА:EtOH (3:1) в 4 мл виале с завинчивающейся крышкой. После обработки ультразвуком смесь нагревали при 100°C в течение 24 часов. Желто-зеленоватые игольчатые кристаллы отфильтровывали, монокристаллы отбирали для рентгеноструктурного анализа. Выход 0,009 г (75 %). Желтые игольчатые кристаллы. $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_9\text{O}_5\text{SZn}$. Фазовая чистота подтверждена методом РФА (Рисунок 22). Вычислено (%): С 49,97; Н 3,26; N 19,43; S 4,94; Найдено (%): С 49,6; Н 3,5; N 17,9; S 4,7. ИК (cm^{-1}): 3500 (ср.), 3000 (ср.), 1656 (с.), 1608 (с.), 1527 (с.), 1386 (с.), 1282 (ср.), 1112 (с.), 983 (с.), 933 (сл.), 858 (с.), 773 (с.), 671 (с.), 615 (сл.), 439 (сл.).

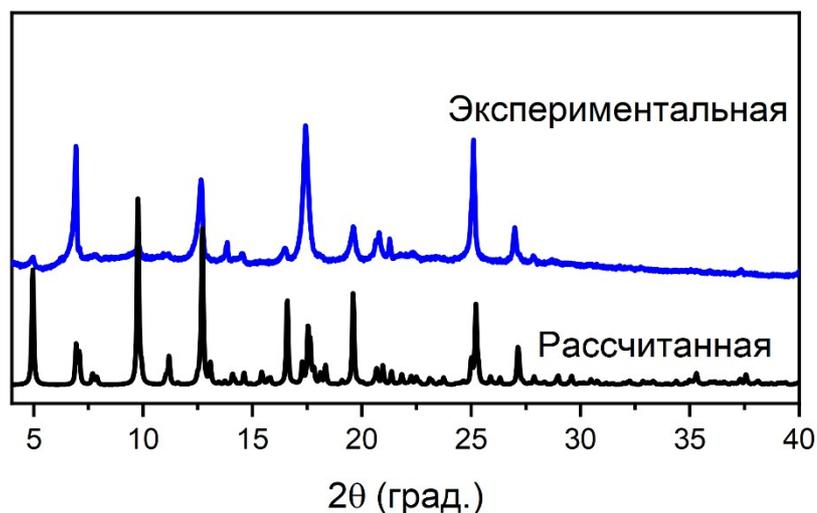


Рисунок 22 – Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы для соединения **МОКП-3**.

Синтез $\{[\text{Cd}(\text{im}_2\text{btd})(\text{dcdps})]\cdot\text{DMA}\}_n$ (МОКП-4)

Смесь 50 мг (0,185 ммоль) im_2btd , 57 мг (0,185 ммоль) H_2dcdps и 57 мг (0,185 ммоль) тетрагидрата нитрата кадмия растворяли в 10 мл смеси ДМАА: H_2O :EtOH (4:2:1) в стеклянной виiale объемом 20 мл, помещали в ультразвуковую баню на 10 мин, после чего нагревали при 100 °С в течение 48 ч. Прозрачные ярко-оранжевые блочные кристаллы отфильтровывали, затем промывали свежим ДМАА и этанолом и сушили на воздухе. Выход 0,117 г (81 %). Оранжевые кристаллы. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{CdN}_7\text{O}_7\text{S}_2$. Фазовая чистота подтверждена методом РФА (Рисунок 23). Вычислено (%): С 46,55; Н 3,52; N 12,67; S 8,28. Найдено (%): С 46,9; Н 3,6; N 12,8; S 8,7. ИК-Фурье (cm^{-1}): 3419 (ср.), 3182 (ср.), 3142 (с), 1649 (с), 1591 (с), 1546 (с), 1519 (с), 1408 (с), 1321 (с), 1251 (ср.), 1161 (с), 1082 (с), 856 (ср.), 748 (с), 624 (с).

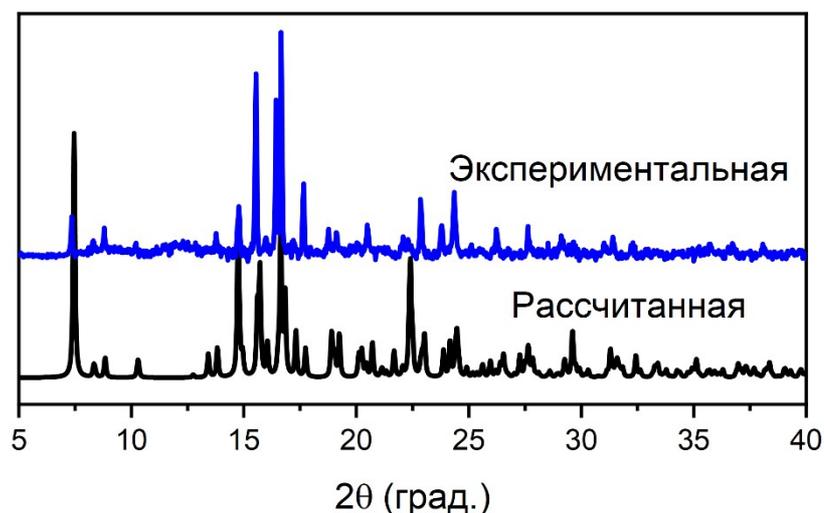


Рисунок 23 – Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы для соединения **МОКП-4**.

Синтез $\{[\text{Cd}_{16}(\text{tr}_2\text{btd})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{EtOH})(\text{dcdps})_{16}]\cdot 15\text{DMF}\}_n$ (МОКП-5)

Две порции (по 5 мл) раствора tr_2btd (50 мг, 0,185 ммоль), H_2dcdps (57 мг, 0,185 ммоль) и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (57 мг, 0,185 ммоль) в 10 мл смеси ДМФ:EtOH (3:1) помещали в два виалы с

завинчивающимися крышками по 20 мл и нагревали при 100°C в течение 48 часов. Прозрачные кристаллы зеленого оттенка отфильтровывали, промывали ДМФА и этанолом и сушили на воздухе. Выход 0,142 г (73 %) (желто-зеленые кристаллы). $C_{371}H_{305}Cd_{16}N_{95}O_{115}S_{26}$. Фазовая чистота подтверждена методом РФА (Рисунок 24). Вычислено (%): С 42,17, Н 2,91, N 12,59, S 7,89; Найдено (%): С 41,8, Н 2,7, N 12,2, S 8,0. ИК-Фурье (cm^{-1}): 3392 (ср.), 3140 (ср.), 2926 (ср.), 1676 (с.), 1600 (с.), 1558 (с.), 1406 (с.), 1298 (с.), 1166 (с.), 1108 (с.), 981 (ср.), 848 (ср.), 742 (с.), 621 (сл.).

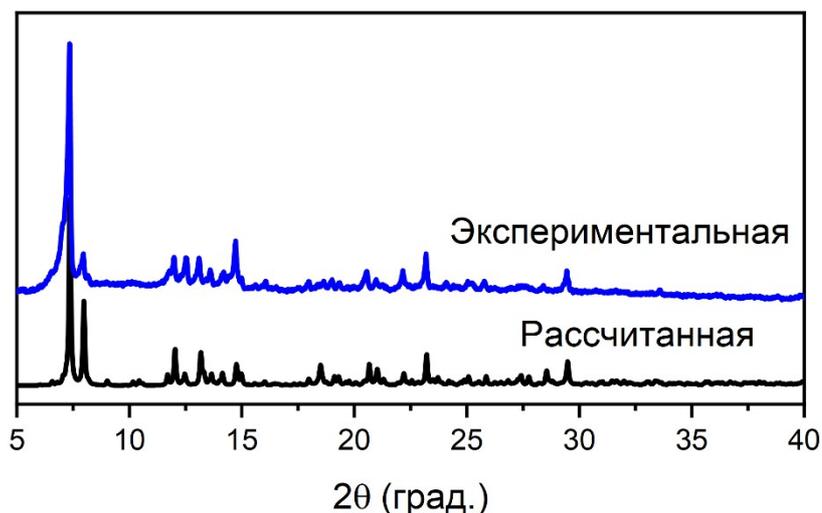


Рисунок 24 – Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы для соединения **МОКП-5**.

2.4 Оборудование и методы исследования

Элементный анализ проводился на приборе Vario Microcube. Термогравиметрический анализ проводился с помощью термовесов NETZSCH TG209 F1 в атмосфере He со скоростью нагрева 10 °C/мин.

УФ-спектры записывали в кварцевых кюветах на спектрофотометре СФ-2000.

Фурье-ИК спектры регистрировали в таблетках КВг в диапазоне 4000-400 cm^{-1} на Фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000 и СИМЕКС ФТ-801 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Данные порошковой рентгеновской дифракции получены на приборах Shimadzu XRD 7000S, Bruker D8 ADVANCE и Tongda TD-3700, излучение $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, диапазон съемки $2\theta = 3-40^\circ$, шаг $0,03^\circ$.

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР спектрометре Bruker AVANCE 500 и Bruker AVANCE III HD.

Спектры флуоресценции, измерение времен жизни и абсолютных квантовых выходов соединений в твердом виде, растворов и суспензий проводили на спектрофлуориметре Horiba Fluorolog 3, оснащенном интегрирующей сферой. Сорбционные измерения проводились на

сорбтометре Quantachrome Autosorb iQ с термостатом TERMEX Cryo-VT-12 для высокотемпературных измерений и приставкой CryoCooler для измерений при 195 К.

Дифракционные данные для монокристаллов соединений **МОКП-1**, **МОКП-3**, были получены на дифрактометре Bruker D8 Venture с CMOS-детектором PHOTON III и источником $\text{CuK}\alpha$ 3.0 (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, для **МОКП-1** – $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Все измерения проводились при температуре 150 К, использовались методы φ - и ω -сканирования. Учет поглощения проводился с использованием программного пакета SADABS [139].

Рентгеноструктурный анализ соединения **МОКП-4** проводился при 150 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Обработка данных проводилась с помощью программного пакета CrysAlisPro.

Дифракционные данные для монокристаллов соединений **МОКП-2**, **МОКП-5** получены на станции «Белок» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Курчатовский источник синхротронного излучения), оснащенной двухкоординатным детектором Rayonix SX165 [140,141]. Интегрирование, учет поглощения и определение параметров элементарной ячейки проводили с помощью программного пакета XDS [142].

Все кристаллические структуры расшифрованы с помощью программы SHELXT [143] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении с использованием программы SHELXL [144] с графическим интерфейсом SHELXle [145]. Позиции атомов водорода рассчитаны по модели «наездника». В случае наличия сильно разупорядоченных молекул растворителей, состав гостевой подсистемы определялся на основании данных алгоритма SQUEEZE/PLATON. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений размещены в Кембриджском банке структурных данных. Кристаллографические данные соединений приведены в Таблице П1.

2.4.1 Методы теоретических исследований

Анализ топологии МОКП проводился с использованием программы ToposPro [146].

Квантово-химические DFT расчеты проводились с использованием пакета Gaussian 09 [147]. Лиганды в структуре МОКП моделировали в анионной форме, заряд которой уравнивали катионами Li^+ . Оптимизацию геометрии моделей МОКП и госсипола проводили на уровне теории B3LYP [148–151] / 6-311+G(2d,p) [152–155]. Для атома Cd в модели MOF-4 использовали псевдопотенциал LANL2DZ [156,157]. Применялась эмпирическая дисперсионная поправка с использованием D3-версии эмпирической дисперсии Гримма с демпфированием Беке-Джонсона [158]. Отсутствие мнимых мод колебаний для

оптимизированных структур в всех случаях подтверждало их соответствие минимумам на поверхности потенциальной энергии.

2.4.2 Эксперименты по люминесцентному детектированию

Расчет предела обнаружения

Предел обнаружения (LOD) рассчитывали как $3\sigma/k$, где σ - стандартное отклонение десяти измерений интенсивности люминесценции холостых образцов, а k – тангенс угла наклона прямой, полученной из линейной аппроксимации зависимости относительной интенсивности тушения (или разгорания) от концентрации аналита [47].

Эффективность тушения люминесценции в линейном диапазоне оценивалась с помощью уравнения Штерна-Фольмера $I_0/I = 1 + K_{SV}[C]$, где K_{SV} -константа тушения (M-1), $[C]$ -молярная концентрация тушителя (моль/л), а I_0 и I – интенсивности люминесценции до и после добавления тушителя, соответственно.

Для МОКП-1

Эксперименты по флуориметрическому определению аминов в воде. Для приготовления стабильной суспензии 1 мг **МОКП-1** диспергировали в 10 мл воды с помощью обработки ультразвуком в течение 1 часа. Суспензию оставляли отстаиваться на 24 часа, после чего собирали стабильную суспензию, не затрагивая осевшую на дно часть **МОКП-1**. Собранную суспензию использовали для экспериментов по флуоресцентному детектированию, для чего в кварцевую кювету добавляли 3 мл суспензии и записывали спектры люминесценции, перемешивая суспензию перед каждым измерением.

Флуориметрическое титрование аминов. Аликвоты (10 мкл) растворов различных аминов с концентрацией $9 \cdot 10^{-4}$ М, приготовленные либо растворением амина в воде (для диэтиламина, анилина), либо разбавлением его водного раствора (33 % для метиламина, 40 % для диметиламина, 25 % для аммиака) добавляли к суспензии **МОКП-1** (3 мл), после чего сразу же регистрировали спектр люминесценции.

Для МОКП-2

Эксперименты по флуориметрическому определению ионов алюминия. Для приготовления суспензии 10 мг **МОКП-2** тщательно растирали в ступке, затем обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа в 10 мл ДМАА и оставляли отстаиваться на 24 часа. Отбирали стабильную суспензию над осадком и использовали в экспериментах по люминесцентному детектированию.

Для скрининга влияния катионов металлов 250 мкл суспензии разбавляли до 1,98 мл свежим ДМАА и добавляли раствор нитрата металла (10^{-3} М, 20 мкл) до достижения концентрации 0,01 мМ, выдерживали в течение часа и регистрировали спектр люминесценции.

Для оценки влияния других катионов на обнаружение Al^{3+} растворы готовили как описано выше, но к каждому раствору дополнительно добавляли раствор Al^{3+} (10^{-3} М 20 мкл, концентрация каждого из ионов M^{x+} и Al^{3+} по 0.01 мМ).

Определение содержания Al^{3+} в водопроводной воде. Для определения содержания Al^{3+} в водопроводной воде подкисленную пробу воды объемом 100 мл упаривали досуха, перемешивали твердый остаток с 1 мл ДМАА, отфильтровывали нерастворившуюся часть, добавляли аликвоту 100 мкл фильтрата к суспензии **МОКП-2** и регистрировали спектр люминесценции. Для расчета концентрации методом добавок после этого к суспензии добавляли порцию раствора Al^{3+} с известной концентрацией и вычисляли концентрацию Al^{3+} в водопроводной воде из относительных изменений интенсивности.

Для МОКП-4

Эксперименты по флуориметрическому определению токсичных органических веществ и ионов металлов. Суспензию **МОКП-4** готовили по следующей методике: 20 мг **МОКП-4** измельчали в агатовой ступке и обрабатывали ультразвуком в 20 мл этанола в течение 30 минут. Затем отбирали 500 мкл полученной суспензии и разбавляли ее этанолом до объема 1,98 мл. Для скрининговых тестов использовали 10^{-2} М растворы нитратов металлов (аликвота 20 мкл) и 10^{-3} М растворы (аликвота 20 мкл) антибиотиков и токсичных органических веществ.

Для экспериментов по флуориметрическому титрованию 2 мл холостой суспензии **МОКП-4** помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см и добавляли по 10 мкл 0,1 мМ раствора ацетата госсипола в этаноле с шагом 10 мкл, после каждого добавления записывали спектр люминесценции при длине волны возбуждения 310 нм.

Для МОКП-5

Эксперименты по флуориметрическому определению токсичных органических веществ и ионов металлов. Суспензии **МОКП-5** готовили так же, как и **МОКП-4**, однако для определения госсипола в образцах хлопкового масла люминесценцию изучали при длине волны возбуждения 290 нм. Для скрининговых тестов использовали $1 \cdot 10^{-2}$ М растворы нитратов металлов (аликвота 20 мкл) и $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы (аликвота 20 мкл) антибиотиков и токсичных органических веществ. Анализ образцов подсолнечного масла проводился при длине волны возбуждения 315 нм, которая оказалась оптимальной по чувствительности для данной среды.

Для анализа проб масла готовили растворы госсипола в подсолнечном масле с концентрацией 200 ppm. Порцию 10 мкл этого раствора масла добавляли к суспензии **МОКП-5** в кварцевой кювете и тщательно перемешивали. После измерения вводили добавку стандартного раствора госсипола в этаноле и рассчитывали концентрацию госсипола в масле.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе описан синтез и исследование свойств для семи новых координационных полимеров, пять из которых относятся к различному структурному типу. Информация о составе и проведенных исследованиях для всех соединений представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Состав и методы исследования полученных соединений

Условное обозначение	Формула	Исследованные аналиты
МОКП-1	$[Zr_6O_4(OH_4)(dcbod)_6]_n$	Органические амины, аммиак
МОКП-1a	$[Zr_6O_4(OH_4)(dmtdc)_{5,16}(dcbod)_{0,84}]_n$	–
МОКП-1b	$[Zr_6O_4(OH_4)(dmtdc)_{5,97}(dcbod)_{0,03}]_n$	–
МОКП-2	$\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$	–
МОКП-3	$\{[Zn(tr_2btd)(bpdc)] \cdot DMF\}_n$	Катионы металлов
МОКП-4	$\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$	Катионы металлов, антибиотики, госсипол
МОКП-5	$\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$	Катионы металлов, антибиотики, госсипол

3.1 Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера циркония(IV) с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом (МОКП-1)¹

3.1.1 Синтез и структура МОКП-1

Соединение **МОКП-1**, которое является представителем известного семейства МОК U_iO-68 (Рисунок 25, а), было получено в результате направленного синтеза в рамках подхода ретикулярной химии (Схема 6). Лиганд H₂dcbod является геометрическим аналогом 4,4'-терфенилдикарбоновой кислоты, что позволяет получить каркас семейства U_iO-68, поры которого декорированы остатками 2,1,3-бензоксадиазола. Систематическое варьирование условий синтеза (температуры, концентрации, соотношения реагентов, типа модулятора и его количества, продолжительности реакции) позволило достичь образования монокристаллов **МОКП-1** размером ~40 мкм из смеси H₂dcbod, ZrCl₄ и L-пролина в соотношении 1:1:5 при нагревании до 90 °С в диметилформамиде с добавлением 5 эквивалентов 35 % HCl.

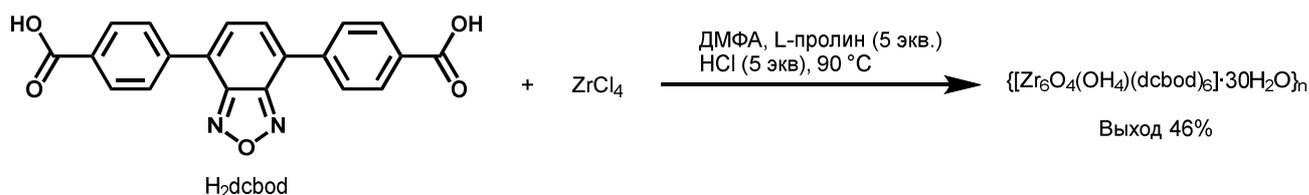


Схема 6

¹ Результаты опубликованы в работе [261]

Соединение кристаллизуется в кубической сингонии с общей 12-связной топологией UiO-68. В типичной для таких соединений пространственной группе $Fm-3m$ симметрия положения органического лиганда выше симметрии самой молекулы; что приводит к разупорядочению 2,1,3-бензоксадиазольного фрагмента по 8 положениям (Рисунок 25, б). Были также рассмотрены решения в пространственных группах с более низкой симметрией, однако для них наблюдался тот же вид разупорядочения. Таким образом, 2,1,3-бензоксадиазольный фрагмент статистически разупорядочен в элементарной ячейке. Это явление довольно характерно для семейства UiO-68 и упоминалось для родственных соединений [159,160].

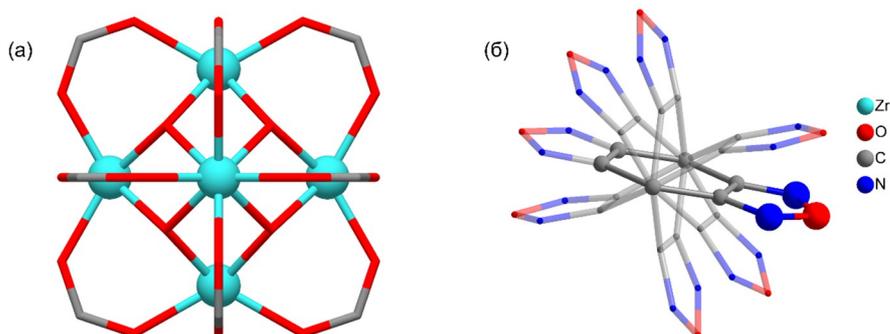


Рисунок 25 – (а) Строительный блок МОКП семейства UiO. (б) Разупорядочение лиганда по восьми позициям.

Структура построена на основе строительного блока $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$, в котором треугольные грани октаэдра Zr_6 имеют дополнительные вершины в виде четырех μ_3 -O и четырех μ_3 -OH-групп (Рисунок 25, а). Строительные блоки (кластеры циркония) соединены друг с другом двенадцатью линкерами, в результате чего образуется трехмерная координационная сеть с базовой топологией FCU (*face-centered cubic*) (Рисунок 26). В структуре каркаса можно выделить два типа полостей, а именно октаэдрические (приблизительный диаметр пор 25 Å в наибольшем измерении) и меньшие по размерам тетраэдрические (приблизительный диаметр пор 14 Å).

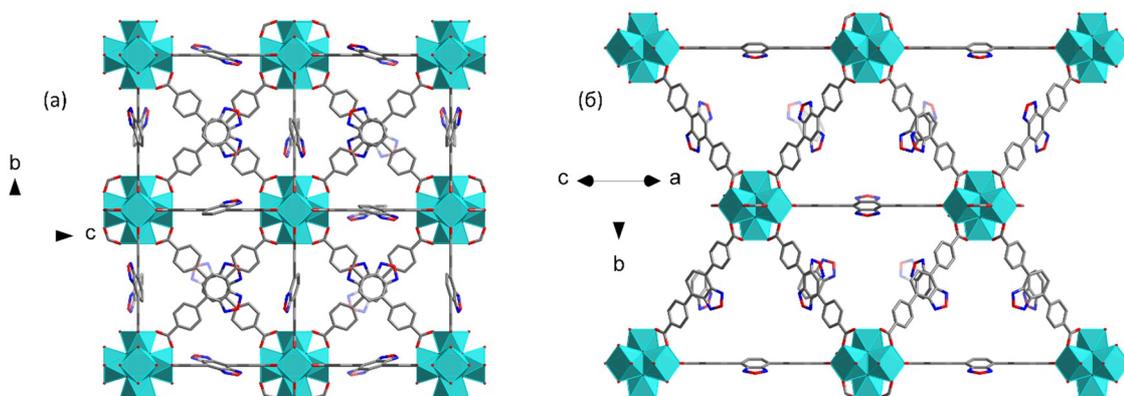


Рисунок 26 – Кристаллическая структура МОКП-1. (а) Вид вдоль оси a . (б) Вид вдоль направления $(a+c)$.

L-пролин не входит в состав конечного продукта, его роль заключается в так называемой «модуляции» синтеза **МОКП-1**. Положительный эффект добавок больших количеств монокарбоновых кислот на качество получаемых кристаллов для МОКП на основе ионов Zr^{4+} – хорошо известное и описанное явление [161–163]. В качестве модуляторов были исследованы и другие монокарбоновые кислоты (бензойная, муравьиная, трифторуксусная), однако образцы, полученные с использованием L-пролина показали наибольшую удельную площадь поверхности в адсорбционных исследованиях.

3.1.2 Сорбционные свойства МОКП-1

Термогравиметрический анализ подтвердил, что молекулы растворителя могут быть удалены из пор **МОКП-1** при температуре около 150 °С, а активированный каркас стабилен до 550 °С (Рисунок 27, а). Потеря массы активированного образца при небольшом нагревании связана с влагой, адсорбированной из атмосферы при хранении образца.

В процессе оптимизации условий синтеза **МОКП-1** в качестве модуляторов исследовалось несколько монокарбоновых кислот. Хотя получить кристаллический образец можно с использованием любого из исследованных модуляторов, природа монокарбоновой кислоты оказывает значительное влияние на кристалличность и, следовательно, пористость структуры. Для оценки пористости полученных материалов были проведены эксперименты адсорбции азота при 77 К. Для этого образцы активировались заменой сольватных молекул воды и диметилформамида на хлороформ с последующим нагреванием до 120 °С в вакууме. Все они демонстрировали типичные изотермы адсорбции I типа. Трифторуксусная кислота и муравьиная кислота в качестве модуляторов позволяют синтезировать лишь низкопористые образцы **МОКП-1** с площадью поверхности 330 м²/г и 230 м²/г, соответственно (Рисунок 27, б). Это значительно ниже того значения, которого можно было бы ожидать для каркаса типа UiO-68. Использование бензойной кислоты позволяет получить образец с большей пористостью, о чем свидетельствует пятикратное увеличение удельной площади поверхности и более чем трехкратное увеличение объема пор (Рисунок 27, б). Использование L-пролина и соляной кислоты позволило получить образец с самой высокой удельной площадью поверхности по БЭТ в 2712 м²/г, что, хотя и ниже, чем для UiO-68 с незамещенной терфенил-4,4'-дикарбоновой кислотой (3728 м²/г), но близко к теоретическому максимуму с учетом наличия относительно объемного 2,1,3-бензоксадиазольного фрагмента и сравнимо с удельной площадью поверхности каркаса PCN-57, построенного на основе 1,4-ди(п-карбоксилфенил)-2,3,5,6-тетраметилбензола (2572 м²/г) [164]. Эти результаты иллюстрируют важность тщательного подбора условий синтеза, и, в особенности, модулятора, при синтезе Zr(IV)-содержащих металл-органических каркасов.

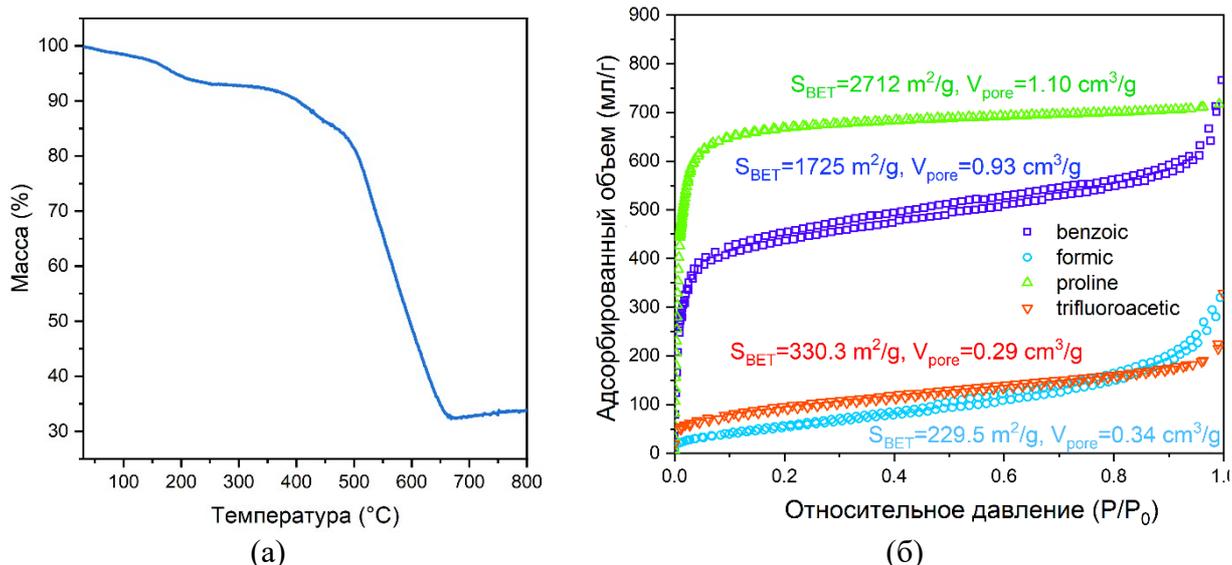


Рисунок 27 – (а) Кривая ТГА активированного соединения **МОКП-1**; (б) изотермы адсорбции азота при 77 К для различных образцов **МОКП-1**.

Зачастую разница в площади поверхности для металл-органических каркасов на основе катионов Zr^{4+} возникает за счет различной степени дефектности образцов, полученных с использованием различных модуляторов и их концентраций. Степень дефектности полученных соединений была количественно определена с помощью ЯМР (Рисунки П2-П4), подробности эксперимента приведены в главе 2. Установлено, что, несмотря на большую разницу в площади поверхности, образцы не имеют заметной разницы в содержании дефектов (Таблица 2). Было обнаружено, что во всех образцах имеются дефекты, заключающиеся в нарушении стехиометрии между оксоциркониевыми кластерами и органическими лигандами. Количество линкеров, содержащееся в образцах, отличается в меньшую сторону от теоретически необходимого, в литературе такие соединения называются линкер-дефицитными (*linker-deficient*) (1 вакансия линкера на кластер Zr для образца, полученного с использованием бензойной кислоты, 0,9 вакансии линкера для образца, полученного с использованием L-пролина и 0,8 вакансии линкера для образца, полученного с использованием муравьиной кислоты (Таблица 2).

Таблица 2 – Содержание дефектов в образцах **МОКП-1**, полученных с использованием различных модуляторов, определенное методом ЯМР

Модулятор	Содержание лиганда, %	Количество недостающих линкеров на кластер $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$
Бензойная кислота	62,4	1,0
Муравьиная кислота	65,2	0,8
L-пролин	63,9	0,9

3.1.3 Люминесцентные и сенсорные свойства МОКП-1

Твердотельная люминесценция лиганда H_2dcbod и координационного полимера **МОКП-1** изучались при комнатной температуре. Спектры возбуждения и эмиссии приведены на Рисунке 28.

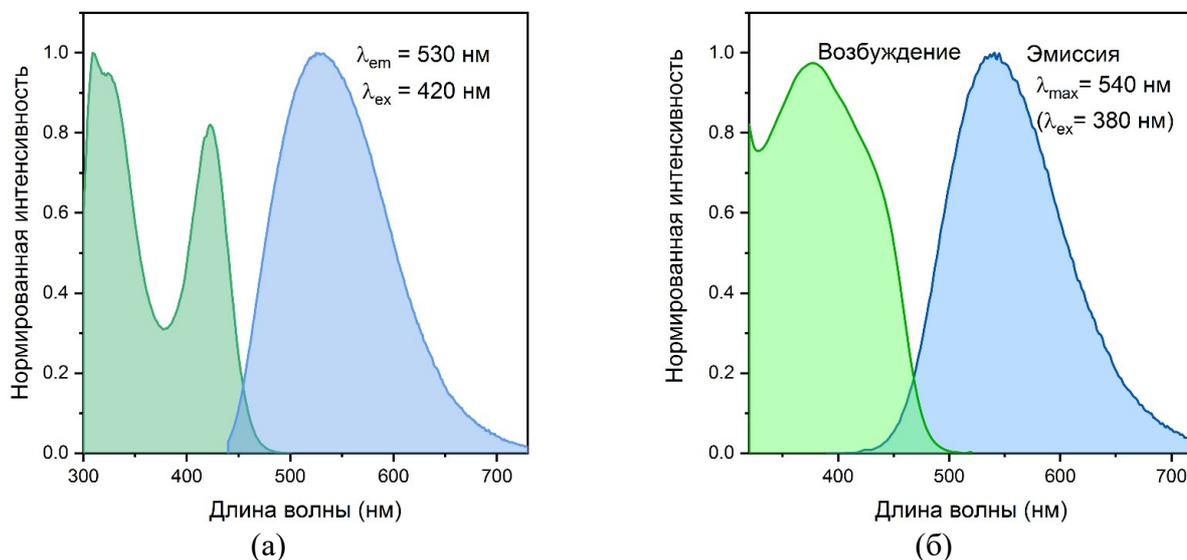


Рисунок 28 – Нормированные спектры люминесценции (а) H_2dcbod (б) каркаса **МОКП-1**.

Каркас проявляет характерную для комплексов, содержащих d^0 -катионы широкополосную лиганд-центрированную люминесценцию, связанную с $\pi^*-\pi$ переходом в ароматических циклах. Максимум эмиссии располагается при $\lambda_{max} = 540$ нм, что отличается от положения максимума эмиссии натриевой соли лиганда на 20 нм ($\lambda_{max} = 520$ нм), и соответствует зеленой области спектра. Квантовый выход фотолюминесценции **МОКП-1** составил 35 %, что существенно выше, чем у аналогов на основе 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола (7 % и 3 % соответственно).

Хотя это значение квантового выхода является самым высоким среди МОКП $UiO-68$, декорированных остатками 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, для производных 2,1,3-бензоксадиазола оно является небольшим. Основным предположением для объяснения снижения квантового выхода стало внутреннее перепоглощение, поскольку образец имеет интенсивную желтую окраску. Для подтверждения этого предположения были приготовлены изоструктурные «разбавленные» каркасы (**МОКП-1a**, **МОКП-1b**), в которых лиганд-производное 2,1,3-бензоксадиазола присутствует в виде небольшой добавки (10 % или 1 %, соответственно) по отношению к основному лиганду – 1,4-ди(п-карбоксифенил)-2,5-диметилбензолу (Схема 7). Состав продуктов реакции был уточнен с помощью метода ЯМР, анализировались разрушенные в подкисленном дейтерированном ДМСО навески каркасов (Рисунки П5, П6).

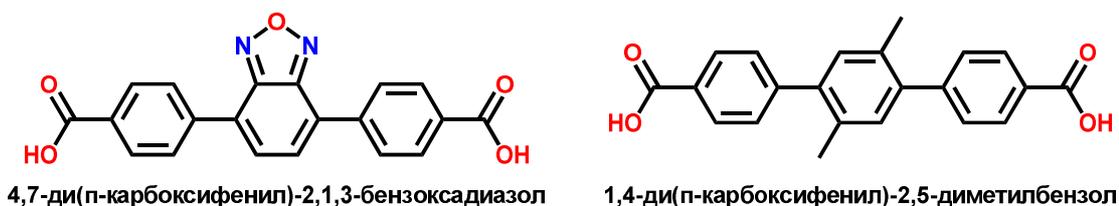
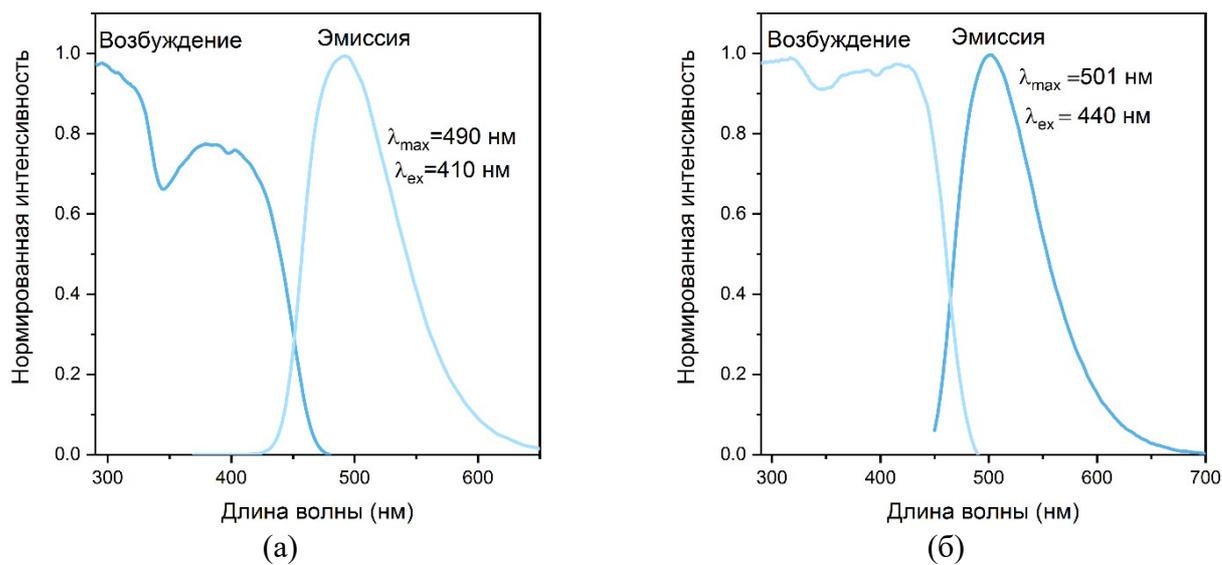


Схема 7

Эти каркасы обладают интенсивной бирюзовой люминесценцией с квантовым выходом, достигающим рекордно высокого значения в 99 % (Рисунок 29).

Рисунок 29 – Спектры фотолюминесценции соединений (а) **МОКП-1b** и (б) **МОКП-1a**.

3.1.3.1 Детектирование аминов в воде

В результате хлорирования или УФ-облучения воды на очистных сооружениях, алифатические амины в питьевой воде могут претерпевать превращение в опасные органические соединения, например, диметиламин и диэтиламин являются предшественниками различных нитрозаминов [165–167]. Кроме того, была установлена возможность превращения метиламина в хлорпикрин при озонировании и хлорировании/хлораминировании оборотной воды [168]. Хлорпикрин – очень реакционноспособное химическое вещество, которое использовалось в качестве боевого отравляющего вещества в 1910-1920 годах и пестицида, а нитрозамины являются канцерогенными веществами [169]. Даже если пренебречь возможными химическими превращениями, алифатические амины сами по себе вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек пищеварительных и дыхательных путей [170]. Поэтому обнаружение аминов и аммиака в воде в низких концентрациях является очень важной задачей.

Координационные полимеры на основе Zr^{4+} известны своей гидролитической стабильностью, а также устойчивостью к воздействию растворов с различными значениями pH. Для изучения стабильности **МОКП-1** небольшую навеску вещества выдерживали в воде, кислых и щелочных водных растворах, и растворах органических аминов в течение 24 часов. Из рисунка

33, а можно сделать вывод, что структура каркаса сохраняется после выдерживании в этих растворах, кроме раствора соляной кислоты со значением $\text{pH} = 1$ (Рисунок 30, а). После подтверждения стабильности каркаса в водных растворах с высокими значениями pH была изучена люминесценция суспензии каркаса в воде (Рисунок 30, б) в присутствии различных органических аминов (метиламина (МА), диметиламина (ДМА), диэтиламина (ДЭА), анилина (АН)) и аммиака.

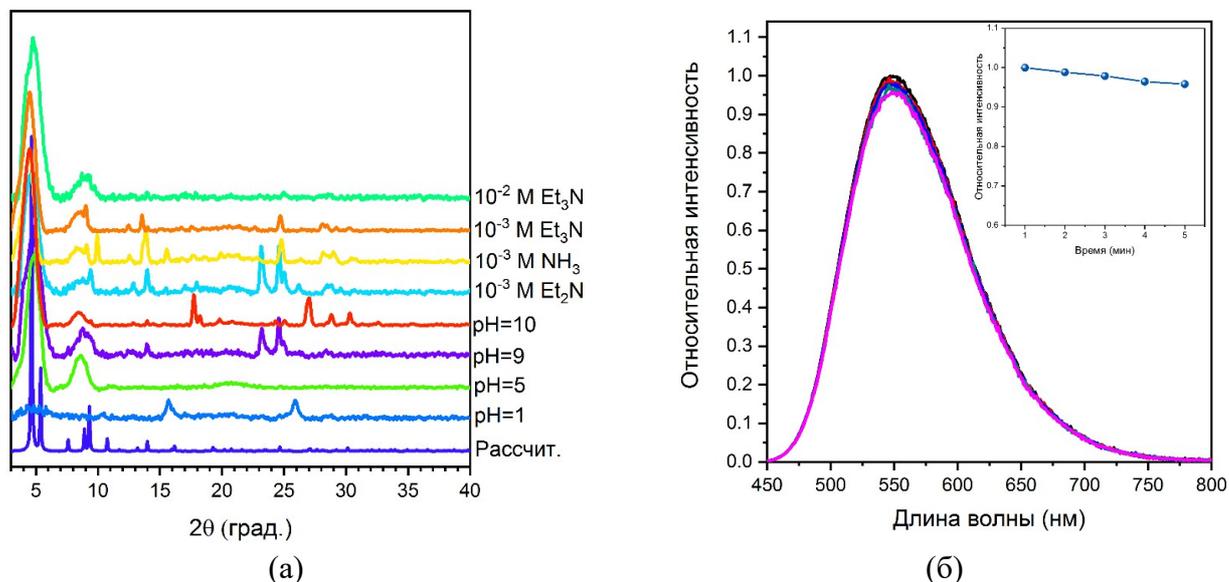


Рисунок 30 – (а) Дифрактограммы навесок **МОКП-1** после выдерживания в течение 24 часов в указанных растворах (б) Спектры люминесценции водной суспензии **МОКП-1** в пяти последовательных измерениях через равные интервалы времени без перемешивания. Длина волны возбуждения 375 нм.

Добавление растворов всех исследованных алифатических аминов приводило к резкому увеличению интенсивности флуоресценции. Для исследования количественной зависимости интенсивности люминесценции от концентрации были проведены эксперименты по флуориметрическому титрованию, предел обнаружения (LOD) был рассчитан по уравнению $\text{LOD} = 3\sigma/k$, где [47]. Рассчитанные значения LOD для МА, ДМА и ДЭА составили 63 нМ, 240 нМ и 90 нМ, соответственно (Рисунок 31), что является рекордно низкими значениями. Для NH_3 значение LOD, выраженное в единицах молярной концентрации, было выше (384 нМ) из-за его низкой молекулярной массы, при этом массовая доля NH_3 в этом растворе составила всего 6,5 ppb (частей на миллиард). Таким образом, предел обнаружения аммиака с помощью **МОКП-1** ниже, чем с помощью реактива Несслера (одного из наиболее популярных и чувствительных методов определения аммиака), который составляет 0,1 ppm, и значительно превосходит все описанные металл-органические каркасы, проявляющие отклик на аммиак в газовой фазе и в растворе (Таблица 2). Ароматический амин анилин не вызывал изменения интенсивности

флуоресценции (Рисунок П7), что можно объяснить его более низкой основностью, приводящей к более слабому взаимодействию с каркасом.

Таблица 2 – Некоторые параметры известных МОК-сенсоров на аммиак

Соединение	Аналитический отклик	LOD, ppm	Ссылка
Детектирование в газовой фазе			
{Na[Cd(MIDC)]} _n	проводимость	0.05	[171]
NDC-Y-fcu-MOF	эл. емкость	0.10	[172]
NiPc-Ni	эл. сопротивление	0.31	[173]
NiPc-Cu	эл. сопротивление	0.33	[173]
Cu ₃ (HITP) ₂	эл. сопротивление	0.5	[174]
EC-MOF, Cu ₃ (HHTP) ₂	эл. сопротивление	0.5	[175]
Ba(o-CbPhH ₂ IDC)(H ₂ O) ₄] _n	эл. импеданс	1	[176]
FJU-56	УФ-поглощение	1.38	[177]
[Cu(p-IPhHIDC)] _n	эл. импеданс	2	[178]
Eu ³⁺ @Ga(OH)bpydc	тушение люминесценции	2.4	[179]
SNNU-88	эл. сопротивление	~5	[180]
ZA-MPTMS-Eu-UiO-67	тушение люминесценции	8.4	[181]
Zn(NA)	эл. сопротивление	10	[182]
ZnO@ZIF-71	эл. сопротивление	~10	[183]
ZnO@ZIF-8	эл. сопротивление	~10	[183]
BG/Ti3CN, Fe ^{III} Fe ^{III} (CN) ₆)	эл. сопротивление	~10	[184]
MR-MOF-Eu	тушение люминесценции	10.8	[185]
CuBTC	эл. сопротивление	20	[186]
MIL-124@Eu ³⁺	разгорание люминесценции	26	[187]
SION-10	УФ-поглощение	300	[188]
Mg(H ₂ DHBDC)	разгорание люминесценции	n/d	[189]
Cu-TCPP-on-Cu-HHTP	эл. сопротивление	n/d	[190]
Детектирование в воде			
UiO-68(dcbod)	разгорание люминесценции	0.0065	Эта работа
[(TabH)(AgBr ₂)] _n	эл. сопротивление	0.05	[191]
SNNU-88	тушение люминесценции	~1.5	[180]
{[Cd ₄ (HIDCPy) ₆]·4DMF·4C ₂ H ₈ N·H ₂ O} _n	разгорание люминесценции	n/d	[192]

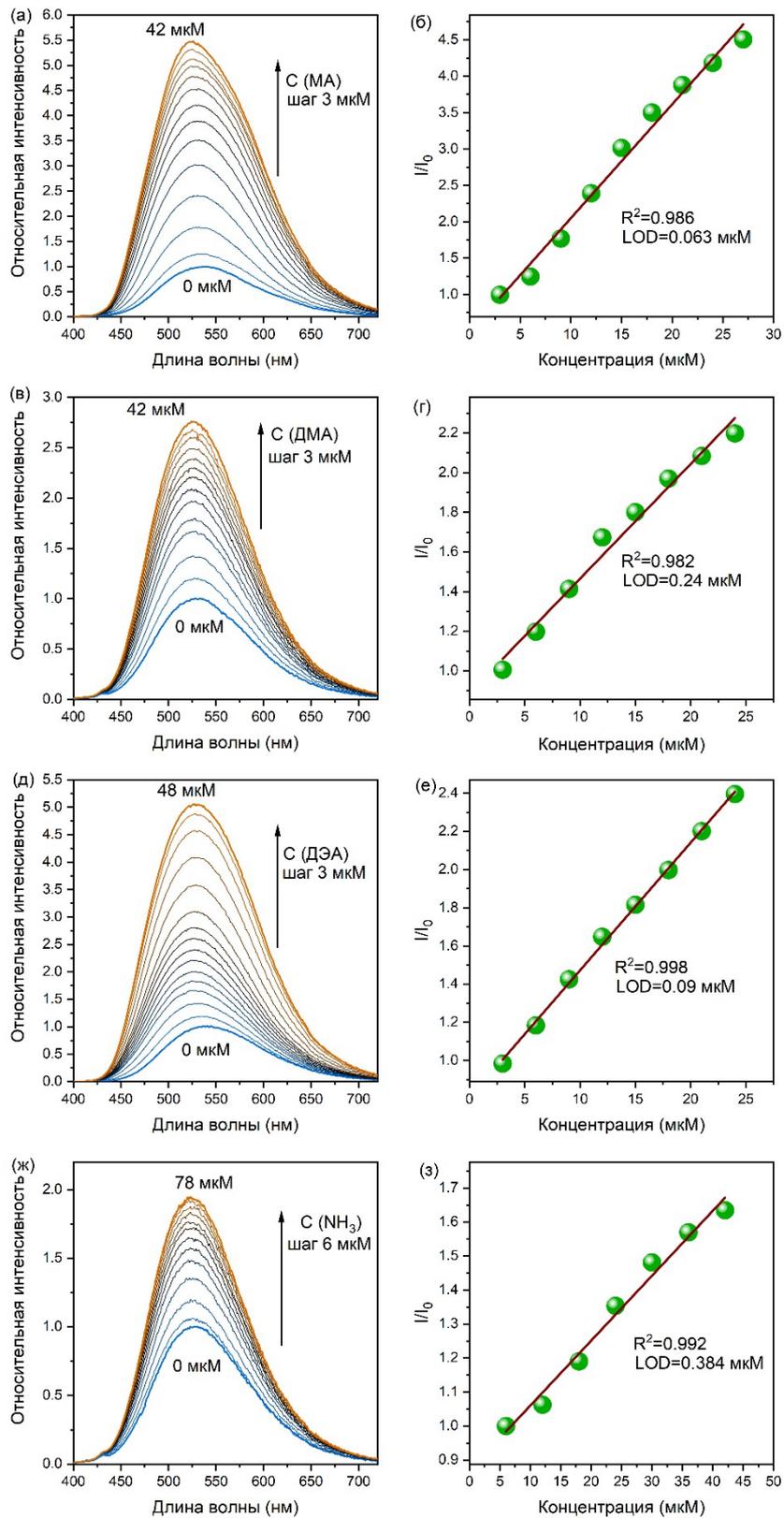


Рисунок 31 – Спектры флуоресценции водной суспензии **МОКП-1** и линейная аппроксимация зависимости интенсивности от концентрации (а, б) метиламина (в, г) диметиламина (д, е) диэтиламина (ж, з) аммиака. Длина волны возбуждения 375 нм.

3.1.3.2 Механизм детектирования аминов

Чтобы определить, взаимодействует ли каркас с протонированной формой амина (поскольку амины в водных растворах существуют в основном в форме катиона), был исследован отклик люминесценции каркаса на присутствие катиона диметиламмония. Удивительно, но увеличения интенсивности люминесценции образца не наблюдалось даже при высоких концентрациях (Рисунок 32, а). Также при значительном повышении или понижении pH раствора наблюдалось гашение люминесценции (Рисунок 32, б), тогда как под действием амином интенсивность эмиссии увеличивалась. Таким образом, можно сделать вывод, что взаимодействующей с **МОКП-1** частицей является свободный амин, а не его протонированная форма.

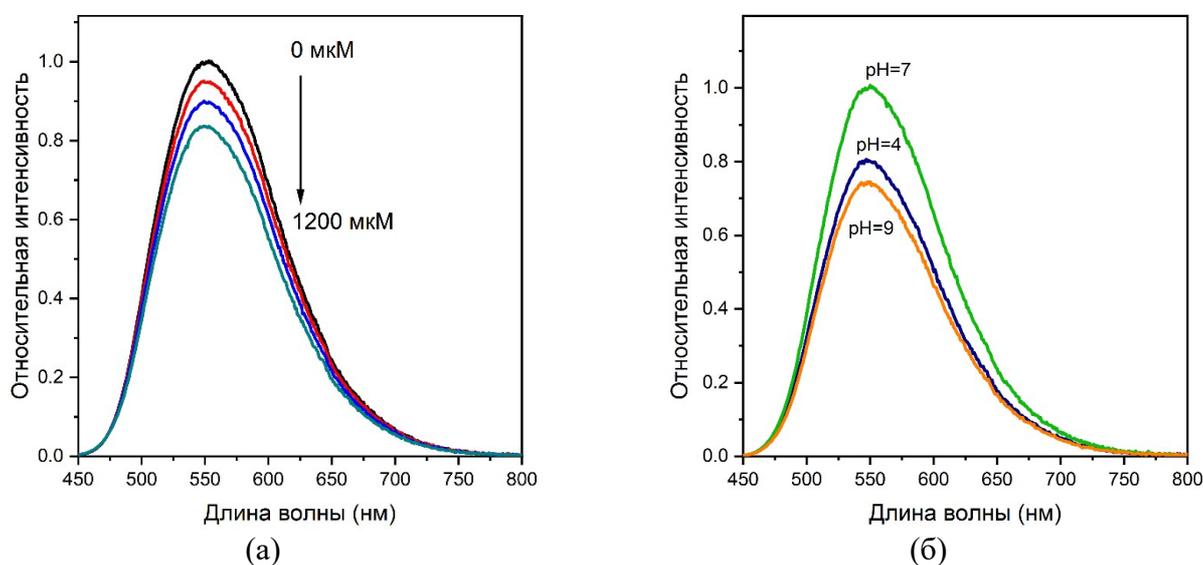


Рисунок 32 – Спектры люминесценции суспензии **МОКП-1** в воде в присутствии различных концентраций хлорида диметиламмония (а) и (б) при различных значениях pH. Длина волны возбуждения 375 нм.

Для объяснения природы взаимодействия алифатических аминов с линкерами H_2dcbod и изменения фотофизических характеристик были проведены TD-DFT квантово-химические расчеты. В качестве модельного амина был выбран аммиак. Для моделирования каркаса была создана упрощенная модель. Поскольку лиганд предположительно является сайтом, взаимодействующим с аминами, в качестве модели использовали молекулу депротонированного лиганда с катионами лития для уравнивания заряда Li_2dcbod . На первом этапе проводилась оптимизация молекулярной геометрии Li_2dcbod и его аддукта с одной молекулой аммиака $Li_2dcbod \cdot NH_3$. При оптимизации аддукта было установлено, что взаимодействие NH_3 с атомом азота 2,1,3-бензоксадиазольного фрагмента является наиболее предпочтительным среди других возможных взаимодействий ($d(N-H \cdots N) = 2,426 \text{ \AA}$, Рисунок 33). Термодинамические параметры

взаимодействия Li_2dcbod с NH_3 , рассчитанные на уровне M06-2X/6-311+G(2d,p), составили $\Delta H^\circ = -11,1$ кДж/моль и $\Delta G^\circ = 19,8$ кДж/моль.

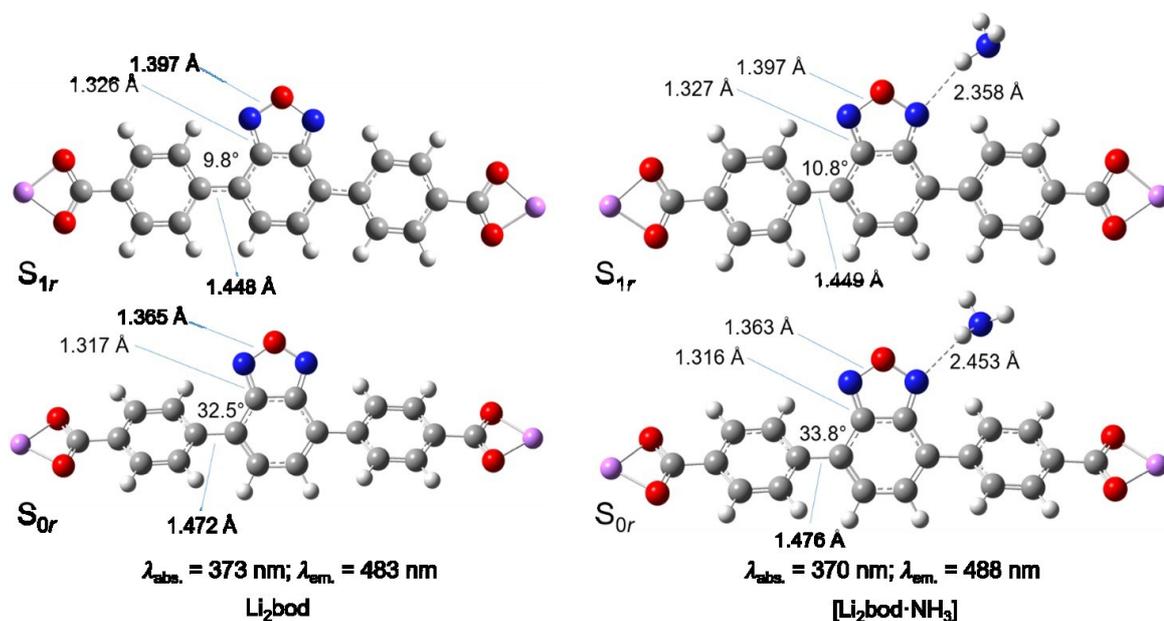


Рисунок 33 – Оптимизированная геометрия основного и возбужденного состояний модели линкера UiO-68(dcbod) (слева, Li_2dcbod) и его аддукта с NH_3 (справа, $[\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3]$) с основными геометрическими параметрами. Также указаны максимумы поглощения и флуоресценции, рассчитанные на уровне теории TD-DFT CAM-B3LYP aug-cc-pVTZ.

Геометрия основного состояния S_{0r} Li_2dcbod обладает осевой симметрией, поэтому эту молекулу следует рассматривать и как диполь, и квадруполь одновременно. Два *n*-карбоксифениленовых фрагмента развернуты на 32,5° относительно 2,1,3-бензоксадиазольного цикла, что меньше значения двугранного угла между циклами в структуре бифенила. ($41,6 \pm 10,0$)° [193]. Длина связи C-C между фениленовыми циклами составляет 1,472 Å, что также меньше соответствующего значения для бифенила ($1,489 \pm 0,020$) Å [193]. Это указывает на то, что наличие фрагмента N–O–N усиливает сопряжение в анионе dcbod^{2-} . Взаимодействие с молекулой аммиака не оказывает существенного влияния на геометрию основного состояния (Рисунок 33).

Для уточнения природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий был проведен анализ нековалентных взаимодействий (*non-covalent interactions*), основанный на градиенте приведенной плотности (*reduced density gradient*) [194–197]. Было установлено, что как в Li_2dcbod , так и в $[\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3]$ имеется сильное взаимодействие между атомом азота 2,1,3-бензоксадиазольного фрагмента и атомом водорода фениленового цикла, а также между атомом кислорода карбоксилатной группы и атомом водорода фениленового цикла (Рисунок 34). Кроме того, в $[\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3]$ наблюдается сильное взаимодействие между атомом азота 2,1,3-бензоксадиазола и атомом водорода в молекуле аммиака в $[\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3]$ (Рисунок 34).

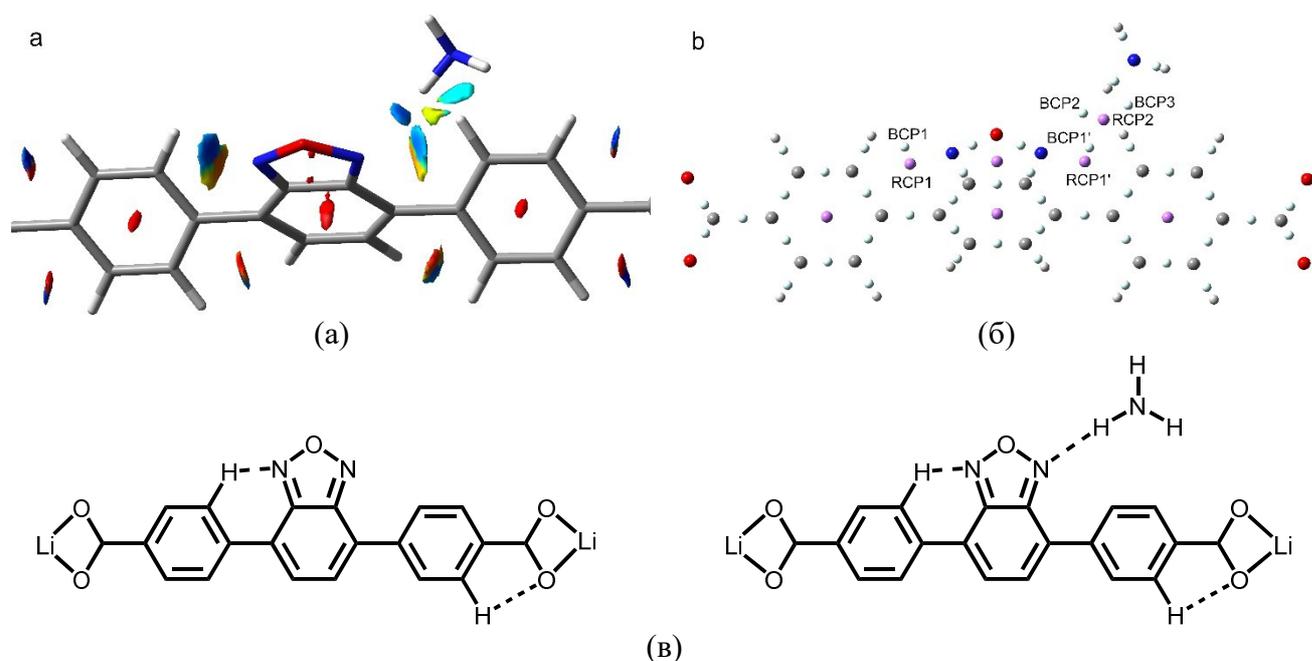


Рисунок 34 – Исоповерхности (а) приведенного градиента плотности (*reduced density gradient*) (значение $s = 1/2$) и (б) критических точек. Цветовая шкала: $-0,012$ а.е. (синий; сильное притяжение) $\leq (\lambda_2)\rho(r) \leq +0,012$ а.е. (красный; сильное отталкивание). Цветовые обозначения критических точек: СР: голубой (связь) и лиловый (кольцо). (в) Схематичное изображение наблюдаемых внутри- и межмолекулярных контактов.

Согласно TD-DFT расчетам, УФ-поглощение с наибольшей длиной волны как для Li_2dcbod , так и для $[\text{Li}_2\text{dcbod} \cdot \text{NH}_3]$ связано с возбуждением $S_{0r} \rightarrow S_{1v}$, которое в основном представляет из себя переход ВЗМО \rightarrow НСМО, процесс релаксации $S_{1r} \rightarrow S_{0v}$ является преимущественно переходом НСМО \rightarrow ВЗМО (Рисунок 35). Взаимодействие с молекулой аммиака вызывает гипсохромный сдвиг максимума поглощения и батохромный сдвиг максимума флуоресценции, но значения этих сдвигов невелики (5-8 нм).

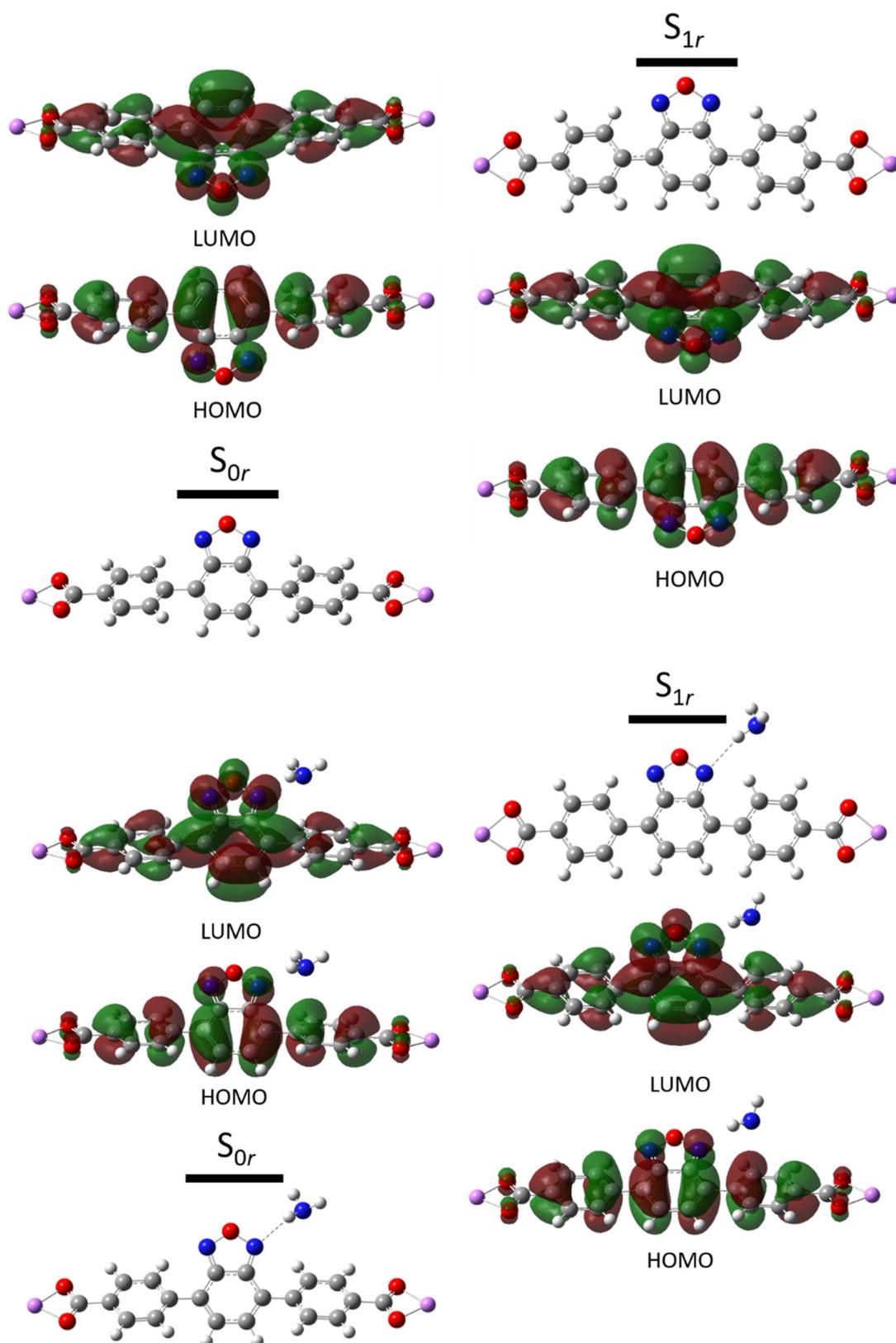


Рисунок 35 – Граничные молекулярные орбитали (CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ) основных и возбужденных синглетных состояний Li_2dcbod и $\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3$, оптимизированных на уровне теории B3LYP/6-311+G(2d,p). Изоповерхности МО показаны для значений $0,02 \text{ e/Bohr}^3$.

Характер переноса заряда, сопровождающий процессы возбуждения и эмиссии, уточнялся с помощью анализа поверхностей изменения электронной плотности: $\Delta\rho_{01} = \rho(S_{1v}) - \rho(S_{0r})$ для процесса возбуждения и $\Delta\rho_{10} = \rho(S_{0v}) - \rho(S_{1r})$ для процесса эмиссии, и атомных зарядов, рассчитанных для четырех состояний (S_{0r} , S_{1v} , S_{1r} и S_{0v} , Рисунок 36). В случае Li_2dcbod возбуждение $S_{0r} \rightarrow S_{1v}$ приводит к резкому симметричному квадрупольному переносу заряда от фениленовых фрагментов к центральной 2,1,3-бензоксадиазольной группе (Рисунок 36). Взаимодействие с молекулой NH_3 делает этот перенос еще более выраженным: заряд мигрирует от 2,1,3-бензоксадиазольного фрагмента к NH_3 ; количество заряда, переносимого на NH_3 , составляет около $3,5 \cdot 10^{-3} e$ (e – заряд электрона).

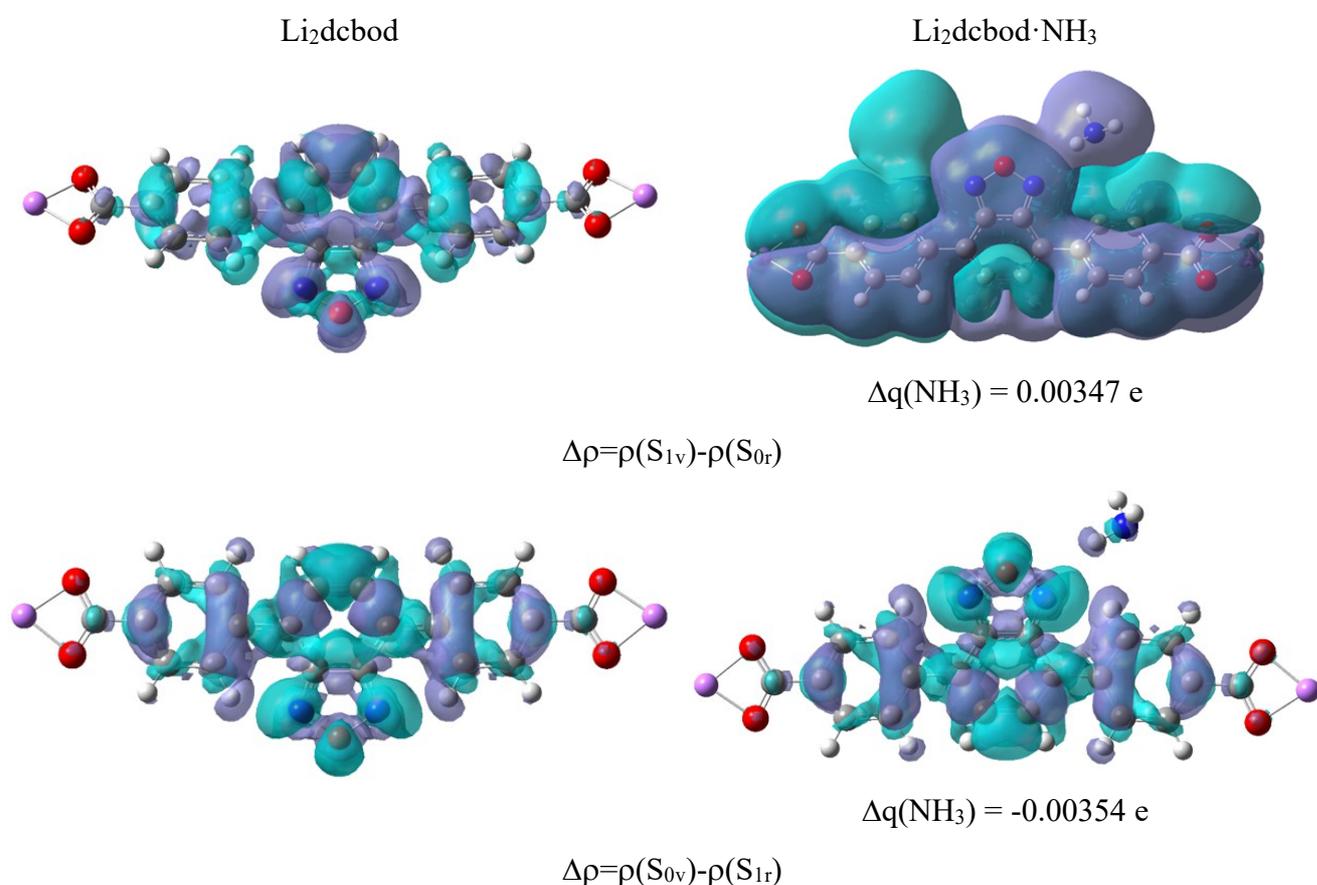


Рисунок 36 – Исоповерхности ($0,0004 e^{1/2}/\text{Бор}^{3/2}$) разности электронной плотности и изменения суммы зарядов атомов для молекулы NH_3 в процессах поглощения и эмиссии Li_2dcbod и $\text{Li}_2\text{dcbod} \cdot \text{NH}_3$, рассчитанные на уровне теории CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Известно, что увеличение степени разделения зарядов в основном и возбужденном состояниях приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции [198]. Для количественной характеристики степени разделения зарядов была рассчитана разность векторов электрических дипольных моментов $\Delta\mu = \mu_{S_{0v}} - \mu_{S_{1r}}$ для эмиссионного перехода $S_{1r} \rightarrow S_{0v}$. Модуль разности дипольных моментов $|\Delta\mu|$ изменяется от 1,54 Д для Li_2dcbod до 2,75 Д для его аддукта

с NH_3 (Рисунок 37). Наблюдается и заметное изменение θ_{zz} -компоненты квадрупольного момента, подтверждающее, что электронный переход имеет не просто дипольную, но и квадрупольную природу. В аддукте $[\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3]$ молекула аммиака вызывает более резкое изменение значений квадрупольных компонентов по сравнению с системой Li_2dcbod . Это, наряду с изменением дипольного момента, способствует изменению квантового выхода флуоресценции при образовании аддукта с аммиаком. Таким образом, молекула аммиака нарушает симметрию распределения электронной плотности, что приводит к большему разделению зарядов в возбужденном состоянии с последующим увеличением квантового выхода флуоресценции, что и наблюдается экспериментально.

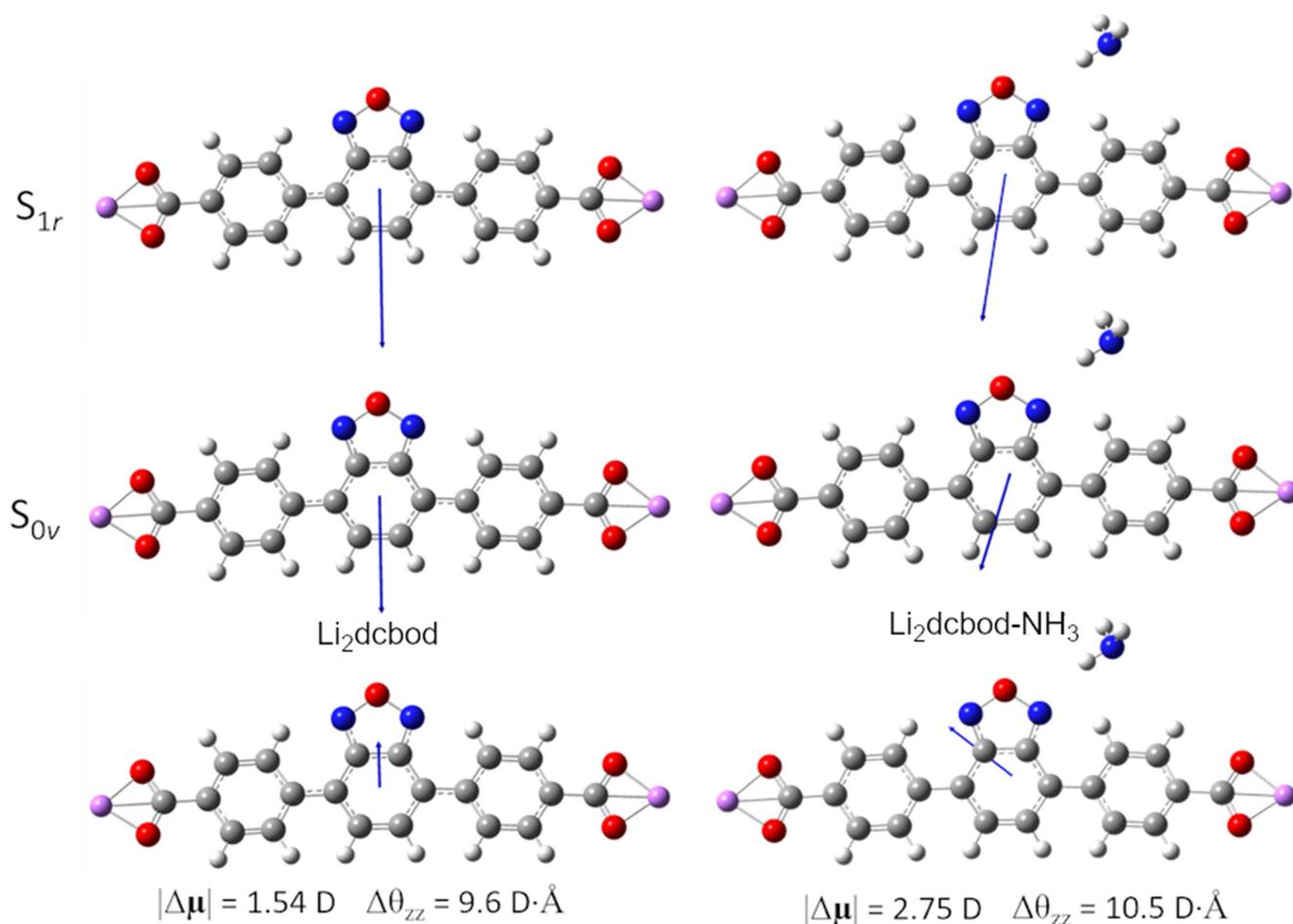


Рисунок 37 – Оптимизированная геометрия (B3LYP 6-311+G(2d,p) первых синглетных возбужденных и основных состояний для Li_2dcbod и $\text{Li}_2\text{dcbod}\cdot\text{NH}_3$. Стрелки обозначают рассчитанные электрические дипольные моменты (для состояний S_{1r} и S_{0v}) или векторы разности дипольных моментов рассчитанные из атомных зарядов ESP на уровне теории CAM-B3LYP aug-cc-pVTZ.

Те же выводы подтверждаются и геометрическими соображениями. При возбуждении и релаксации состояния S_1 сопряжение в молекуле резко увеличивается, о чем свидетельствуют уменьшенные значения двугранных углов и расстояний между кольцами. Общая структура

приобретает более хиноидный характер. В цикле 2,1,3-оксадиазола расстояния C–N и N–O удлиняются. В аддукте $[Li_2dcbod \cdot NH_3]$ молекула аммиака становится ближе к группе N–O–N. Это согласуется с наблюдаемыми изменениями электронной плотности.

3.2 Синтез, структура и функциональные свойства координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазолом и ди(имидазол-1-ил)метаном (МОКП-2)²

3.2.1 Синтез и структура МОКП-2

Соединение $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot (4DMF)\}_n$ было получено нагреванием смеси H_2dcbod и ди(имидазол-1-ил)метана, с нитратом цинка в мольном соотношении 1:1:1 в смеси ДМФА:EtOH 3:1 (Схема 8). В ходе оптимизации условий синтеза варьировался растворитель (ДМФА, ДМАА, EtOH и их смеси в различных соотношениях), концентрация реагентов и их соотношение, температура проведения реакции (80-130 °С), в результате были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

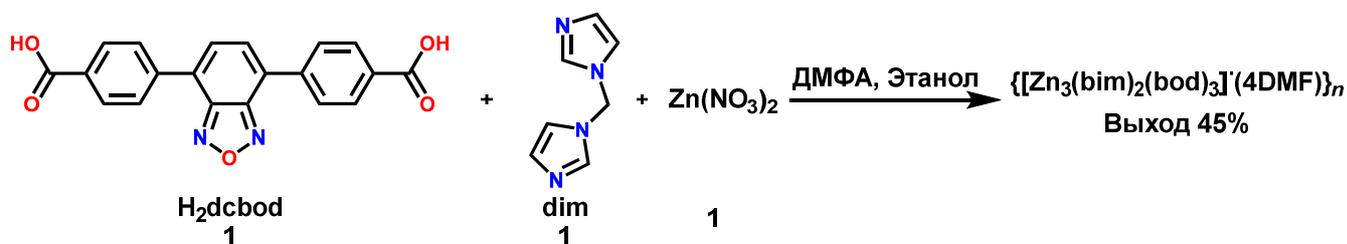


Схема 8

МОКП-2 кристаллизуется в моноклинной сингонии, centrosymmetric пространственной группе P2/c. Независимая часть структуры содержит два катиона Zn^{2+} , два дикарбоксилат-иона $dcbod^{2-}$ и полторы молекулы dim. Координационное окружение обоих катионов цинка(II) представляет собой тетраэдр, в случае атома Zn(1) в вершинах тетраэдра располагаются два атома азота двух молекул dim и два атома кислорода двух дикарбоксилат-анионов $dcbod^{2-}$. В случае атома Zn(2) во всех четырех вершинах тетраэдра находятся атомы кислорода четырех различных анионов дикарбоновой кислоты $dcbod^{2-}$. Атомы Zn(1) и Zn(2) координируют один общий дикарбоксилат-анион $dcbod^{2-}$, одна из карбоксильных групп которого является мостиковой. Таким образом, в структуре содержатся два типа анионов $dcbod^{2-}$, один соединяет только атомы Zn(2) по типу μ^2 , $\alpha+\beta$, второй – атомы Zn(1) и Zn(2) по типу μ^2 , $\alpha+2\beta$ (Рисунок 38).

² Результаты опубликованы в работе [262]

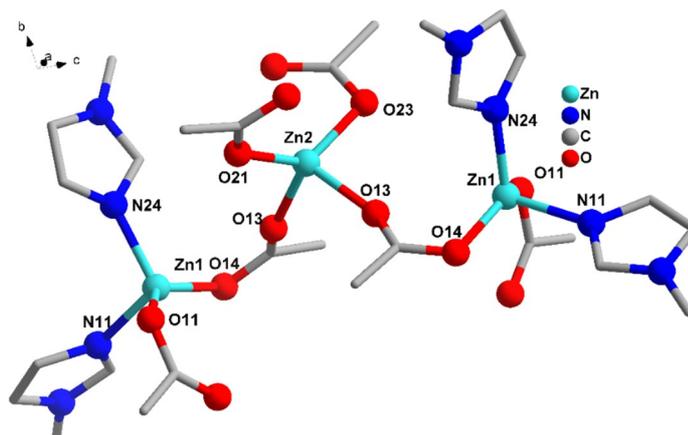


Рисунок 38 – Координационные окружение ионов Zn^{2+} в структуре МОКП-2.

Анион $dcbo^{2-}$ первого типа разупорядочен по двум позициям за счет вращения центрального 2,1,3-бензоксадиазольного кольца, а нахождение этого аниона в центре инверсии приводит к разупорядочению по двум дополнительным позициям, результатом чего является четыре возможных положения лиганда $dcbo^{2-}$ с фактором заселенности 0,25 для каждого из них (Рисунок 39, б). Анион $dcbo^{2-}$ второго типа разупорядочен по двум позициям за счет вращения центрального кольца, факторы заселенности равны 0,75 и 0,25 (Рисунок 39, а). Кроме того, одна из молекул dim разупорядочена за счет нахождения в центре инверсии (Рисунок 39, в).

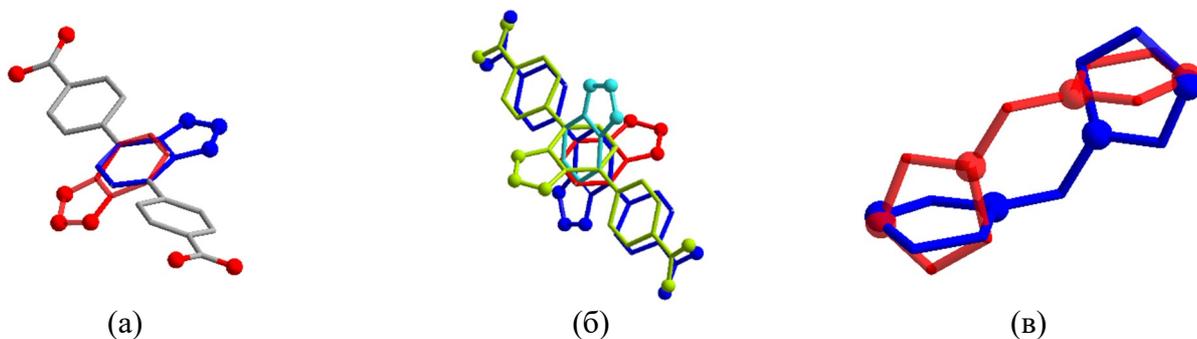


Рисунок 39 – Разупорядочение молекул $dcbo^{2-}$ (а, б) и ди(имидазол-1-ил)метана (в) в структуре МОКП-2.

Для описания структуры каркаса удобно выделить строительный блок $\{Zn_3(COO)_6N_4\}$, имеющий в составе два катиона $Zn(1)$ и один катион $Zn(2)$. Длины связей $Zn-O$ находятся в интервале от 1.920(2) до 1.990(2) Å, а длины связей $Zn-N$ составляют от 1.990(1) до 2.025(2) Å. Соседние блоки связываются в восьми различных направлениях – в четырех направлениях с помощью четырех терминальных лигандов dim , в двух направлениях – анионов $dcbo^{2-}$, еще в двух – двух анионов $dcbo^{2-}$ первого и двух анионов $dcbo^{2-}$ второго типа. Две молекулы dim связывают строительные блоки в двумерные ленты вдоль оси c (Рисунок 40, а). Два из четырех

анионов $dcbo_4^{2-}$ связывают ленты в двумерные слои (Рисунок 40, б), а дополнительное связывание соседних слоев с помощью еще двух анионов $dcbo_4^{2-}$ приводит к образованию протяженной трехмерной структуры (Рисунок 40, в).

Структура **МОКП-2** содержит сеть каналов, основной из которых размерами $7 \times 8 \text{ \AA}$ расположен вдоль кристаллографического направления $(a+c)$. Доступный для растворителя свободный объем, согласно пакету PLATON, составляет 24 %, расчет проводился после удаления из полостей каркаса молекул растворителя с помощью процедуры SQUEEZE.

Если представить выделенный строительный блок в виде точки, которая имеет восемь связей с соседними, то, по данным пакета ToposPro [146], топологическое представление каркаса будет представлять собой униодальную 8-связанную сеть с символом $\{3^3.4^{18}.5^5.6^2\}$, не встречающуюся ранее в структуре координационных полимеров [199].

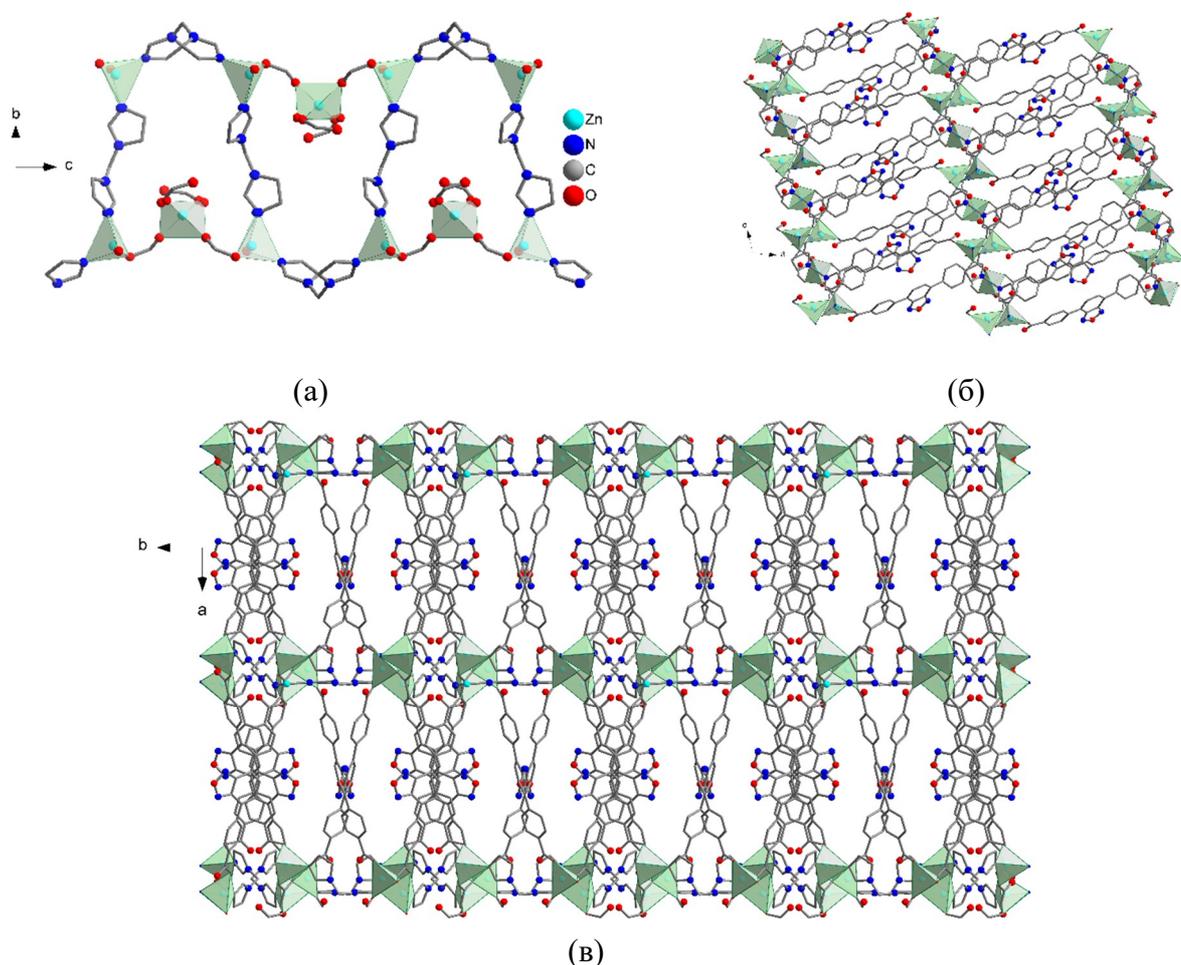


Рисунок 40 – Кристаллическая структура **МОКП-2**: (а) фрагмент «ленты», образованной строительными блоками $\{Zn_3(COO)_6N_4\}$, связанными молекулами dim ; (б) фрагмент слоя; (в) проекция каркаса вдоль оси c .

3.2.2 Люминесцентные свойства МОКП-2

Фотолюминесцентные свойства соединения **МОКП-2** и лиганда H_2dcbo_d были исследованы в твердой фазе для тонкодисперсных порошков. В спектрах возбуждения и эмиссии люминесценции дикарбоксилатного лиганда H_2dcbo_d имеется по одной полосе с максимумами при 421 нм и 539 нм, соответственно (Рисунок 41). Для аналогичных полос в спектрах соединения **МОКП-2** (395 нм и 524 нм) наблюдается гипсохромный сдвиг, причем полоса эмиссии имеет выраженную колебательную структуру (Рисунок 41, а). Затухание люминесценции **МОКП-2** подчиняется моноэкспоненциальному закону с временем жизни возбужденного состояния 5.6 нс (Рисунок 41, б). Близкие значения максимумов возбуждения и эмиссии в спектрах **МОКП-2** и лиганда H_2dcbo_d , а также короткое время жизни возбужденного состояния указывает на то, что люминесценция каркаса является лиганд-центрированной флуоресценцией. Квантовый выход фотолюминесценции составляет 19 %, эта величина, хотя и достаточно высокая для координационных полимеров цинка, ниже, чем квантовые выходы многих малых молекул-производных 2,1,3-бензоксадиазола. Это связано, по-видимому, с гашением флуоресценции в результате безызлучательного переноса энергии при взаимодействии близко расположенных в структуре каркаса 2,1,3-бензоксадиазольных циклов.

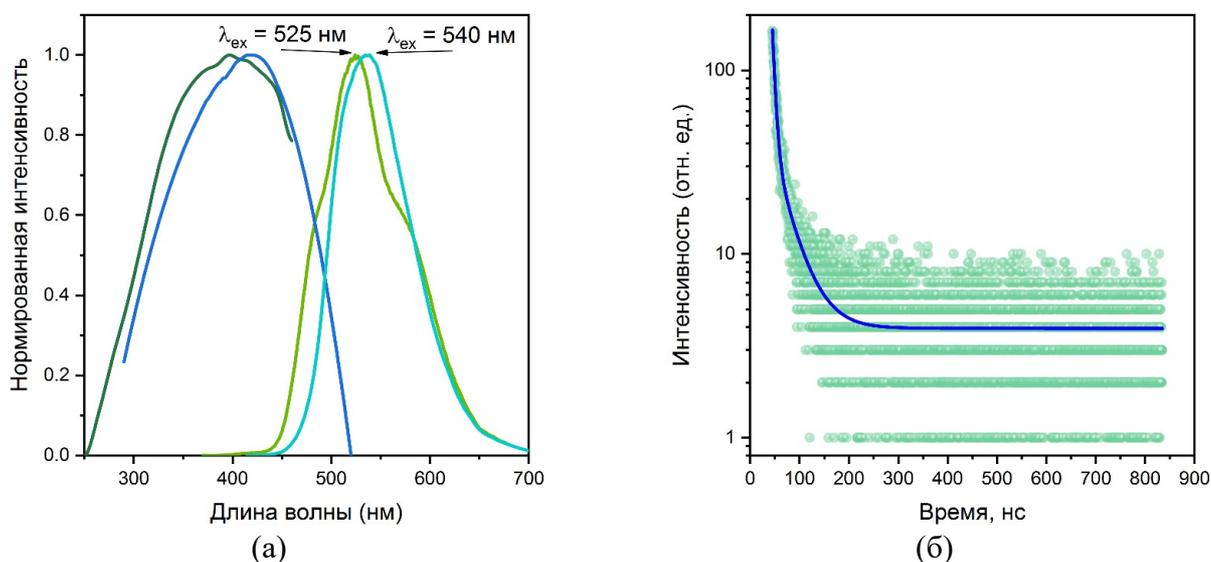


Рисунок 41 – Спектры возбуждения и эмиссии лиганда (синяя – возбуждение, бирюзовая – эмиссия) и **МОКП-2** (темно-зеленая – возбуждение, зеленая – эмиссия).

3.3 Синтез и структура координационного полимера Zn(II) с 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазолом и 4,4'-бифенил дикарбоновой кислотой (МОКП-3)³

3.3.1 Синтез и структура МОКП-3

Координационный полимер $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (МОКП-3) получен с высоким выходом в результате взаимодействия tr_2btd , H_2bpdc и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 1:1:1 в смеси растворителей ДМФА:ЭтOH (3:1) при 100 °С (Схема 9). Изменение температуры в диапазоне 60–120 °С оказывает эффект только на продолжительность протекания реакции, но не на состав продуктов. Замена нитрата цинка на перхлорат или ацетат приводит к получению этого же продукта. Замена соли на хлорид цинка приводит к образованию порошка неизвестного состава, получить монокристаллы этого соединения не удалось.

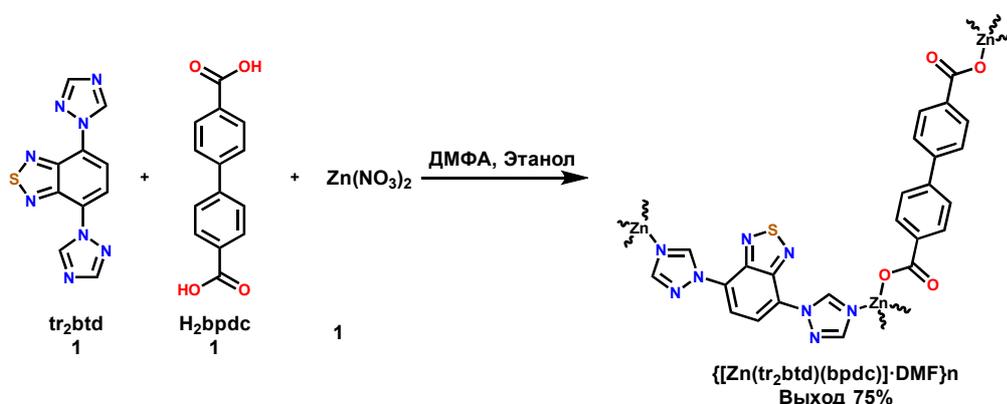


Схема 9

Соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе $P2_1/c$ моноклинной сингонии. Независимая часть состоит из трех отдельных фрагментов. Каждый фрагмент включает кристаллографически независимый катион Zn^{2+} , один дикарбоксилат-анион и одну молекулу tr_2btd (Рисунок 42).

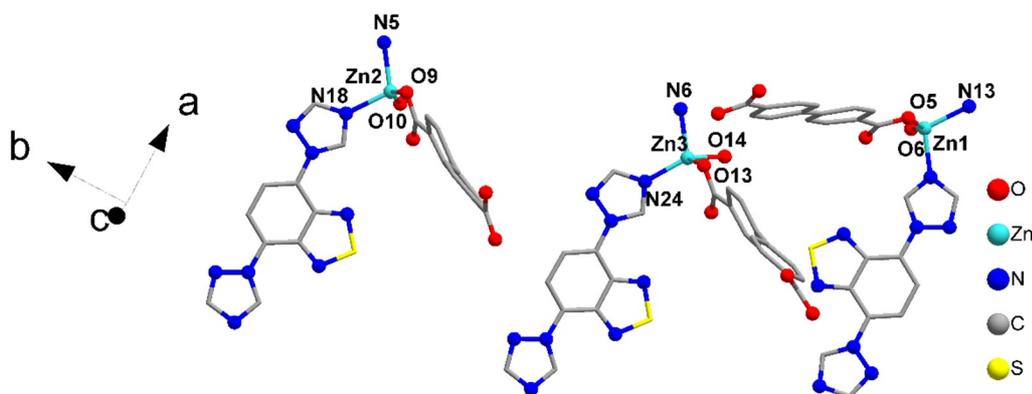


Рисунок 42 – Независимая часть кристаллической структуры соединения $\{[\text{Zn}(\text{tr}_2\text{btd})(\text{bpdc})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (МОКП-3).

³ Результаты опубликованы в работе [263]

Координационная сфера каждого катиона Zn^{2+} состоит из двух атомов кислорода анионов $bpdc^{2-}$ и двух атомов азота молекул tr_2btd . Длины связей $Zn-O$ лежат в пределах 1,976(2)–2,0322(19) Å, а длины связей $Zn-N$ находятся в диапазоне 2,033(2)–2,099(2) Å. Координационные полиэдры ионов Zn^{2+} можно рассматривать как искаженные тетраэдры. Катионы цинка связываются молекулами tr_2btd в полимерные цепи, которые сшиваются анионами $bpdc^{2-}$ с образованием слоев (Рисунок 43, а). Три отдельных слоя являются взаимопроросшими, в результате чего образуются более крупные супрамолекулярные слои (Рисунок 43, б), которые упакованы по типу АВАВ (Рисунок 43, в), и удерживаются вместе слабыми $CN-\pi$ -взаимодействиями между молекулами tr_2btd (Рисунок 44). В результате такой упаковки в структуре образуются каналы размером около 3×5 Å, располагающиеся вдоль кристаллографической оси a . Свободный объем в кристаллической ячейке, рассчитанный с помощью пакета PLATON, составляет 24 %. В свежеполученном образце эти каналы частично заняты молекулами ДМФА, но потенциально способны включать другие небольшие молекулы и/или ионы при активации. Топологический анализ с использованием ToposPro показывает, что координационный полимер **МОКП-3** можно рассматривать как 4-связную унинодальную сеть типа sql с точечным символом $\{4^4.6^2\}$ (Рисунок 43, б).

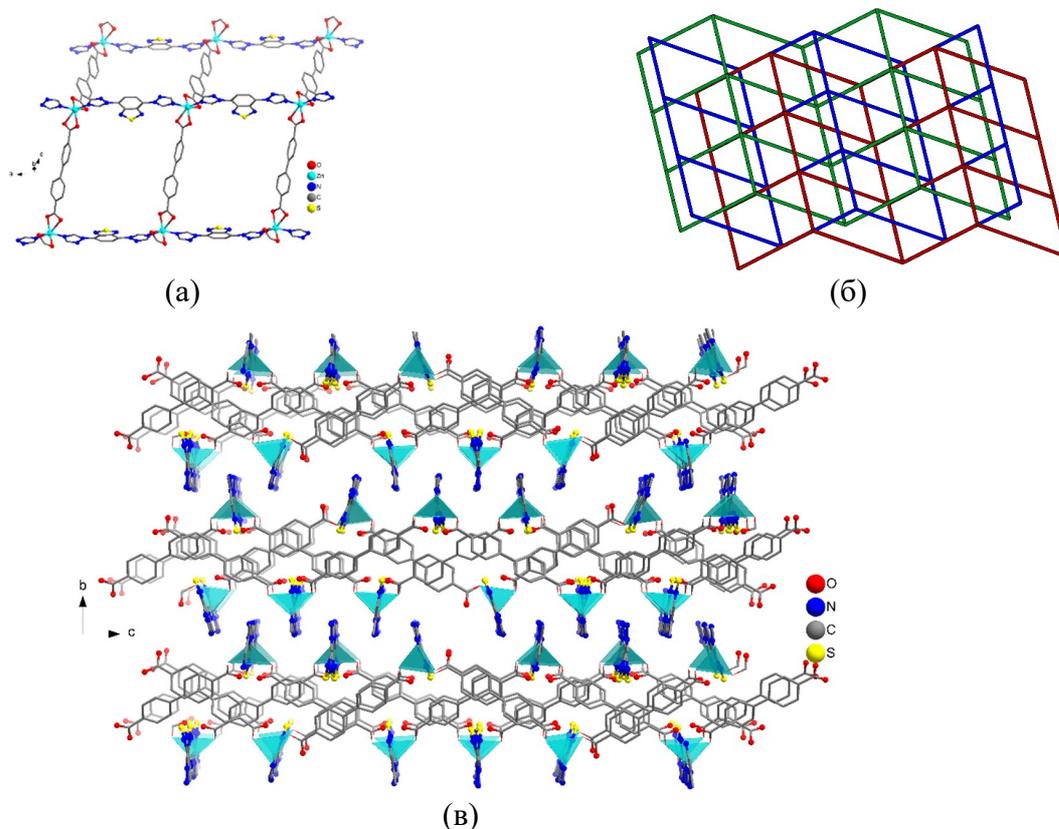


Рисунок 43 – (а) Фрагмент слоя **МОКП-3** (б) топологическое представление супрамолекулярного слоя в структуре **МОФ-2**, независимые полимерные фрагменты окрашены в разные цвета (в) проекция структуры **МОКП** вдоль кристаллографической оси a . Атомы водорода и молекулы диметилформаида не показаны.

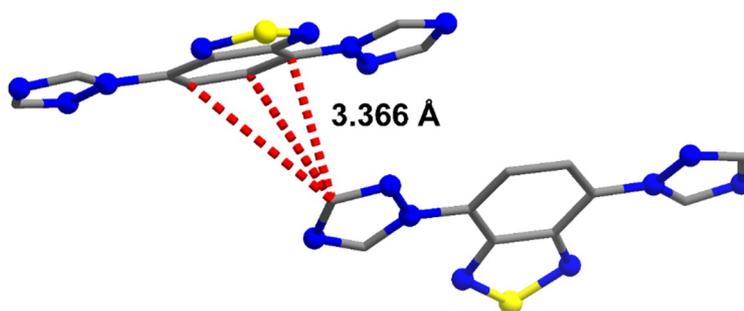


Рисунок 44 – CH– π -взаимодействия в структуре **МОКП-3** между молекулами tr_2btd .

3.3.2 Люминесцентные и сенсорные свойства **МОКП-3**

Твердотельные спектры люминесценции лиганда tr_2btd и соединения **МОКП-3** представлены на Рисунке 45. При сравнении положения максимума эмиссии координационного полимера (485 нм) с положением максимума эмиссии лиганда (497 нм) наблюдается гипсохромный сдвиг на 12 нм, что указывает на то, что не только tr_2btd , но и анион $bpdc^{2-}$ ($\lambda_{em} = 480$ нм, $\lambda_{ex} = 375$ нм для H_2bpdc) принимает участие в формировании эмиссионной полосы.

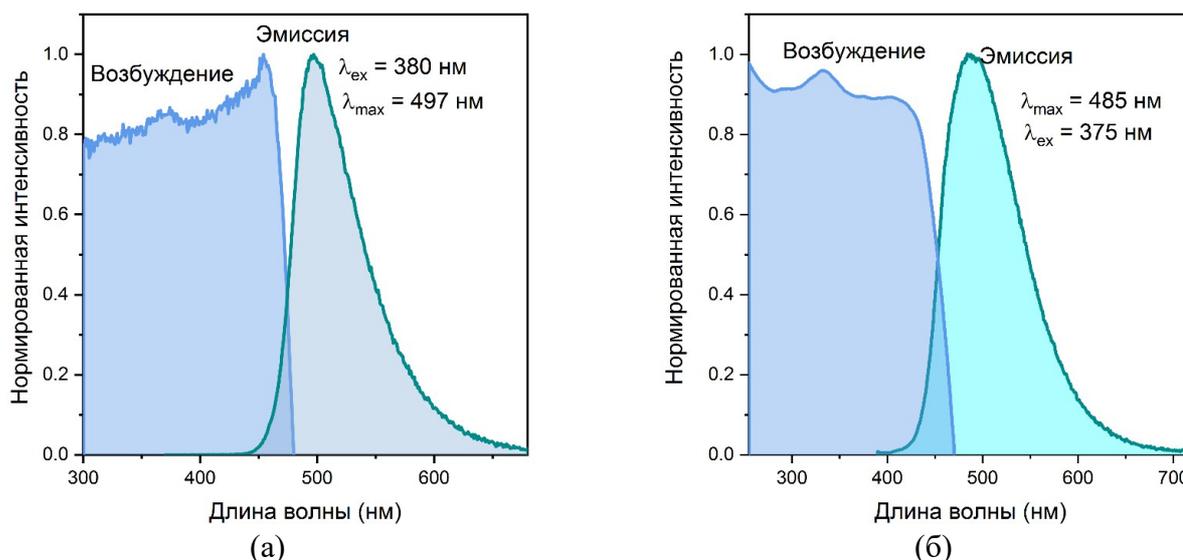


Рисунок 45 – Спектры люминесценции лиганда tr_2btd (а) и **МОКП-3** (б) в твердой фазе.

В качестве дисперсионной среды для приготовления суспензии рассматривались следующие растворители: ДМАА, этанол, ДМФА, тетрагидрофуран, толуол, вода. Наиболее оптимальным был сочтен ДМАА, так как он не вызывает разрушения структуры, а интенсивность эмиссии суспензии **МОКП-3** в ДМАА была максимальной.

Кроме того, в спектре возбуждения суспензии **МОКП-3** в ДМАА имеются три отдельные полосы с максимумами, расположенными при 282, 320 и 375 нм, что еще раз доказывает, что оба лиганда участвуют в процессе. Однако, поскольку в спектре эмиссии **МОКП-3** не наблюдается дополнительных полос, можно предположить процесс переноса заряда от лиганда к лиганду. Это подтверждается сравнением спектров возбуждения tr_2btd и эмиссии H_2bpdc (Рисунок 46), для которых наблюдается значительное, что, по-видимому, приводит к внутреннему

перепоглощению и переизлучению. Интересно, что при суспендировании **МОКП-3** в ДМАА, положение максимума эмиссии претерпевает смещение в красную область и наблюдается при 507 нм ($\lambda_{\text{ex}}=375$ нм, Рисунок 46, а).

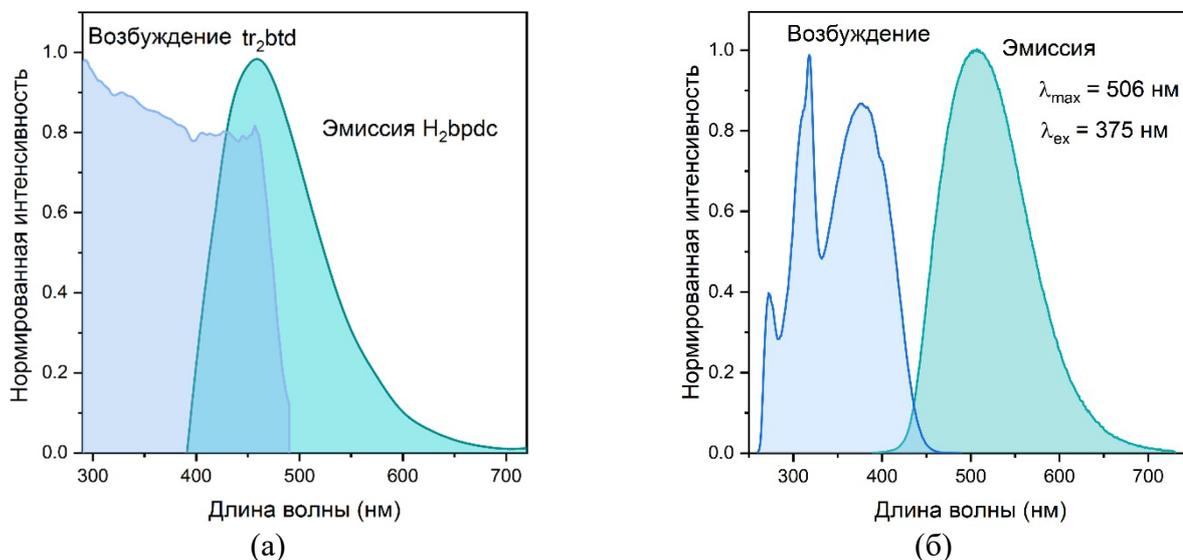


Рисунок 46 – Спектры возбуждения tr2btd и эмиссии $\text{H}_2\text{bpdс}$ в твердой фазе (а); спектры возбуждения и эмиссии **МОКП-3** в суспензии в ДМАА (б).

Смещение не связано с изменением структуры **МОКП**, так как после выдерживания в ДМАА в течение 24 часов дифрактограмма порошка **МОКП-3** не изменяется по сравнению с исходной (Рисунок 47).

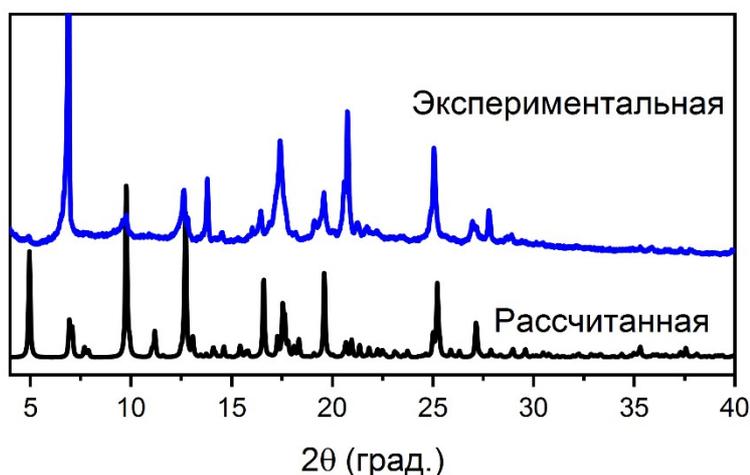


Рисунок 47 – Экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы **МОКП-3** после выдерживания в ДМАА.

3.3.2.1. Детектирование катионов Al^{3+}

Хорошо известно, что тяжелые металлы, такие, как свинец, кадмий и ртуть чрезвычайно токсичны [200–202]. Хотя влияние высоких концентраций катионов алюминия(III) на организм человека не так хорошо изучено, как в случае с вышеупомянутыми металлами, его повышенное содержание в окружающей среде являются нежелательным явлением [203]. Алюминий —

широко распространенный металл, ежедневно встречающийся в пищевых продуктах, напитках (включая питьевую воду), взвешенных в воздухе частицах, кухонной посуде, сплавах, фармацевтических препаратах, вакцинах [204]. В связи с его широким распространением было проведено обширное исследование физико-химических характеристик алюминия в отношении его поглощения, накопления и биодоступности [205]. Подтвержден тот факт, что попадание больших доз алюминия в организм наносит вред костной и кроветворной системам [206,207]. В медицине продолжается спор о роли алюминия в развитии ряда нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера или болезнь Паркинсона [208]. В нескольких систематических обзорах предпринимались попытки связать концентрацию алюминия в питьевой воде с развитием деменции. Потребление алюминия из окружающей среды может колебаться от 0,03 мкг/кг в день в чистой среде до 233 мкг/кг в день в загрязненной среде [207]. Хотя механизм воздействия алюминия на этиологию нейродегенеративных заболеваний все еще обсуждается, большинство точек зрения сходятся в нескольких выводах: (I) алюминий широко распространен в окружающей среде и в некоторой степени потребляется человеком; (II) нейротоксичность высоких доз алюминия – документированный факт; (III) существует повторяющаяся взаимосвязь между потреблением алюминия и заболеваемостью болезнью Альцгеймера [208,209]. Таким образом, очевидно, что присутствие солей алюминия в пищевых продуктах или питьевой воде в качестве меры предосторожности стоит сводить к минимуму, поскольку его биологическая активность изучена не до конца.

Для скрининга влияния катионов металлов на люминесценцию **МОКП-3** к суспензии соединения в ДМАА добавляли растворы солей металлов в этаноле до концентрации 0,01 мМ. Результаты показаны на Рисунке 48, а. Очевидно, что присутствие большинства катионов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Pb^{2+}) привело лишь к незначительному тушению люминесценции. В случае Cr^{3+} и Fe^{3+} наблюдалось незначительное (в 1,1 раза по сравнению с холостого образца) увеличение интенсивности люминесценции. Вместе с тем, присутствие катионов алюминия в концентрации 0,01 мМ вызвало значительное увеличение интенсивности люминесценции.

Для оценки селективности был проведен эксперимент по детектированию катионов Al^{3+} в присутствии других катионов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Pb^{2+}) в равной концентрации. Как можно увидеть на Рисунке 48, б, присутствие указанных катионов не оказывает заметного влияния на люминесцентный отклик **МОКП-3** по отношению к алюминию, что свидетельствует о хорошей селективности люминесцентного отклика.

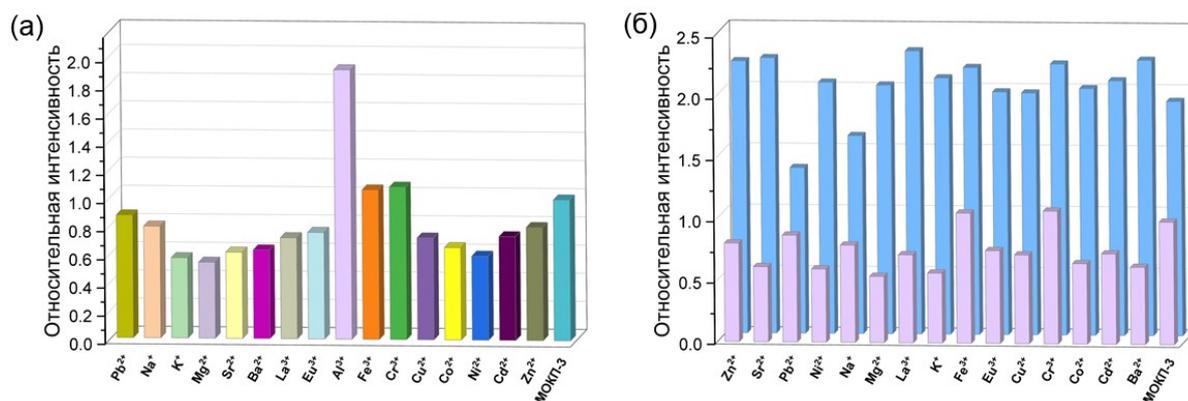


Рисунок 48 – (а) Относительная интенсивность эмиссии **МОКП-3** в присутствии различных катионов (б) Относительные интенсивности эмиссии **МОКП-3** в присутствии различных катионов и Al^{3+} . Длина волны возбуждения 375 нм.

Кроме того, были измерены квантовый выход фотолюминесценции и времена жизни люминесценции исходной суспензии и суспензии, содержащей Al^{3+} в концентрации 0,005 мМ. Затухание люминесценции **МОКП-3** можно описать двухэкспоненциальной моделью с временами жизни (4,8 нс и 16,6 нс, Рисунок 49, в), характерными для лиганд-центрированной флуоресценции. В присутствии Al^{3+} времена жизни существенно не изменяются (2,6 нс и 16,1 нс), что указывает на статический механизм взаимодействия с аналитом с образованием люминесцентного комплекса в основном состоянии. Разница квантовых выходов для холостой суспензии и суспензии в присутствии Al^{3+} составляет 16 % (24 % и 40 %, соответственно). Для установления количественной зависимости интенсивности люминесценции суспензии от концентрации Al^{3+} были проведены эксперименты по флуориметрическому титрованию (Рисунок 49, а). На графике зависимости можно выделить две области, где она близка к линейной (для диапазонов концентраций 0,5–3 мкМ и 4–8 мкМ (Рисунок 49, б,г)).

Предел обнаружения был рассчитан участка более низких концентраций их уравнения $LOD = 3\sigma/k$ (где σ — стандартное отклонение, рассчитанное на основе 5 холостых измерений, а k — тангенс угла наклона графика) и составил 120 нМ. Это значение является одним из наиболее низких, среди люминесцентных МОК, демонстрирующих люминесцентный отклик на алюминий (Таблица 3). Таким образом, соединение **МОКП-3** можно использовать в качестве селективного сенсора для определения низких концентраций алюминия.

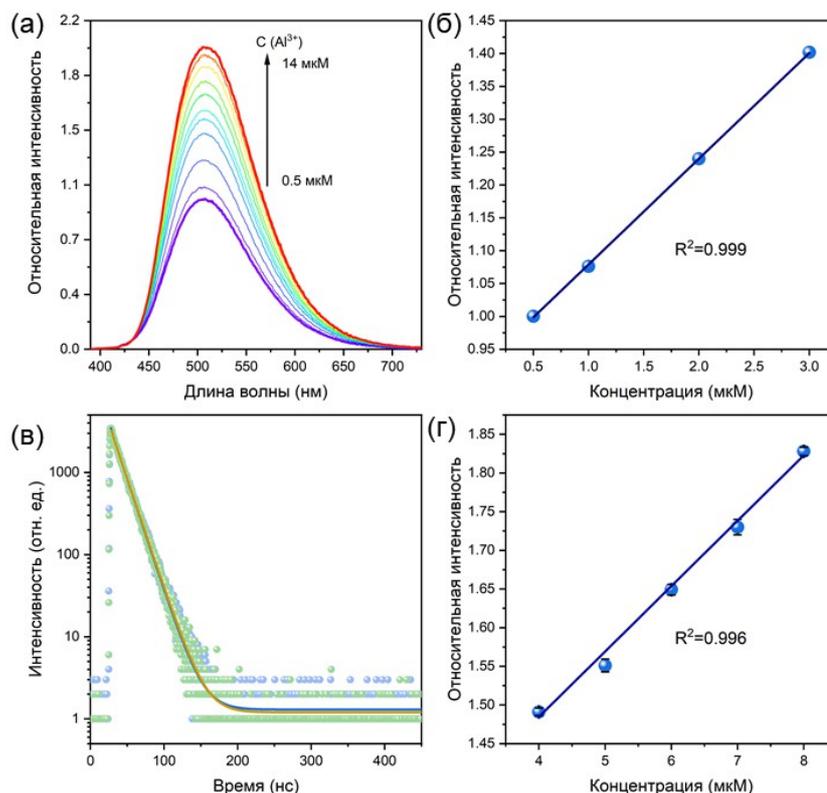


Рисунок 49 – Спектры люминесценции суспензии **МОКП-3** в ДМАА в присутствии различных концентраций катионов Al^{3+} (а); линейная аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции **МОКП-3** от концентрации в диапазоне 0.5-3 мкМ (б); кинетика затухания люминесценции суспензии **МОКП-3** без и в присутствии катионов Al^{3+} (в); линейная аппроксимация зависимости интегральной интенсивности люминесценции **МОКП-3** от концентрации в диапазоне и 4-8 мкМ (г). Длина волны возбуждения для всех измерений – 375 нм.

Таблица 3 – Некоторые характеристики известных МОКП, проявляющих отклик люминесценции на алюминий

Формула вещества	Предел обнаружения	Тип отклика и его селективность	Дисперсионная среда	Ссылка
$\{[Zn(tr_2btd)(bpdc)] \cdot DMF\}_n$	0.12 мкМ	Разгорание Селективный	ДМАА	Эта работа
$[Cd(Hcip)(bpea)_{0.5}(H_2O)]_n$	1.31 мкМ	Разгорание Не селективный	ДМФА	[210]
$\{[Tb(HCpIDC)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$	0.05 мкМ	Разгорание Не селективный	Вода	[211]
$[Cd(H_2dhbdc)(NI-mbpy-34)_2]_n$	0.34 мкМ	Разгорание Не селективный	Вода	[212]
$[Zn(DMA)(TBA)]_n$	1.97 мкМ	Разгорание Не селективный	Вода	[213]
$\{[Co(TPB)(BDC)] \cdot 0.5H_2O\}$	–	Разгорание Не селективный	Вода	[214]
JXUST-2	0.1 мкМ	Разгорание Не селективный	DMA	[119]
JXUST-3	0.055 мкМ	Тушение Не селективный	EtOH	[120]
JXUST-1	1.7 мкМ	Разгорание Селективный	DMF	[215]

Одним из главных преимуществ сенсоров на основе **МОКП-3** является возможность многократного использования. **МОКП-3** последовательно диспергировали в ДМАА, записывали спектр эмиссии, добавляли порцию раствора, содержащего катионы Al^{3+} , записывали спектр эмиссии и центрифугировали суспензию. Осадок ресуспендировали в ДМАА и процедуру повторяли два еще раза. Результаты измерений показаны на Рисунке 50, а. Очевидно, что как интенсивность, так и люминесцентный отклик **МОКП-3** не претерпели существенных изменений при повторных экспериментах по детектированию.

Для повышения удобства применения **МОКП-3** для определения катионов Al^{3+} были приготовлены бумажные тест-полоски, покрытые слоем тонкого порошка **МОКП-3**. Полоски готовились с помощью обработки в ультразвуковой бане полосок фильтровальной бумаги, опущенных в суспензию **МОКП-3** в ДМАА. На Рисунке 50, а. показана фотография такой полоски, на которой виден результат ее погружения в 0,01 М раствор $Al(NO_3)_3$ в ДМАА.

Для демонстрации возможности практического применения **МОКП-3** для определения содержания Al^{3+} в водопроводной воде и оценке влияния аналитической матрицы (то есть всех других катионов и анионов, присутствующих в водопроводной воде), был проведена анализ методом «введено-найдено». Для этого порцию в 100 мл водопроводной воды выпаривали досуха, 1 мл ДМАА перемешивали с твердым остатком в течение 20 минут, нерастворимый остаток отфильтровывали, и в 1780 мкл суспензии вводили 100 мкл отфильтрованного ДМАА. Далее к анализируемой и холостой пробе добавляли по 120 мкл 10^{-4} М раствора Al^{3+} (общий объем составлял 2 мл). Образцы выдерживались в течение 30 минут, после чего регистрировались их спектры люминесценции. Соответствие между концентрациями алюминия в холостом и анализируемом образце составило 93,9% (Рисунок 50, б). По результатам трех повторений точность метода составила 96,3 %, а обнаруживаемость составила 95,2 %.

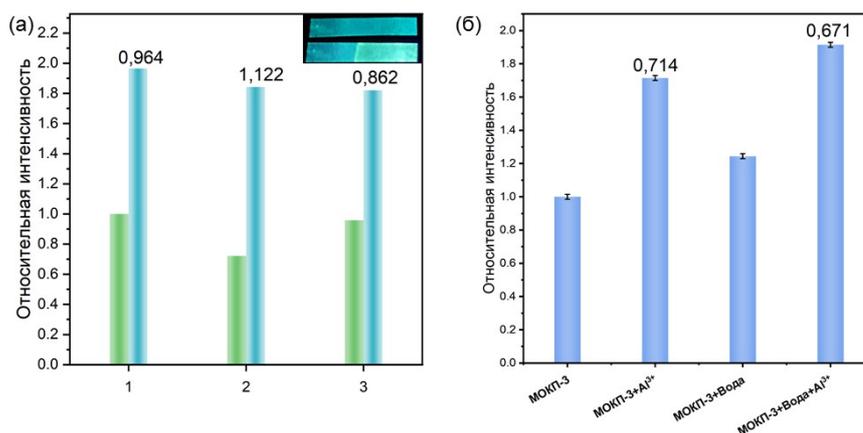


Рисунок 50 – (а) Интенсивность эмиссии **МОКП-3** в экспериментах по циклическому детектированию, вставка: полоска фильтровальной бумаги, покрытой **МОКП-3**, до и после погружения в раствор соли алюминия в свете УФ лампы 365 нм (б) интенсивность эмиссии **МОКП-3** в экспериментах по определению концентрации алюминия в водопроводной воде.

Длина волны возбуждения для всех измерений – 375 нм. Числа отображают разницу с предыдущим измерением.

3.3.1.2 Механизм детектирования катионов Al^{3+}

К настоящему времени описано несколько возможных механизмов, ответственных за усиление люминесценции МОКП в присутствии различных аналитов [216]: (I) структурная перестройка (разрушение или образование иной структуры); (II) обмен катионов металлов; (III) специфические нековалентные взаимодействия с поверхностью пор или каналов. Отсутствие структурных перестроек было доказано с помощью сравнения дифрактограмм свежеполученного образца и образца, выдержанного в 10^{-4} М растворе $Al(NO_3)_3$ в ДМАА в течение 24 часов (рисунок П8). Катионный обмен представляется маловероятным, поскольку **МОКП-3** является нейтральным каркасом и не содержит включенных катионов.

Была изучена зависимость интенсивности люминесценции суспензии от времени после добавления порции Al^{3+} . Оказалось, что после добавления Al^{3+} интенсивность флуоресценции медленно возрастает, достигая максимума примерно через 10 минут (Рисунок 51, а). Это может быть связано с кинетикой проникновения ионов Al^{3+} в каналы каркаса **МОКП-3**. Диаграмма цветности CIE показывает небольшое изменение цвета люминесценции (на более зеленый, Рисунок 51, б), что может быть признаком взаимодействия ионов Al^{3+} с молекулами tr_2btd в структуре, что уменьшает подвижность этих фрагментов, тем самым уменьшая количество энергии, рассеиваемой в безызлучательных процессах. Вклад tr_2btd в излучение **МОКП-3** возрастает, что приводит к увеличению интенсивности и небольшому изменению цвета (максимум излучения tr_2btd расположен при 515 нм). Нитрат алюминия в ДМАА (в диапазоне концентраций, использованном в данной работе) не проявляет никакого поглощения в области возбуждения **МОКП-3**, поэтому перенос энергии, приводящий к изменению люминесценции, можно исключить.

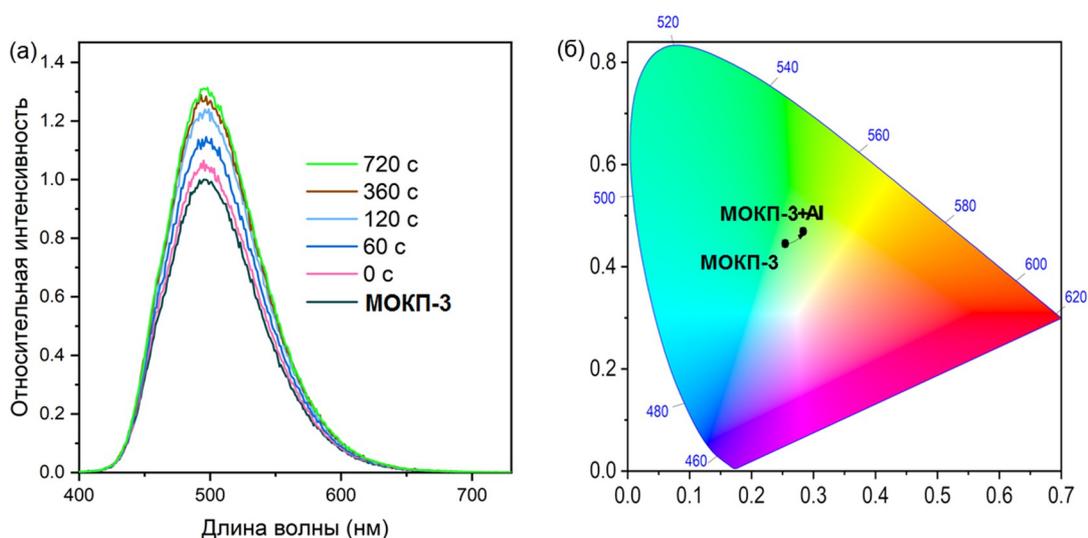


Рисунок 51 – (а) Спектры эмиссии суспензии **МОКП-3** после добавления порции раствора алюминия (б) CIE диаграмма, показывающая цвет эмиссии суспензии до и после добавления алюминия. Длина волны возбуждения 375 нм.

3.4 Синтез и структура координационного полимера Cd(II) с im₂btd и ди(п-карбоксифенил)сульфоном.⁴

3.4.1 Синтез и структура МОКП-4

Монокристаллы **МОКП-4** были получены реакцией эквимольных количеств тетрагидрата нитрата кадмия(II), ди(п-карбоксифенил)сульфона (H₂dcdps) и 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (im₂btd) в смеси растворителей ДМАА:H₂O:EtOH (4:2:1) при 100 °С (Схема 10).

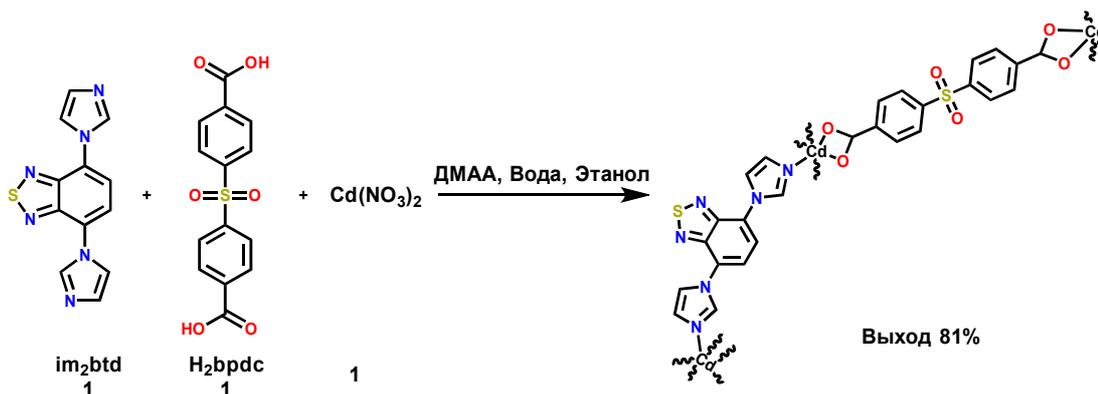


Схема 10

МОКП-4 кристаллизуется в моноклинной сингонии, centrosymmetric пространственной группе *C2/c*. Независимая часть содержит один катион Cd²⁺ в существенно искаженном октаэдрическом окружении. Каждый катион кадмия координирует два лиганда dcdps²⁻ и два лиганда im₂btd (Рисунок 52), которые объединяют их в две независимые взаимопроросшие трехмерные сети топологического типа **cds** [217] с точечным символом {6⁵.8} (Рисунок 53, а). Длины связей Cd-O и Cd-N изменяются в диапазоне 2,280(1) – 2,409(1) Å и 2,252(2) – 2,271(1), соответственно.

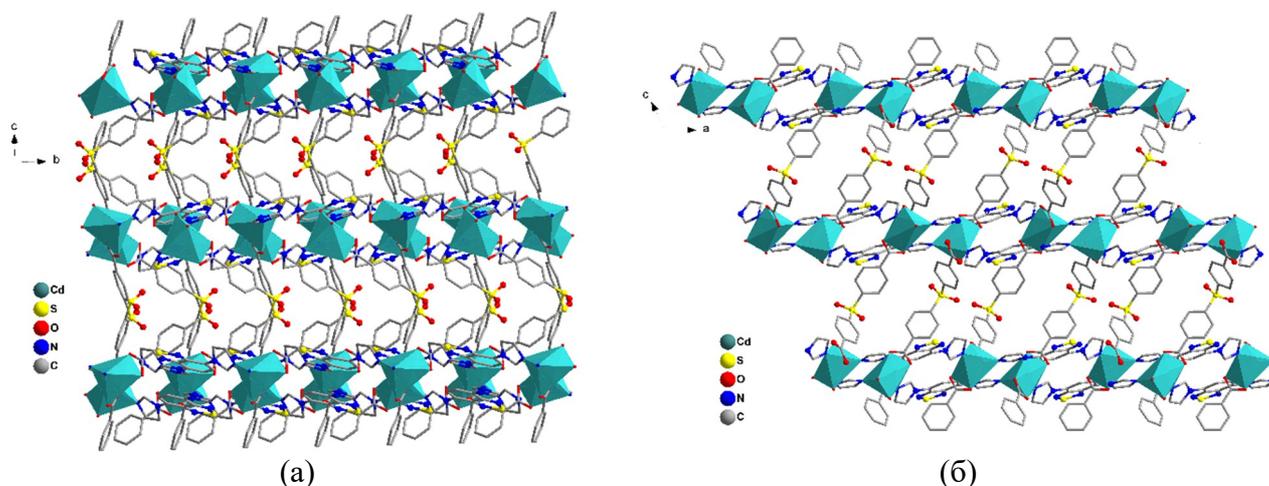


Рисунок 52 – (а) проекция каркаса вдоль кристаллографической оси *a* (б) проекция каркаса вдоль кристаллографической оси *b*. Атомы водорода и молекулы ДМАА не показаны.

⁴Результаты опубликованы в работе [231]

В результате взаимопрорастания в структуре **МОКП-4** образуются крупные цилиндрические полости, которые в свежеполученном соединении заняты неупорядоченными молекулами ДМАА (разупорядоченными по четырем позициям с равными коэффициентами заселенности 0,25). Электронная плотность, соответствующая молекулам ДМАА, была удалена из окончательного уточнения с помощью алгоритма PLATON SQUEEZE. Общее количество удаленных электронов составило 384 на элементарную ячейку, что соответствует одной молекуле ДМАА на формульную единицу. Лиганды im_2btd служат «крышками», препятствующими доступу в полость, а фенильные кольца лигандов $dcdps^{2-}$ образуют стенки полости (Рисунок 53). Интересно, что в структуре не наблюдается взаимодействий халькоген-пниктоген (N-S, S-N), типичных для производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

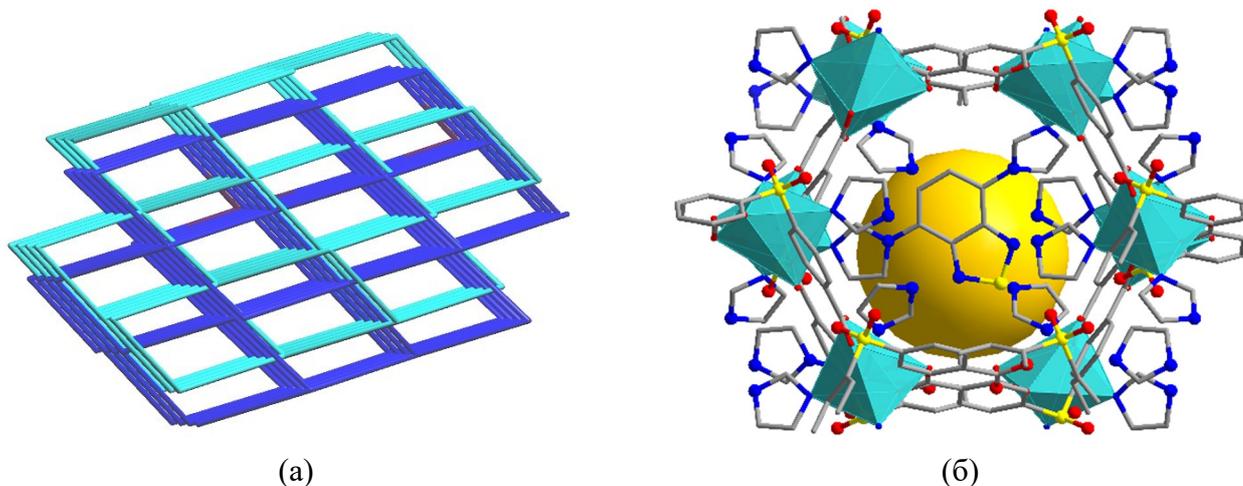


Рисунок 53 – (а) топологическое представление структуры каркаса, демонстрирующее взаимопрорастание (б) часть фрагмента каркаса, содержащая полость «закрытую» фрагментами im_2btd , часть центральных колец btd не показана.

3.4.2 Люминесцентные и сенсорные свойства **МОКП-4**

Фотолюминесценцию **МОКП-4** изучали как в твердом состоянии (Рисунок 54, б), так и в суспензии в этаноле (Рис 54, а). Квантовый выход люминесценции **МОКП-4** в твердом состоянии составил 20 %, что сопоставимо с другими люминесцентными МОК на основе лигандов – производных 2,1,3-бензохалькогенадиазола [101,102], а максимум его эмиссии как в твердом состоянии, так и в суспензии ($\lambda_{max}=500$ нм) сдвинут в синюю область на 38 нм по сравнению со максимумом эмиссии лиганда im_2btd ($\lambda_{max} = 538$ нм, Рис 54а).

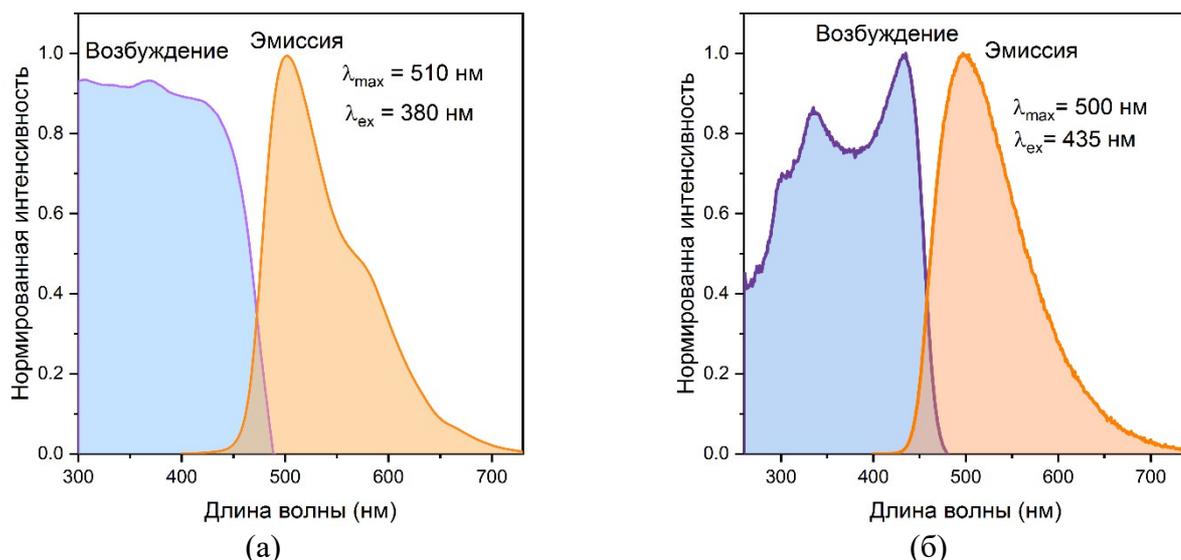


Рисунок 54 – твердотельные спектры возбуждения и эмиссии (а) лиганда (б) **МОКП-4**

Стабильность **МОКП-4** в воде и органических растворителях исследовали, сравнивая дифрактограммы образцов, выдержанных в различных растворителях в течение 24 часов (Рисунок 55, а). Из дифрактограмм можно сделать вывод, что структура **МОКП-4** сохраняется после выдерживания во всех исследованных органических растворителях, но не в воде. Для дальнейших исследований в качестве дисперсионной среды был выбран этанол как наиболее безопасный в работе среди перечисленных растворителей. Стабильность люминесценции суспензии **МОКП-4** в этаноле подтверждали, записывая спектры ее люминесценции с интервалом в 1 минуту (Рисунок 55, б).

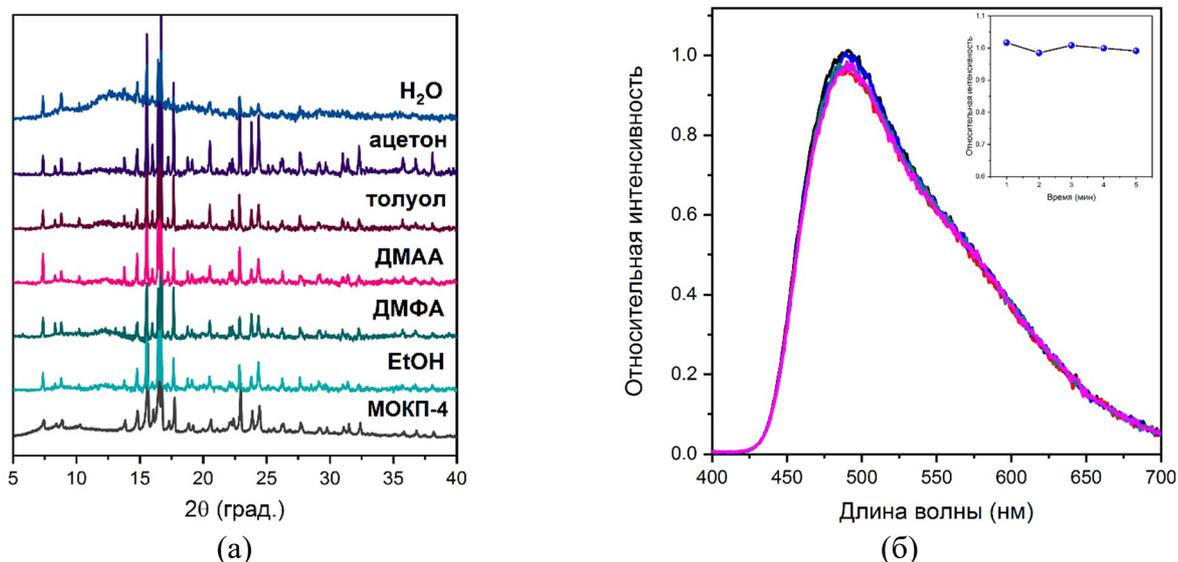


Рисунок 55 – (а) Дифрактограммы **МОКП-4** после выдерживания в указанных растворителях; (б) спектры люминесценции суспензии **МОКП-4** в этаноле, снятые с интервалом в 1 минуту.

Длина волны возбуждения 310 нм.

3.4.2.1 Детектирование катионов металлов и госсипола с помощью МОКП-4

Аналогично **МОКП-3**, для скрининга влияния катионов металлов на эмиссию соединения **МОКП-4** к его суспензии в этаноле прибавляли растворы нитратов металлов в этаноле до концентрации 0,1 мМ и регистрировали спектры люминесценции. Интенсивность люминесценции практически не зависела от присутствия катионов большинства металлов, кроме Fe^{3+} (Рисунок 56, б). Присутствие Fe^{3+} приводило лишь к небольшому эффекту тушения люминесценции, что необычно, поскольку большинство МОКП, содержащих фрагменты 2,1,3-бензотиадиазола, проявляют значительную зависимость люминесценции от присутствия ионов трехвалентных металлов, особенно Fe^{3+} [99,120]. Возможно, слабый люминесцентный отклик на катионы металлов связан с отсутствием в структуре **МОКП-4** открытых каналов и пор, что препятствует проникновению катионов в МОКП и их взаимодействию с ним.

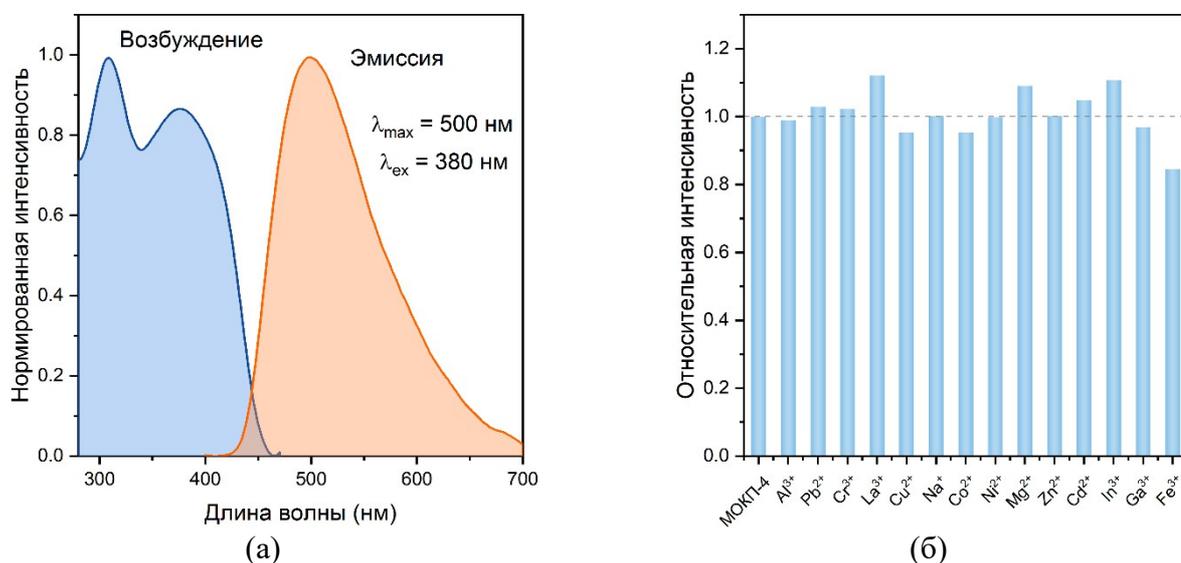


Рисунок 56 – (а) Спектры возбуждения и эмиссии суспензии **МОКП-4** в этаноле (б) относительная интенсивность люминесценции суспензии в присутствии указанных катионов. Длина волны возбуждения для всех измерений – 380 нм.

Госсипол — это природное соединение, которое растения хлопка синтезируют для защиты от насекомых, в основном в листьях и семенах. Побочным продуктом производства хлопка является хлопковый шрот – ценный источник жиров и белков для скота [218–220], однако токсичность госсипола ограничивает использование шрота в животноводстве [221]. В некоторых видах хлопчатника содержание госсипола может достигать 34 г на 1 кг семян [221]. Поскольку госсипол нерастворим в воде, но частично растворим в жирах и маслах, нерафинированное хлопковое масло содержит значительные количества госсипола. Госсипол для человека токсичен, последствия отравления включают в себя болезни печени, бесплодие и снижение уровня иммунитета [222,223]. Клинические испытания в Китае показали, что из добровольцев, потреблявших 50 мг госсипола в неделю в течение 1 года у 10 % развился необратимый асперматогенез [224]. Несмотря на то, что методы извлечения госсипола из семян существуют,

они предполагают наличие сложных технологий, в том числе получение генно-модифицированного хлопка или экстракцию семян хлопка органическими растворителями [225–228]. Оба подхода увеличивают себестоимость масла, и связаны с целым рядом дополнительных рисков и сложностей. В регионах, где хлопковое масло потребляется ежедневно, часто заметны последствия хронического воздействия госсипола [225–228]. Министерство здравоохранения Китая ограничило содержание свободного госсипола в хлопковом растительном масле до 200 ppm [229], а нормативные акты Европейского Союза допускают концентрацию от 20 до 5000 ppm в животных кормах [230]. Из всего вышеперечисленного можно заключить, что разработка методов для определения содержания госсипола в хлопковом масле является актуальной задачей.

Кроме отклика люминесценции **МОКП-4** на госсипол, был также исследован отклик на различные антибиотики, для чего в этанольные суспензии **МОКП-4** добавляли госсипол (GSP) и антибиотики нескольких групп – нитрофуранов, фторхинолонов, макролидов, β -лактамов, нитроимидазолов, сульфаниламидов (AMC - азитромицин, MNA – метронидазол, NFT - нитрофурантоин, NFZ - нитрофуразон, RMC - рокситромицин, SDZ - сульфадиазин, TAC - тиамфеникол) до концентрации 0,01 мМ. Для исследования люминесцентного отклика использовались две длины волны возбуждающего света, 310 и 380 нм, примерно соответствующие максимумам в спектре возбуждения **МОКП-4** (Рисунок 57, а). Установлено, что изменение длины волны возбуждения позволяет регулировать селективность люминесцентного отклика. Так, при длине волны возбуждения 380 нм некоторое тушение эмиссии наблюдалось в присутствии GSP и SDZ (госсипол и сульфадиазин, соответственно, Рисунок 55, а), тогда как при длине волны возбуждения 310 нм тушение под действием госсипола было гораздо более сильным (Рисунок 55, б). При концентрации госсипола 10 мкМ интенсивность люминесценции снижалась до 0,7 от исходной.

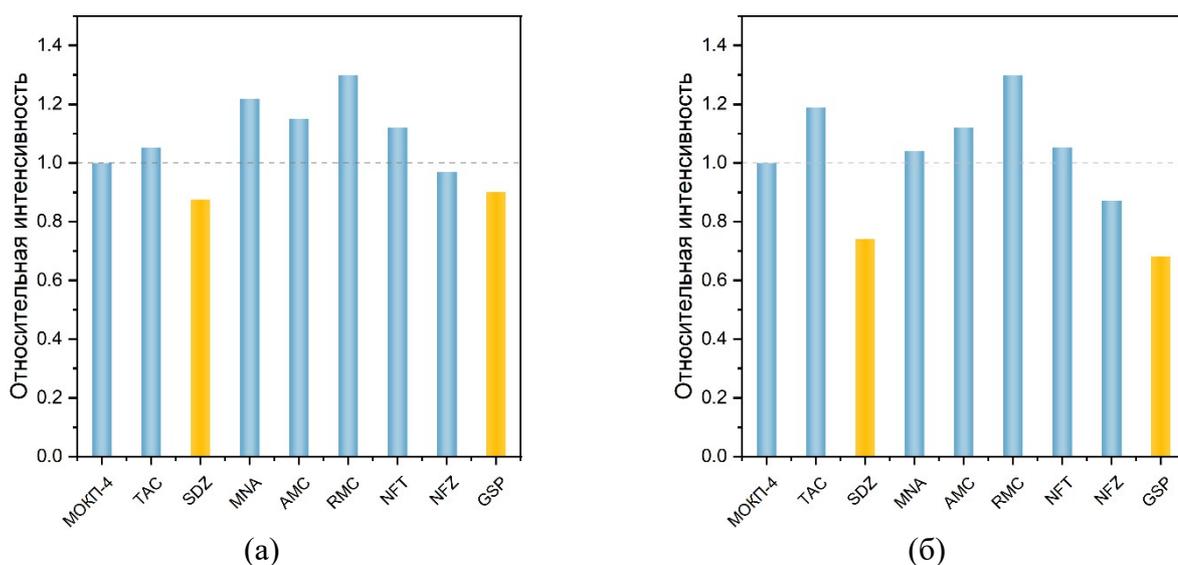


Рисунок 57 – интенсивность эмиссии суспензии **МОКП-4** в присутствии различных органических веществ при длине волны возбуждающего света (а) 380 нм (б) 310 нм.

Чувствительность **МОКП-4** по отношению к госсиполу оценивали с помощью экспериментов по флуориметрическому титрованию (Рисунок 58). Было установлено, что линейный характер зависимости интенсивности люминесценции от концентрации наблюдается в диапазоне низких концентраций от 0,5 до 8 мкМ (Рисунок 58, б). Константа Штерна-Фольмера K_{SV} , определенная с помощью линейной аппроксимации зависимости, составила $6,08 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, а предел обнаружения – 0,65 мкМ.

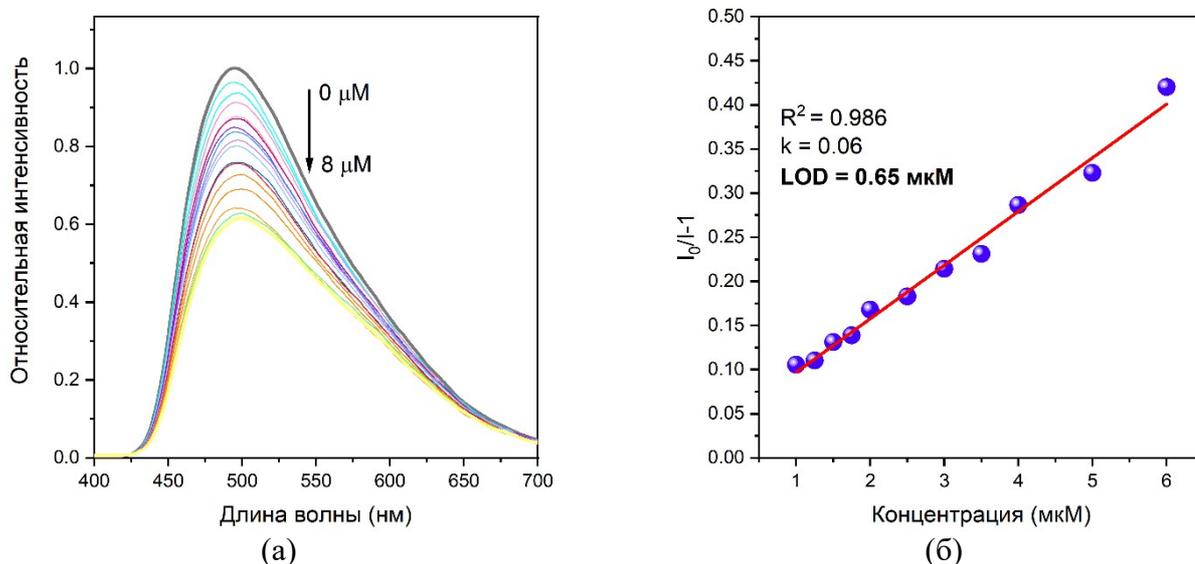


Рисунок 58 – (а) Изменение профиля эмиссии суспензии **МОКП-4** при повышении концентрации госсипола; (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности от концентрации

Следует отметить, что в литературе находятся единичные упоминания о **МОКП**, проявляющих сенсорные свойства по отношению к госсиполу, и на момент публикации **МОКП-4** демонстрировал один из самых низких пределов обнаружения госсипола (Таблица 4).

Таблица 4 – Некоторые характеристики известных **МОКП** – сенсоров на госсипол.

Соединение	LOD (мкМ)	Ссылка
[Cd(im ₂ btd)(dcps)]	0.78	[231]
{[Tb(H ₂ O)(HL)]·0.5MeCN·0.25H ₂ O} _n	0.002	[232]
QBA-Yb	1.25	[233]
Yb-NH ₂ -TPDC	48.0	[234]
{[Eu ₂ (TATAB) ₂]·2.5H ₂ O·2DMF} _n	4.61	[235]
NIIC-1-Tb	0.002	[236]
Zn-MOF	0.016	[237]
МОКП-4	0.65	Данная работа
МОКП-5	0.20	Данная работа

Для того, чтобы удостовериться, что **МОКП-4** можно использовать для определения содержания госсипола в хлопковом масле, флуориметрическое титрование повторяли, как описано выше, но в раствор добавляли небольшое количество рафинированного хлопкового масла в качестве фона. Это позволяет оценить влияние множества компонентов масла, таких как

насыщенные и ненасыщенные триглицериды, токоферолы, токоτριенолы, тритерпеновые спирты и фосфолипиды [238], на обнаружение госсипола с помощью одного эксперимента. Результаты показывают, что добавление хлопкового масла к суспензии **МОКП-4** приводит к небольшому тушению эмиссии (Рисунок 59, в), однако концентрационная зависимость степени гашения оставалась линейной, описывалась тем же уравнением, а предел обнаружения составил около 0,78 мкМ (Рисунок 59, б). Таким образом, корректные калибровочные графики могут быть получены даже в присутствии хлопкового масла, следовательно, **МОКП-4** может быть рекомендовано в качестве сенсора для определения госсипола в образцах хлопкового масла.

Аналогично вышеописанному **МОКП-3**, для **МОКП-4** была продемонстрирована возможность многократного использования. Как видно из Рисунка 59, б, **МОКП-4** сохраняет кристалличность и может быть многократно использован с незначительными потерями.

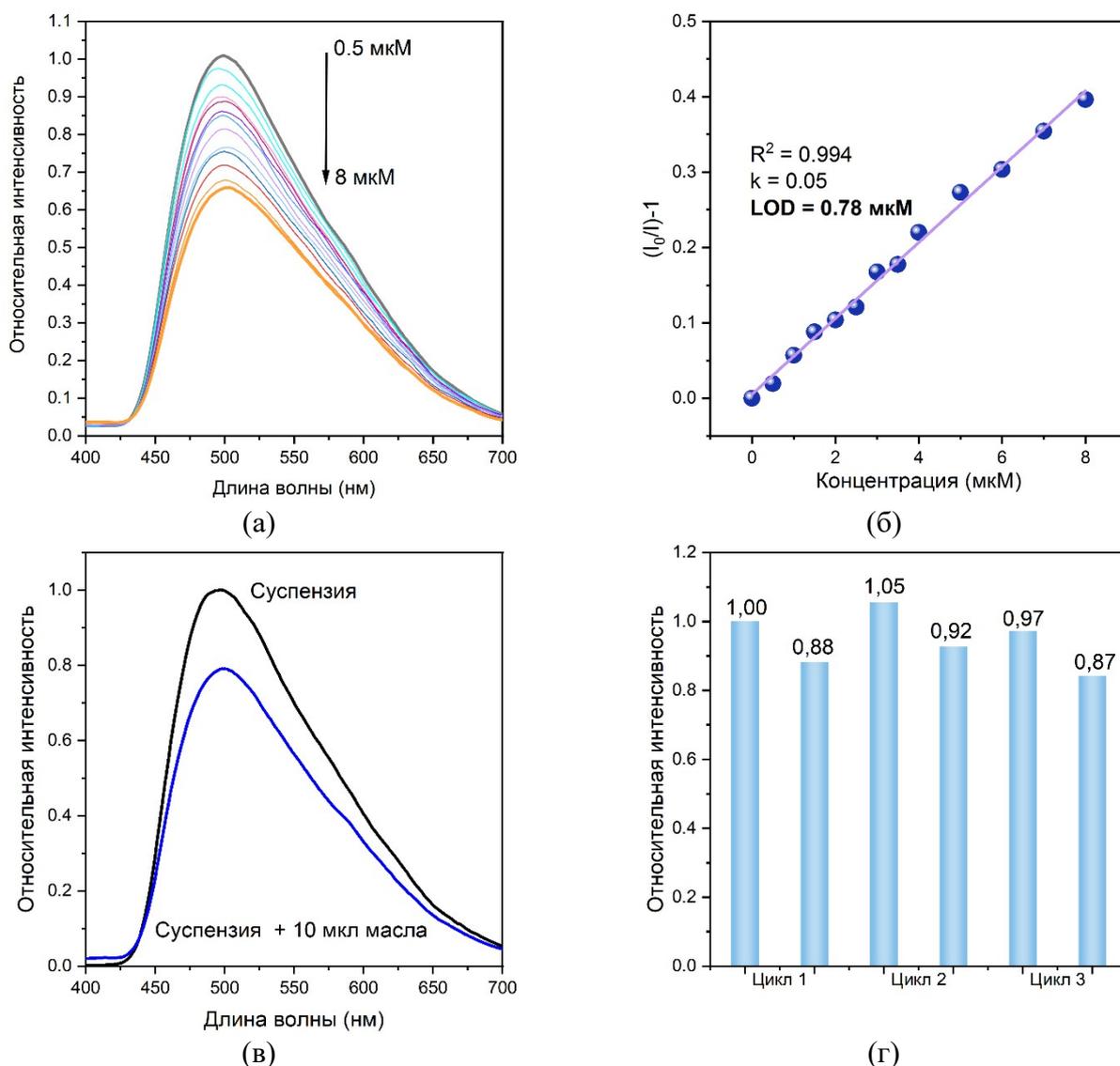


Рисунок 59 – (а) Эмиссия **МОКП-4** при увеличении концентрации госсипола (б) график Штерна-Фольмера для **МОКП-4** в присутствии госсипола (в) Эмиссия суспензии **МОКП-4** до и после добавления хлопкового масла (г) Интенсивность эмиссии суспензии в экспериментах по повторному использованию образца.

Для объяснения механизма тушения люминесценции **МОКП-4** при добавлении госсипола был проведен ряд дополнительных исследований. Возможными причинами тушения люминесценции при добавлении госсипола являются: эффект внутреннего фильтра (конкурентное поглощение), динамическое тушение (столкновение молекул эмиттера и тушителя без образования комплекса), структурные изменения и явления, связанные с переносом энергии и образованием короткоживущих комплексов между аналитом и флуорофором [239].

С помощью РФА было показано (Рисунок 60), что после обработки раствором госсипола **МОКП-4** сохраняет исходную структуру, следовательно, структурные изменения не являются причиной тушения люминесценции.

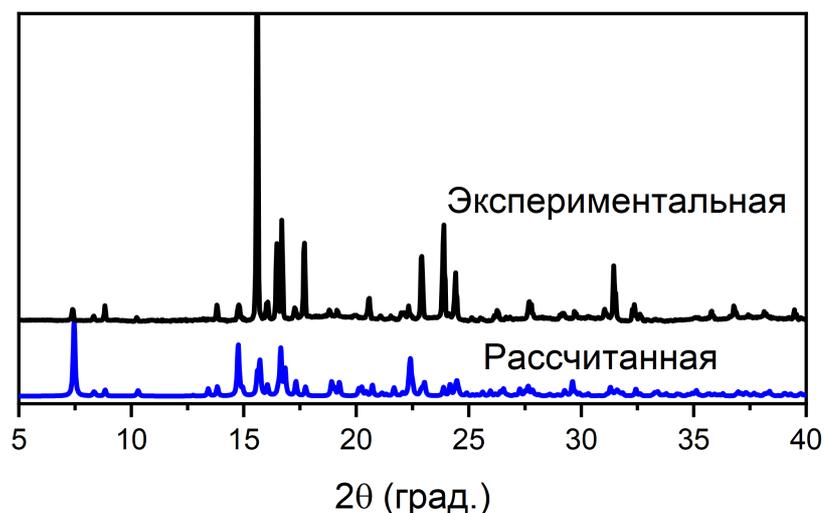


Рисунок 60 – Рассчитанная и экспериментальная дифрактограммы для **МОКП-4** после выдерживания в этанольном растворе госсипола.

Вклад динамических процессов можно оценить, рассчитав константу тушения из уравнения $K_q = K_{sv}/\tau$, где K_q – константа тушения, K_{sv} – константа Штерна-Фольмера, а τ – время жизни люминесценции в присутствии тушителя [239]. Времена жизни фотолюминесценции определялись по кривым затухания излучения, которые описывались биэкспоненциальными зависимостями. Времена жизни люминесценции составили 320 нс (75 %) и 4,1 мкс (25%) для твердого образца (Рисунок 61, а) и 27 нс (85 %) и 109 нс (15 %) для холостой суспензии **МОКП-4** (Рисунок 59, б). Времена жизни существенно не изменились в присутствии госсипола (10^{-5} М) в суспензии (32 нс (80 %) и 128 нс (20 %), Рисунок 61, б), что указывает на статический механизм тушения [240]. Значение константы тушения, рассчитанное как $K_q = K_{sv}/\tau$ [239], составило $2,2 \cdot 10^{12} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что на два порядка превышает максимально возможное значение для процесса динамического тушения ($2 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [239]).

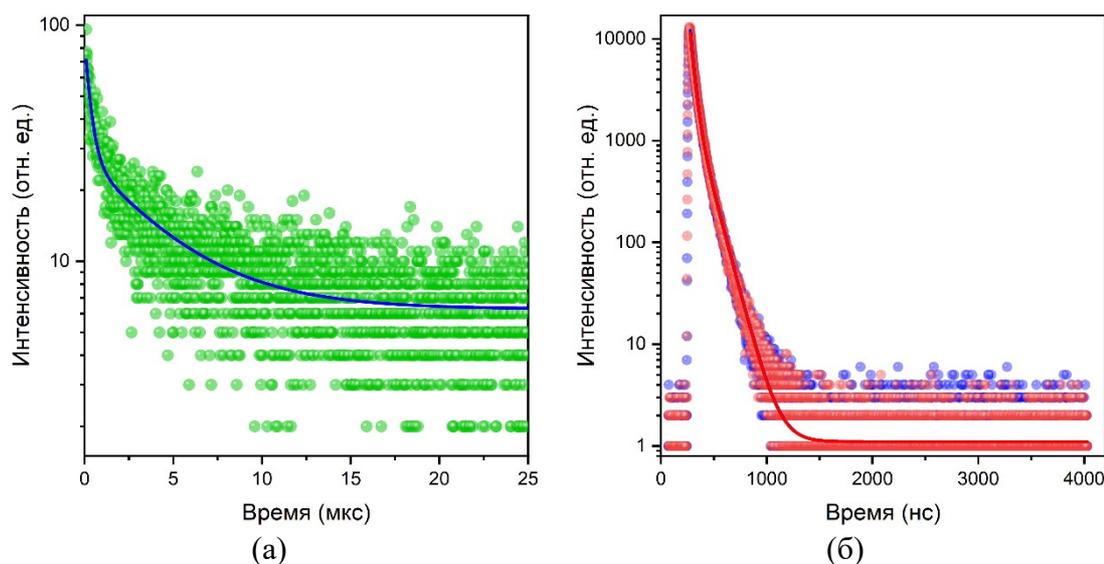


Рисунок 61 – Кривые затухания люминесценции **МОКП-4** (а) в твердом виде (б) в суспензии без и в присутствии госсипола ($C 1,0 \cdot 10^{-5} M$).

Для оценки возможности конкурентного поглощения были записаны электронные спектры поглощения суспензии **МОКП-4** в этаноле в присутствии госсипола в различных концентрациях. Как видно из Рисунка 62, поглощение госсипола при 310 нм и концентрации $10^{-5} M$ составляет около 0,07 (Рисунок 62, б), в то время как гашение излучения даже при более низкой концентрации ($\sim 10^{-7} M$) слишком велико, чтобы его можно было отнести только на счет поглощения госсипола. Кроме того, был проведен эксперимент по фотометрическому титрованию госсипола. Никаких существенных изменений в оптической плотности суспензии **МОКП-4** на длине волны 310 нм в присутствии возрастающих концентраций госсипола не наблюдалось (Рисунок 62, а), что подтверждает незначительность эффекта конкурентного поглощения.

Образование прочных комплексов в основном состоянии можно исключить, так как простая промывка этанолом осадка **МОКП-4**, выделенного из суспензии после эксперимента по тушению люминесценции госсиполом, позволяет восстановить исходную интенсивность люминесценции. Резонансный перенос энергии Форстера (FRET) маловероятен, поскольку полосы поглощения госсипола (Рисунок 62, б) и полосы эмиссии **МОКП-4** не перекрываются.

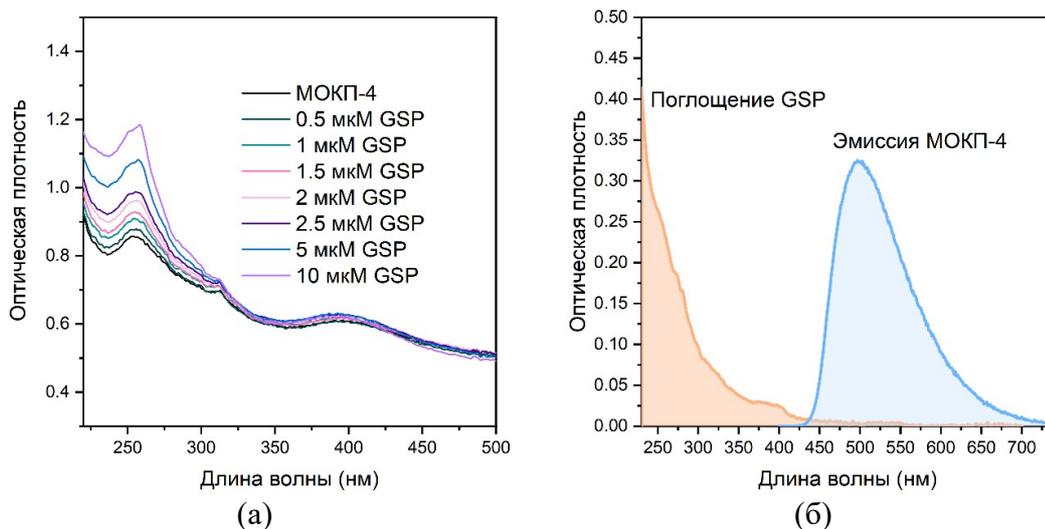


Рисунок 62 – (а) Спектры поглощения суспензии **МОКП-4** в присутствии возрастающих концентраций госсипола (б) спектр поглощения GSP в концентрации 10^{-5} М и спектр эмиссии **МОКП-4**.

Возможность тушения по механизму фотоиндуцированного переноса электрона была оценена с помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности. Были рассчитаны и сопоставлены энергии граничных молекулярных орбиталей госсипола и модельного фрагмента **МОКП-4**. Энергетические уровни ВЗМО госсипола и модели **МОКП-4** очень близки друг к другу, в то время как уровни НСМО существенно различаются (Рисунок 63, а), поэтому акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона (а-PET) возможен и его следует рассматривать как основной механизм тушения.

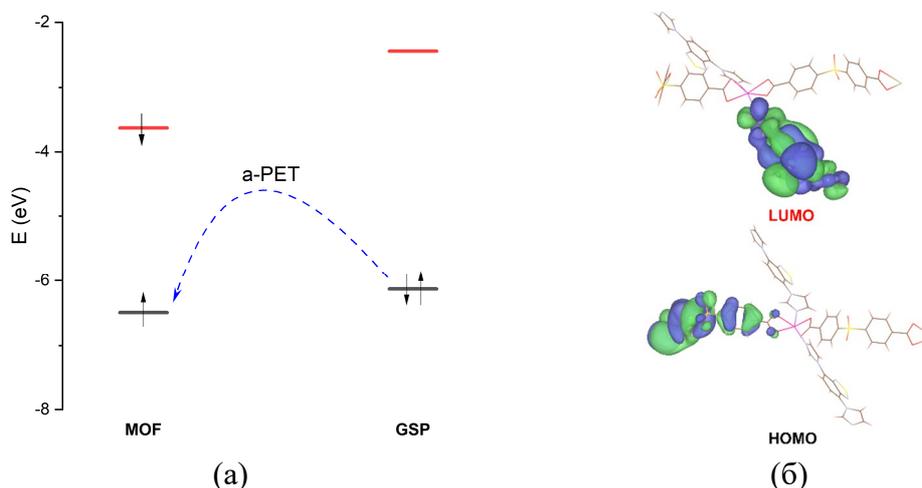


Рисунок 63 – (а) Положение энергетических уровней основного и возбужденного состояния **МОКП-4** и госсипола.

Таким образом, был получен и охарактеризован новый МОКП на основе кадмия (II), содержащий флуорфорный лиганд 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол. Соединение продемонстрировало отклик люминесценции в этанольной суспензии на присутствие госсипола с пределом обнаружения в субмикромольной области (0,65 мкМ).

3.5 Синтез и структура координационного полимера Cd(II) с tr₂btd и H₂dcdps (МОКП-5)⁵

3.5.1 Синтез и структура МОКП-5

МОКП-5 был получен с высоким выходом (73 %) реакцией эквимольных количеств tr₂btd, H₂dcdps и Cd(NO₃)₂·4H₂O в смешанном растворителе ДМФА:EtOH (3:1) при 100 °С (Схема 11).

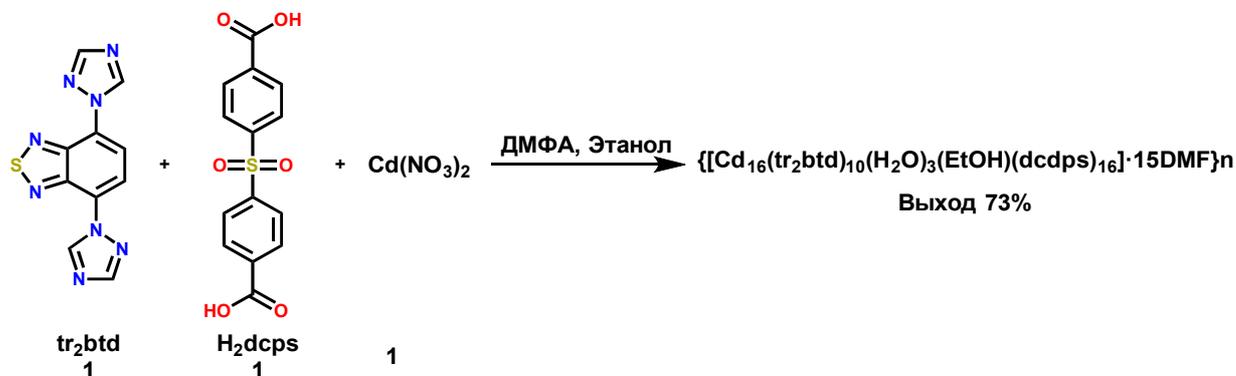


Схема 11

Несмотря на очень близкий состав реагентов к МОКП-4, единственным отличием от которого является замена имидазольных заместителей на 1,2,4-триазольные в структуре лиганда, строение образующегося соединения совершенно отличается. По данным РСА, МОКП-5 кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственной группе *P*-1. Независимая часть МОКП-5 содержит восемь катионов Cd²⁺, семь из которых имеют искаженное октаэдрическое окружение, а один находится в искаженном пентагонально-бипирамидальном окружении. Кроме того, в ней содержится пять кристаллографически независимых лигандов tr₂btd и восемь анионов dcdps²⁻ с небольшими конформационными различиями (Рисунок 62).

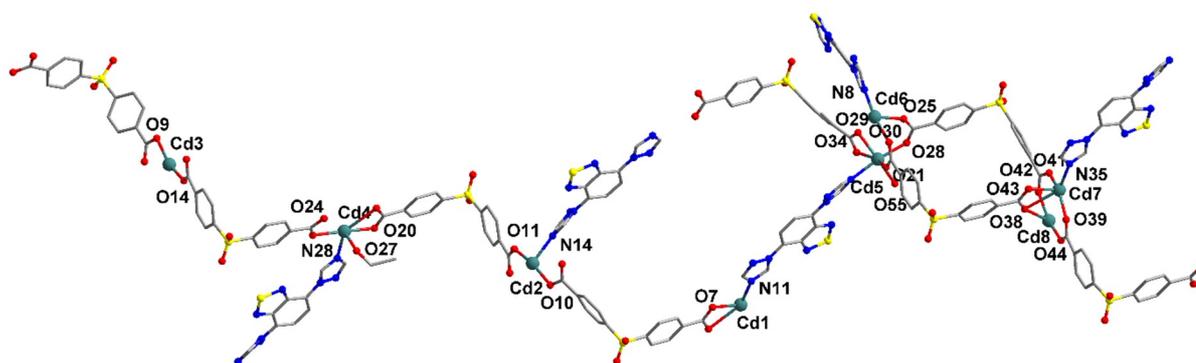


Рисунок 62 – Независимая часть структуры МОКП-5. Атомы водорода и молекулы диметилформамида не показаны.

Вторичный строительный блок МОКП-5 может быть представлен четырьмя катионами Cd²⁺, связанными карбоксилатными группами лигандов dcdps²⁻. Несмотря на то, что независимая часть содержит восемь различных катионов Cd²⁺, и в структуре можно было бы выделить два

⁵ Результаты опубликованы в работе [264]

строительных блока (Рисунок 63), в которые входят Cd1, Cd2, Cd3, Cd4 (первый тип) и Cd5, Cd6, Cd7, Cd8 (второй тип), различия между ними несущественны, и в топологическом представлении их можно рассматривать как эквивалентные узлы.

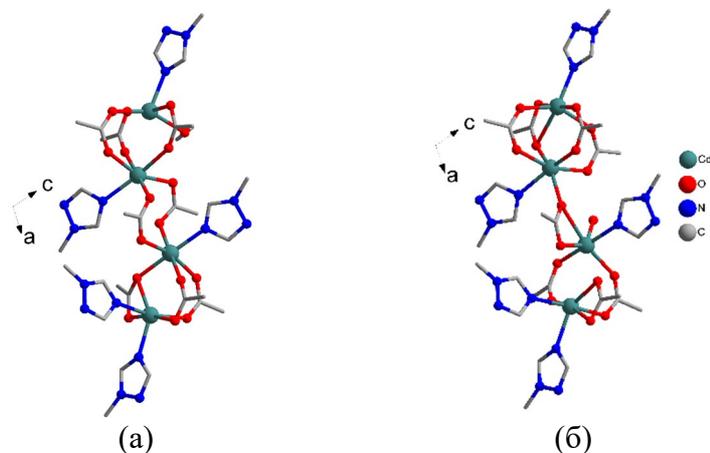


Рисунок 63 – Строение вторичных строительных блоков первого (а) и второго (б) типов.

Каждый строительный блок окружен тринадцатью лигандами, с помощью которых он соединяется с шестью другими блоками, образуя трехмерную структуру. Длины связей Cd–O находятся в диапазоне 2,202(4) – 2,758(4) Å, длины связей Cd–N в диапазоне 2,234(3) – 2,361(3) Å. Насколько нам известно, подобный 13-связный строительный блок ранее никогда не встречался в кристаллических структурах МОКП [241,242]. Согласно программному пакету ToposPro, каркас можно описать как плотную шестисвязную одноузловую сеть с точечным символом $\{3^3 \cdot 4^6 \cdot 5^5 \cdot 6\}$, топологический тип **sxd** [217] (Рисунок 64, в). В каркасе имеются одномерные каналы двух типов, располагающиеся вдоль кристаллографической оси *a*. Размеры каналов составляют $3,3 \times 3,0$ Å и $3,0 \times 2,0$ Å. В свежеполученном соединении каналы заполнены молекулами ДМФА. Доступный для растворителя объем составляет 20 % от объема ячейки (оценен с помощью пакета PLATON).

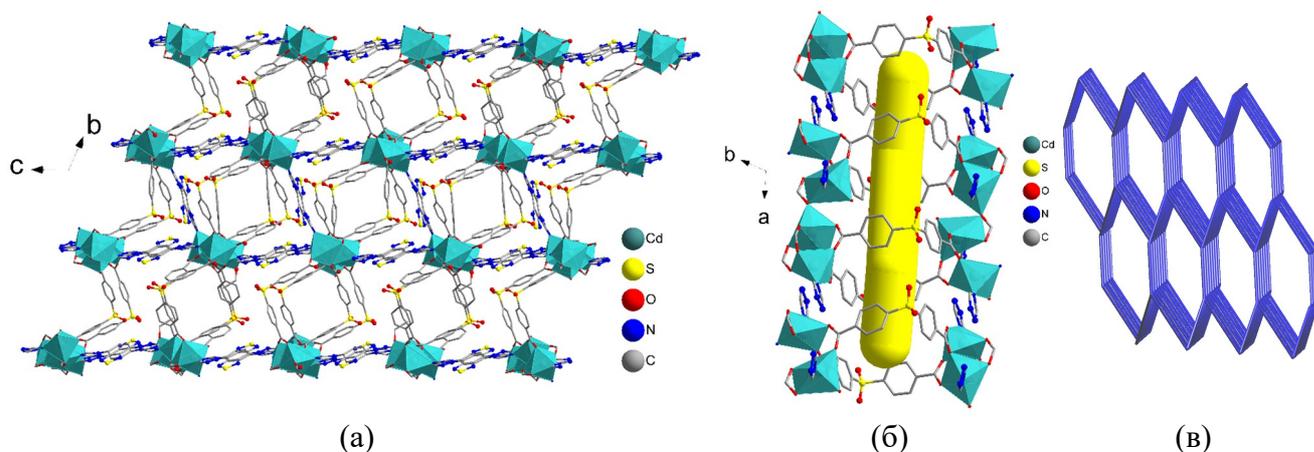


Рисунок 65 – (а) Проекция кристаллической структуры каркаса вдоль кристаллографической оси *a* (б) проекция одного каналов в структуре **МОКП-5**, желтый цилиндр изображает свободный объем, диаметр цилиндра – 4 Å (в) топологическое представление структуры.

В структуре **МОКП-5** наблюдается разветвленная сеть коротких межмолекулярных контактов, а 2,1,3-бензотиадиазольные фрагменты в различных лигандных молекулах независимой части взаимодействуют с фрагментами СН, атомами N, O и С соседних лигандов. Халькоген-пниктогенные (S \cdots N,N,N) контакты между 2,1,3-бензотиадиазольными фрагментами и 1,2,4-триазольными кольцами соседних лигандов являются наиболее значимыми и, вероятно, повышают конформационную жесткость лигандов tr₂btd (Рисунок 66). Среднее межъядерное расстояние N-S составляет 3,212 Å, что меньше суммы радиусов Ван-дер-Вальса атомов серы и азота примерно на 0,14 Å.

Несмотря на то, что оба типа лигандов содержат ароматические циклы и близко расположены в структуре **МОКП-5**, π - π стэкинг-взаимодействий обнаружено не было, что, наряду с конформационной жесткостью tr₂btd, может быть причиной исключительно высокого квантового выхода фотолюминесценции **МОКП-5** (см. раздел 3.5.3).

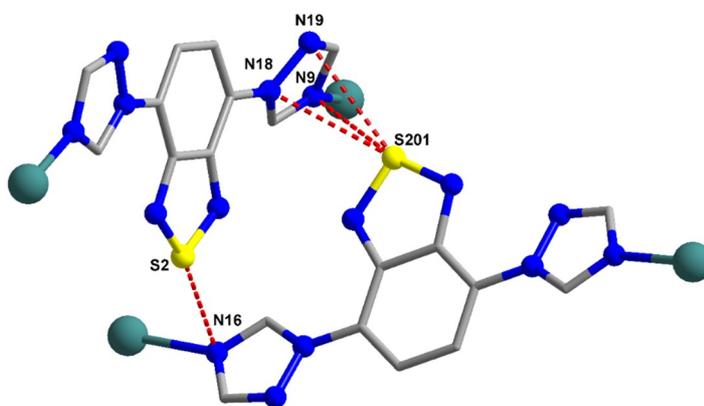


Рисунок 66 – Межмолекулярные контакты халькоген-пниктоген в структуре **МОКП-5**.

3.5.2 Сорбционные свойства **МОКП-5**

Чтобы оценить термическую стабильность и возможность активации **МОКП-5**, был проведен термогравиметрический анализ. В диапазоне температур 110–200 °С **МОКП-5** демонстрирует потерю массы (Δm 10 %), связанную с удалением молекул растворителя из каналов (расчетная потеря массы Δm 10,4 % на 15 молекул ДМФА). После удаления молекул растворителя изменения массы не происходит вплоть до достижения 315 °С, а при более высокой температуре (345 °С) происходит быстрое разложение каркаса. Соединение было активировано с помощью обмена гостевых молекул ДМФА на хлороформ, с последующим нагреванием в вакууме. На Рисунке 67 приведены термограммы для активированного и свежеполученного образцов, показывающие, что образец был успешно активирован с полным удалением сольватных молекул, что позволяет исследовать его сорбционные свойства.

Данные по адсорбции газов на **МОКП-5** получали при 77 К для N₂ и при 195 К для CO₂. Изотермы адсорбции-десорбции азота и углекислого газа (Рисунок 67, б) соответствуют типу I

по классификации IUPAC, характерному для микропористых соединений [244]. Рассчитанная удельная площадь поверхности составила $330 \text{ м}^2/\text{г}$. Измеренный объем пор составил $0,222 \text{ см}^3/\text{г}$, что хорошо согласуется со значением $0,239 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитанным из данных монокристаллической рентгеновской дифракции. Интересно, что для соединения **МОКП-5** наблюдается более высокая емкость по отношению к азоту, чем углекислому газу, тогда как для большинства микропористых МОКП ситуация является обратной [245]. Возможно, такое необычное поведение каркаса связано с тем, что фрагменты 2,1,3-бензотиадиазола изолированы от поверхности канала фениленовыми кольцами второго лиганда, что препятствует их взаимодействию с адсорбируемыми молекулами.

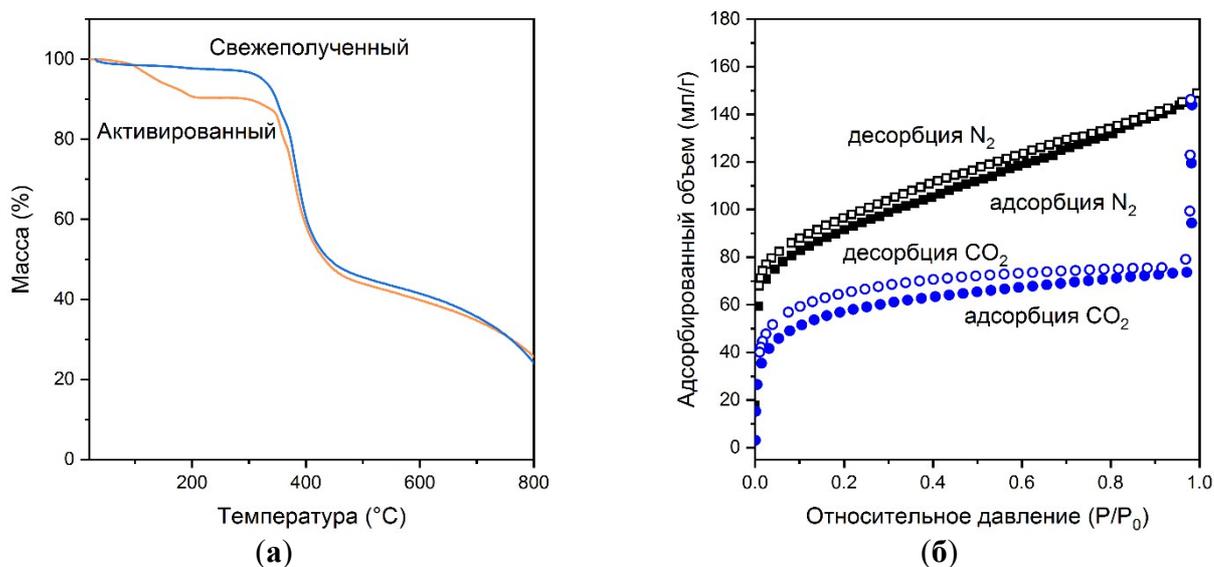


Рисунок 67 – (а) Кривые ТГА **МОКП-5** до и после активации; (б) изотермы адсорбции-десорбции N₂ (при и CO₂ при пониженных температурах).

3.5.3 Люминесцентные и сенсорные свойства **МОКП-5**

Аналогично остальным соединениям, представленным в диссертации, фотолюминесцентные свойства **МОКП-5** исследовали как в твердом состоянии, так и в виде суспензии в этаноле. Максимум эмиссии **МОКП** располагается при 470 нм, и сдвинут в синюю область на 45 нм относительно максимума эмиссии свободного лиганда tr₂btd ($\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ нм}$, Рисунок 68)

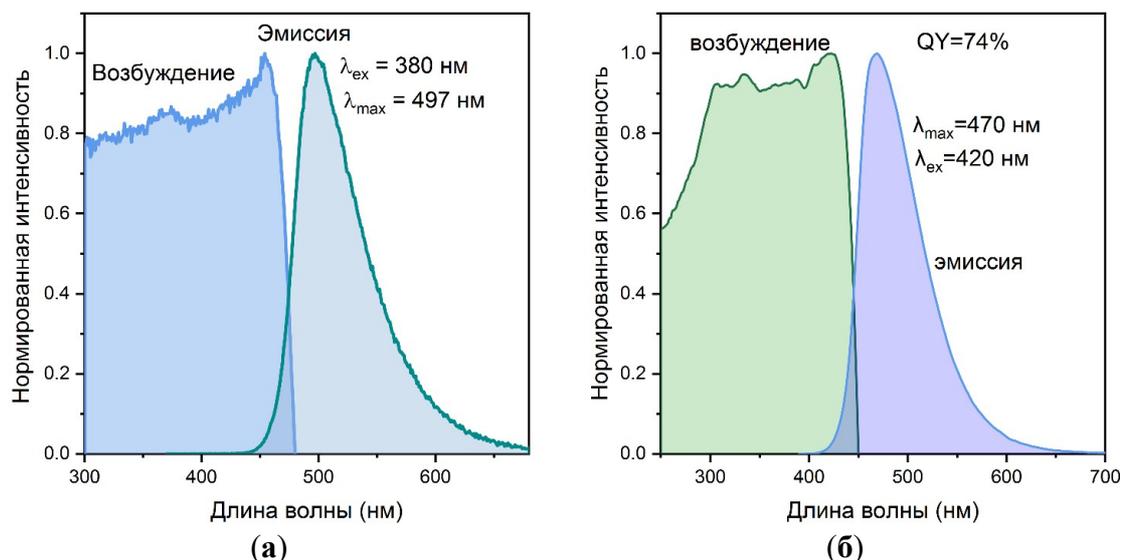


Рисунок 68 – (а) Спектры эмиссии и возбуждения лиганда tr_2btd (б) спектры эмиссии и возбуждения **МОКП-5** в суспензии в этаноле.

Смещение максимума эмиссии относительно свободного лиганда можно объяснить различием конформаций tr_2btd в свободном состоянии и в структуре **МОКП-5**. Например, двугранные углы между кольцами 1,2,4-триазола и фенильным кольцом в кристаллическом tr_2btd составляют $161,5(7)^\circ$ и $172,4(6)^\circ$ (таблица 5). В структуре **МОКП-5** лиганды tr_2btd присутствуют в нескольких различных конформациях. Абсолютные значения двугранных углов, соответствующих повороту 1,2,4-триазольных колец относительно фенильных колец tr_2btd в пяти кристаллографически независимых молекулах находятся в диапазоне от $138,8(5)$ до $172,1(5)^\circ$, а для двух из них наблюдается обратная ориентация 1,2,4-триазольных колец с значениями двугранных углов $21,1(8)^\circ$ и $18,9(9)^\circ$, соответственно (Таблица 5).

Таблица 5 – Значения двугранных углов между кольцами 1,2,4-триазола и фенильным кольцом в tr_2btd для различных кристаллографически независимых молекул в структуре **МОКП-5** и в свободном лиганде

Конформация	Угол 1, °	Угол 2, °
tr_2btd (свободный)	161.5(7)	172.4(6)
tr_2btd (конформация 1)	-165.9(5)	143.9(5)
tr_2btd (конформация 2)	-168.1(5)	138.8(5)
tr_2btd (конформация 3)	-153.6(5)	172.1(5)
tr_2btd (конформация 4)	-150.9(6)	172.1(5)
tr_2btd (конформация 5)	-158.8(5) / 21.1(8) ^a	160.0(6) / -18.9(9) ^a

Примечание: ^a указаны значения для двух частично заселенных позиций (заселенность по 50 %).

Изменение конформации приводит к изменению разницы энергий между основным и возбужденным состояниями, что приводит к изменению положения максимума эмиссии.

Квантовый выход люминесценции составляет 74 %, что является самым высоким среди МОКП, содержащих 2,1,3-бензотиадиазольный фрагмент [246], и одним из самых высоких значений для МОКП на основе переходных металлов [247,248].

3.5.3.1 Детектирование катионов металлов, госсипола, антибиотиков

Объем потребления галлия и его соединений в промышленности значительно выросли за последние 40 лет. Галлий используется преимущественно в качестве компонента интегральных схем и оптоэлектронных устройств [249,250]. Галлий также используется в ядерной медицине, где соединения с изотопами ^{67}Ga и ^{68}Ga применяются как контрастные препараты [251–253]. Из-за быстрого роста потребления галлия и его соединений возникает связанный с этим риск, особенно если речь идет о рабочих местах, где контакт с галлий-содержащими продуктами происходит постоянно на протяжении многих лет [254,255]. Исследования на животных и потенциальное применение соединений галлия в качестве химиотерапевтических средств позволяют предположить значительный уровень их токсичности для позвоночных [256]. Поскольку последствия долгосрочного воздействия соединений галлия на человеческий организм плохо изучены, в этом вопросе следует проявлять осторожность. Для этого необходима разработка дополнительных способов обнаружения и количественного определения содержания галлия в окружающей среде.

Первичная оценка люминесцентного отклика **МОКП-5** на катионы металлов проводилась по методике, описанной в разделе 3.3.2.1 для **МОКП-3** с некоторыми изменениями. К суспензии **МОКП-5** прибавляли порции растворов нитратов металлов в этаноле для создания концентрации 0.1 мМ. Спектры люминесценции регистрировали, используя длину волны возбуждающего света 375 нм.

Интенсивность люминесценции практически не зависела от присутствия большинства катионов металлов, за исключением Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} (Рисунок 69, а). Присутствие катионов этих металлов приводило к увеличению интенсивности люминесценции, а также к батохромному сдвигу максимума эмиссии на 20 нм. Наиболее сильный эффект «разгорания» люминесценции наблюдался для катионов Ga^{3+} , присутствие которых приводило к увеличению интенсивности люминесценции более чем в два раза по сравнению с холостой суспензией. Для оценки селективности отклика были проведены эксперименты по конкурентному детектированию катионов Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} в присутствии катионов других металлов. Как видно из Рисунка 69, б, в случае Ga^{3+} присутствие других катионов не оказывает заметного влияния на интенсивность люминесценции, за исключением Cu^{2+} .

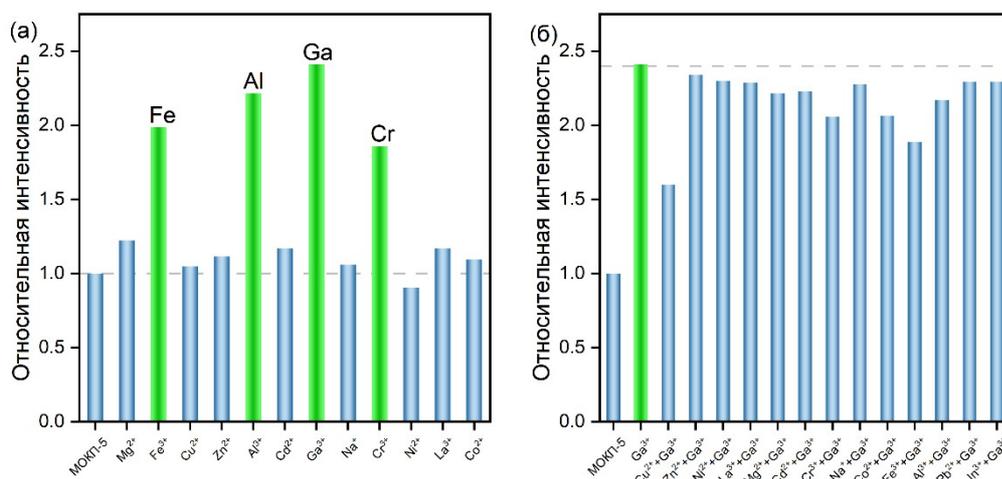


Рисунок 69 – (а) Относительная интегральная интенсивность люминесценции суспензии **МОКП-5** в этаноле в присутствии различных катионов (б) относительная интегральная интенсивность люминесценции суспензии **МОКП-5** в этаноле в присутствии галлия и указанных конкурентных катионов. Длина волны возбуждения для всех измерений – 380 нм.

Аналогичное поведение наблюдалось для катионов Fe^{3+} , но в этом случае также наблюдалось значительное тушение при добавлении катионов Mg^{2+} (Рисунок 70, а). В случае Al^{3+} эффект тушения в присутствии Cu^{2+} также наблюдался, а присутствие остальных катионов не оказывает влияния на относительное увеличение интенсивности люминесценции (Рисунок 70, б). Наконец, в случае Cr^{3+} присутствие сразу нескольких катионов из исследованного ряда влияет на интенсивность люминесценции, а именно In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} (Рисунок 70, в). Таким образом, можно сделать вывод о том, что **МОКП-5** можно рекомендовать для селективного обнаружения катионов Ga^{3+} и Al^{3+} .

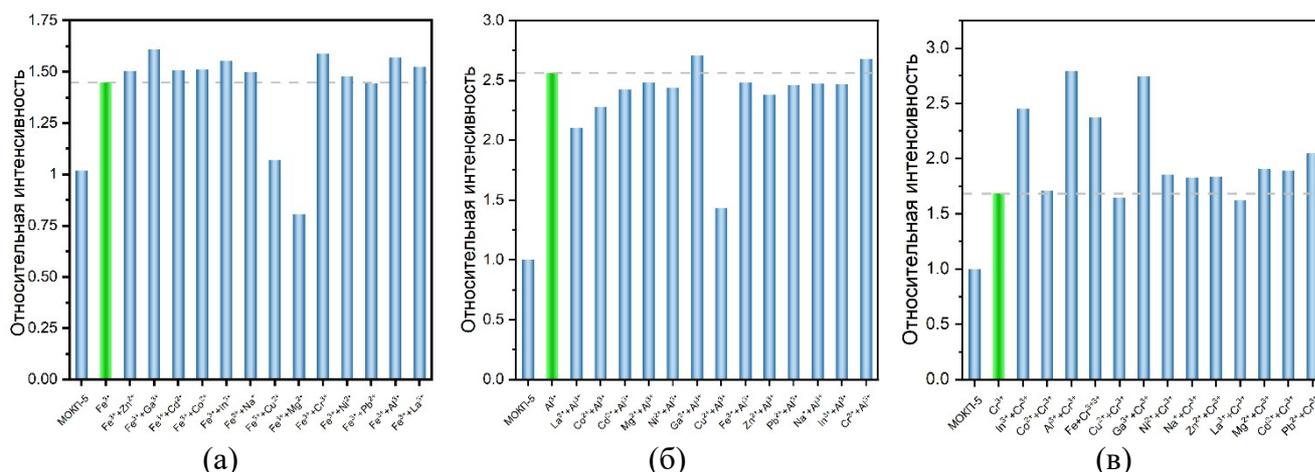


Рисунок 70 – Относительная интегральная интенсивность люминесценции суспензии **МОКП-5** при длине волны возбуждения 380 нм в присутствии (а) 0.1 мМ Fe^{3+} и 0.1 мМ других катионов (б) 0.1 мМ Al^{3+} и 0.1 мМ других катионов (в) 0.1 мМ Cr^{3+} и 0.1 мМ других катионов.

Для количественной оценки зависимости между интенсивностью люминесценции **МОКП-5** и концентрацией Ga^{3+} , были проведены эксперименты по флуориметрическому

титрованию (Рисунок 71). Линейная зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Ga^{3+} наблюдалась в диапазоне концентраций 5-40 мкМ (Рисунок 71, б). Из этих данных был рассчитан предел обнаружения, который составил 1,1 мкМ, что сравнимо с самыми низкими значениями, заявленными для МОК, демонстрирующих отклик на Ga^{3+} (Таблица 6).

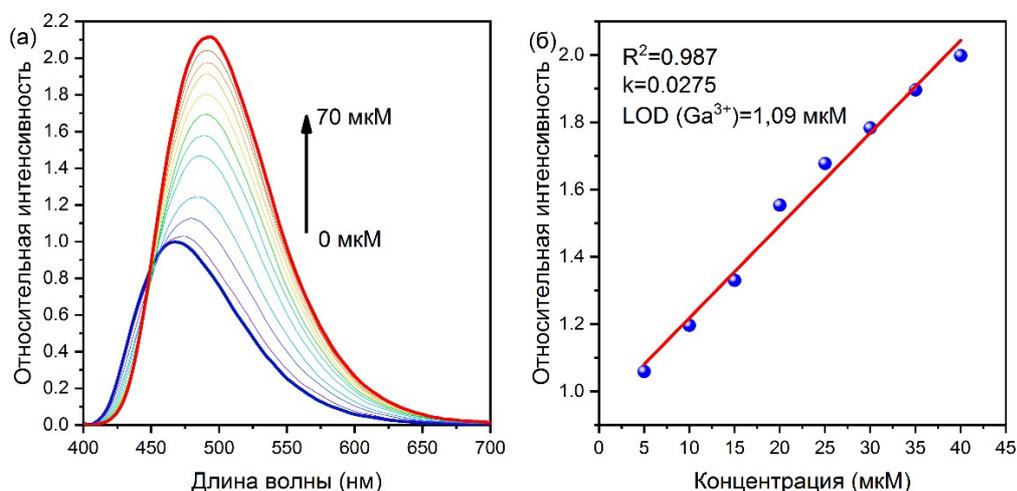


Рисунок 71 – (а) Изменение профиля эмиссии суспензии **МОКП-5** с увеличением концентрации Ga^{3+} (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности эмиссии от концентрации и рассчитанный предел обнаружения. Длина волны возбуждения – 380 нм.

Таблица 6 – Пределы обнаружения Ga^{3+} для некоторых известных МОКП

Соединение	LOD для Ga^{3+} (мкМ)	Ссылка
$\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Eu}(\text{tcbsd})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}\}_n$	0.43	[257]
$\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Eu}(\text{dcbsd})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	146	[108]
$\{[\text{Cd}(\text{BIM}_2\text{BTD})(\text{NDC})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$	0.67	[122]
МОКП-5	1.1	Эта работа

Первичную оценку люминесцентного отклика соединения **МОКП-5** на госсипол и проводили аналогично методике, описанной в разделе 3.4.2 для **МОКП-4**. К суспензии **МОКП-5** в этаноле добавляли различные антибиотики и госсипол в концентрации 0,01 мкМ. Наиболее сильное тушение люминесценции наблюдалось при длине волны возбуждения 290 нм, при которой степень тушения достигала 75 % (Рисунок 72).

Количественная зависимость между интенсивностью эмиссии и концентрацией госсипола была установлена с помощью флуориметрического титрования (Рисунок 72, а). Отклик люминесценции на присутствие госсипола наблюдался даже при очень низких концентрациях в диапазоне 0,15-1,0 мкМ, при этом зависимость является линейной (Рисунок 72, б).

Рассчитанный предел обнаружения составил 0,202 мкМ, что превосходит описанный выше **МОКП-4** и большинство других известных МОКП на основе переходных металлов, проявляющих отклик на госсипол (таблица 4, см. раздел 3.4.1)

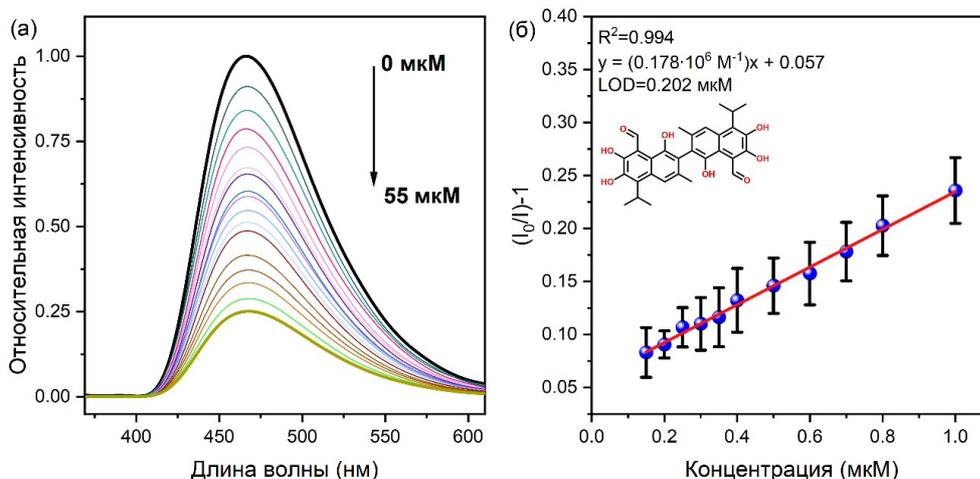


Рисунок 72 – (а) Изменение профиля эмиссии суспензии **МОКП-5** с увеличением концентрации GSP; (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности эмиссии от концентрации и рассчитанный предел обнаружения. Длина волны возбуждения 290 нм.

Подобно **МОКП-4** был проведен дополнительный эксперимент по флуориметрическому титрованию в присутствии небольшого количества (10 мкл) хлопкового масла в качестве фона. Внесение хлопкового масла в суспензию приводило к уменьшению интенсивности ее люминесценции, однако, несмотря на это, зависимость интенсивности эмиссии от концентрации госсипола оставалась линейной и описывалась уравнением с близкими коэффициентами. Рассчитанный предел обнаружения составил 0,12 мкМ (Рисунок 73).

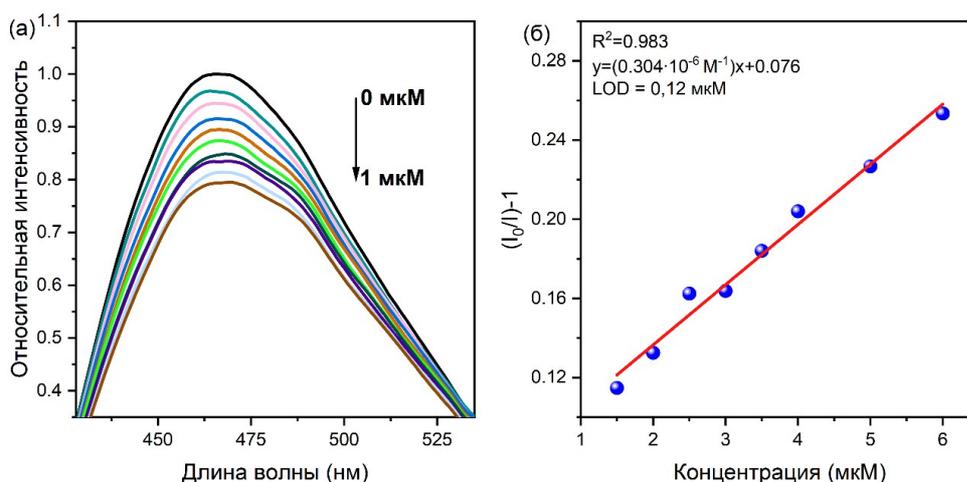


Рисунок 73 – (а) Изменение профиля эмиссии суспензии **МОКП-5** с хлопковым маслом с увеличением концентрации GSP; (б) линейная аппроксимация зависимости интенсивности эмиссии от концентрации и рассчитанный предел обнаружения. Длина волны возбуждения 290 нм.

Таким образом, компоненты хлопкового масла не создают препятствий для флуориметрического определения госсипола с помощью **МОКП-5**.

Недавно была опубликована информация о фальсификации подсолнечного масла в провинции Синьцзян Китайской Народной Республики, где сырое хлопковое масло использовалось для разбавления чистого подсолнечного масла [258]. Фальсификация пищевого масла путем смешивания с хлопковым маслом несет опасность для здоровья населения, поскольку подсолнечное масло на наличие госсипола не проверяется. Следовательно, существует острая потребность в разработке доступных и эффективных методов идентификации госсипола в маслах, отличных от хлопкового.

Для того, чтобы выяснить, возможно ли использовать **МОКП-5** для различения подлинного и фальсифицированного подсолнечного масла, были подготовлены образцы подсолнечного масла, содержащие известное количество госсипола (200 ppm). Установлено, что в отличие от хлопкового масла, добавление подсолнечного масла не изменяет интенсивность люминесценции суспензии. Вместе с тем, в присутствии подсолнечного масла при повышении концентрации госсипола не наблюдалось изменения интенсивности люминесценции при длине волны возбуждения 290 нм. Если изменить длину волны возбуждающего излучения на 315 нм, то эффект снижения интенсивности люминесценции **МОКП-5** под действием госсипола снова проявляется. По-видимому, это связано со специфическим поглощением на 290 нм какого-либо из компонентов подсолнечного масла.

Был проведен эксперимент по определению концентрации госсипола в загрязненном подсолнечном масле методом введено-найдено. Для этого к холостой суспензии **МОКП-5** добавляли 10 мкл загрязненного госсиполом подсолнечного масла, регистрировали спектр люминесценции, затем добавляли порцию стандартного раствора госсипола в этаноле, снова регистрировали спектр люминесценции и определяли концентрацию госсипола по разнице интенсивностей люминесценции (относительно контрольной суспензии). Согласно результатам эксперимента, состоящего из пяти повторений, определенное содержание госсипола составило 207 ppm, что хорошо согласуется с истинной концентрацией (открываемость 104 %). Среднеквадратичное отклонение при этом составило 22 % (Таблица 7). Иначе говоря, метод позволяет получать правильный результат, но его точность невысока. Вместе с тем, в большинстве сценариев определения госсипола в растительных маслах необходимо установить его отсутствие или содержание ниже предельно допустимого, а точное значение этого содержания не требуется. Таким образом было показано, что **МОКП-5** может использоваться в качестве сенсора для количественного определения госсипола в реальных образцах растительного масла.

Таблица 7 – Оценка точности определения содержания госсипола в подсолнечном масле методом введено-найдено. Измерения проводились с длиной волны возбуждающего света 315 нм.

Эксперимент	Введено (ppm)	Найдено (ppm)
1	200	174
2	200	285
3	200	208
4	200	197
5	200	173
Среднее, ppm		207
Стандартное отклонение, %		22
Доверительный интервал, ppm		± 40

Мы также продемонстрировали возможность простого визуального различения подлинного и фальсифицированного добавлением хлопкового подсолнечного масла. К суспензии **МОКП-5** в этаноле добавляли серию образцов подсолнечного масла, содержащих госсипол в различной концентрации (50, 100, 200 ppm), моделируя таким образом подсолнечное масло, фальсифицированное добавлением сырого хлопкового масла. Разница в интенсивности излучения при использовании обычной УФ-лампы с длиной волны 254 нм была видна даже при содержании госсипола 50 ppm (Рисунок 74), что подтверждает возможность простого визуального обнаружения фальсифицированного подсолнечного масла без использования какого-либо специального оборудования.

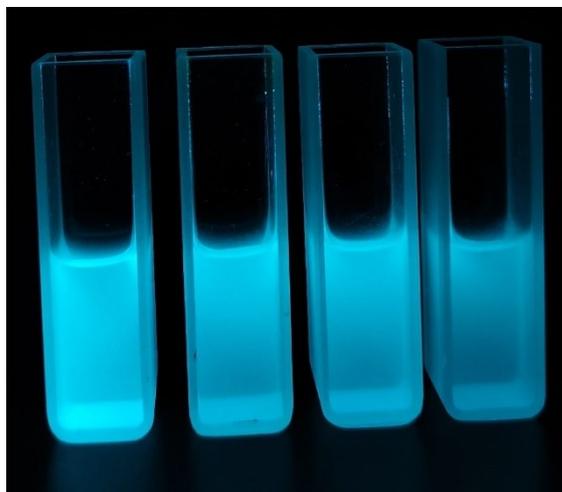


Рисунок 74 – Суспензии **МОКП-5** в этаноле в присутствии различных количеств модельного загрязненного подсолнечного масла (слева направо: холостой образец, 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm).

Для демонстрации возможности многократного использования одной порции соединения как для детектирования госсипола, так и галлия, было проведено несколько циклов детектирования обоих аналитов. Интенсивность люминесценции суспензии и величина относительного люминесцентного отклика после центрифугирования, промывки отделенного **МОКП-5** этанолом и ресуспендирования остается прежней для обоих аналитов (Рисунок 75).

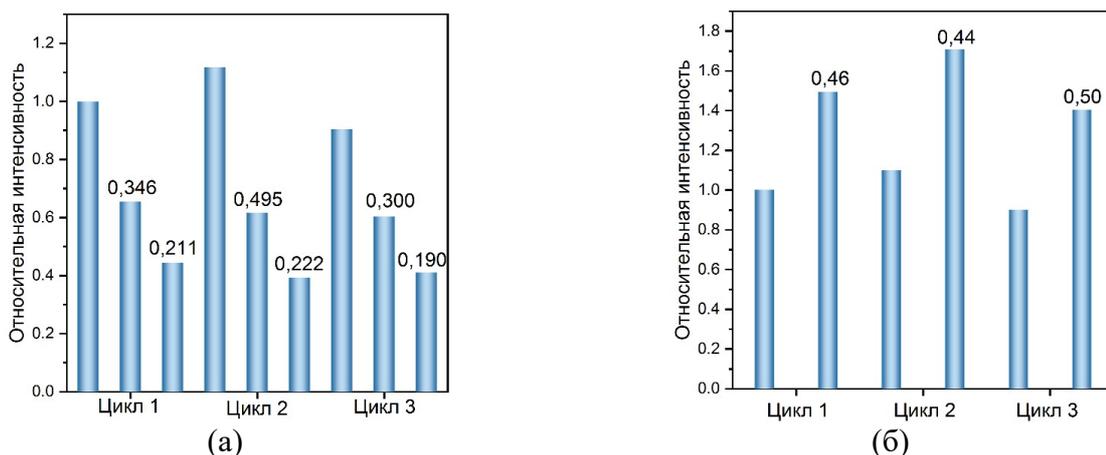


Рисунок 75 – (а) Относительные интенсивности эмиссии **МОКП-5** в эксперименте по многократному детектированию госсипола (б) относительные интенсивности эмиссии **МОКП-5** в эксперименте по многократному детектированию Ga^{3+} . Числами показаны изменения по сравнению с измерением для холостой суспензии.

3.5.3.2 Механизмы детектирования госсипола и Ga^{3+}

Для уточнения механизма, лежащего в основе наблюдаемых явлений, были проведены дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Механизм резонансного переноса энергии Ферстера был исключен на основе сравнения спектра поглощения госсипола и спектра люминесценции **МОКП-5** (Рисунок 76, а). Отсутствие перекрытия этих спектров указывает на то, что перенос энергии с возбужденного состояния **МОКП-5** на молекулу госсипола маловероятен [259].

Время жизни люминесценции **МОКП-5** в суспензии составляет 15 нс (Рисунок 76, б). С использованием этого значения была рассчитана константа связывания, равная $2,1 \cdot 10^{15} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что превосходит максимально возможное значение для процессов столкновительного тушения [239].

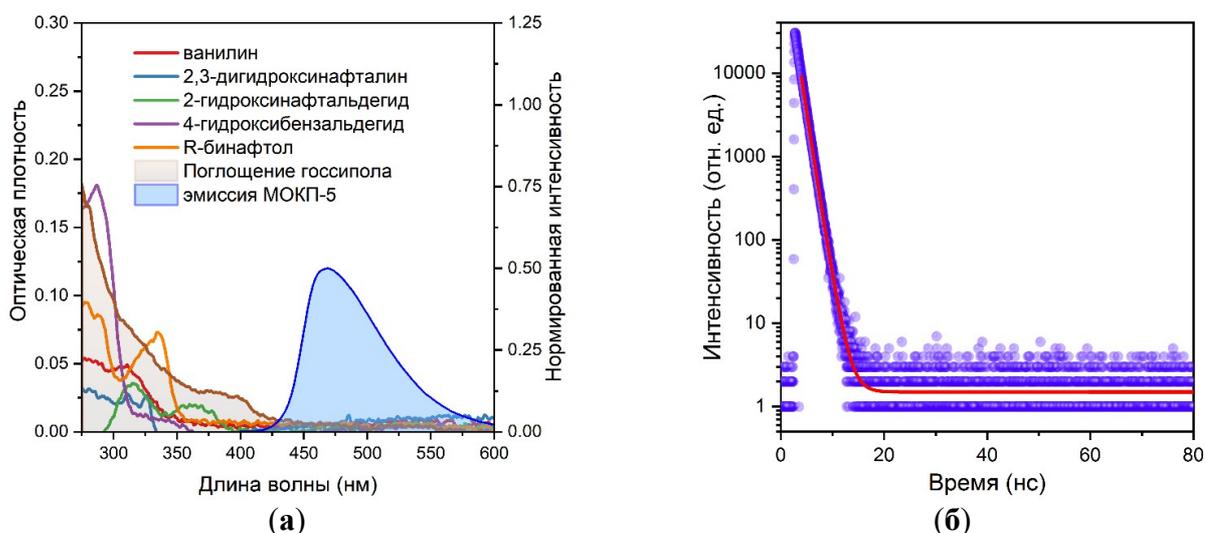


Рисунок 76 – (а) Сравнение спектров поглощения исследованных аналитов ($\text{C } 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) и спектра эмиссии **МОКП-5**; (б) кинетика затухания люминесценции **МОКП-5**.

Вклад эффекта внутреннего фильтра оценивали с помощью сравнения поглощения аналитов в УФ-области (выраженного как величину, обратную пропусканию, $1/T$) и степени тушения люминесценции суспензии (I_0/I). Как видно из рисунка 77, значение I_0/I для всех исследованных концентраций превосходит значение $1/T$, что свидетельствует об отсутствии значительного вклада конкурентного поглощения. Таким образом, следует перейти к рассмотрению иных механизмов тушения люминесценции.

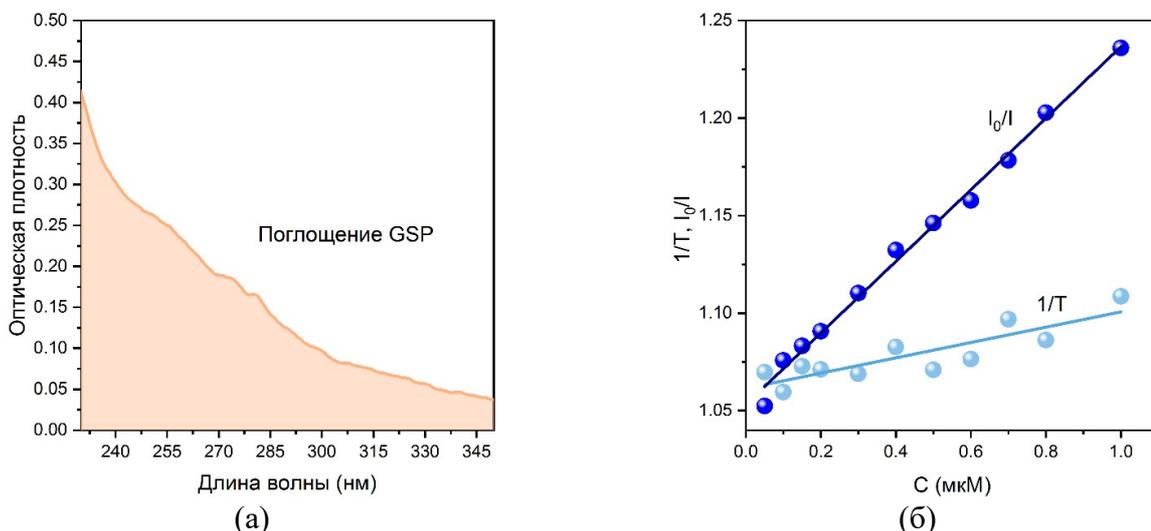


Рисунок 77 – (а) Спектр поглощения госсипола в диапазоне 220-350 нм при концентрации $1,0 \cdot 10^{-5}$ М в этиловом спирте; (б) концентрационные зависимости степени тушения люминесценции **МОКП-5** в присутствии госсипола (I_0/I) и поглощения раствора госсипола на длине волны 290 нм ($1/T$).

Для оценки вероятности процессов переноса заряда были рассчитаны энергетические уровни граничных молекулярных орбиталей лигандов tr_2btd и $dcps^{2-}$ с использованием методов DFT и сопоставлены с энергетическими уровнями граничных орбиталей госсипола, рассчитанными на том же уровне теории. Уровни ВЗМО и НСМО $dcps^{2-}$ лежат значительно выше по энергии по сравнению с соответствующими орбиталями госсипола (Рисунок 78, б), поэтому перенос электрона между ними маловероятен. В то же время, положение уровня НСМО tr_2btd близко к положению уровня НСМО госсипола, но все же находится несколько выше (Рисунок 78, в), что делает возможным процесс d-PET (донорный фотоиндуцированный перенос электрона) [260].

Чтобы лучше понять роль PET, был выбран ряд ароматических соединений с фенольными и альдегидными функциональными группами, подобных по строению госсиполу (Схема 12): 4-гидроксибензальдегид (4-HBA), 1,1'-би-2-нафтол (BINOL), 2,3-дигидроксинафталин (2,3-DHN), 2-гидроксинафальдегид (2-HNA) и 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин, VNL).

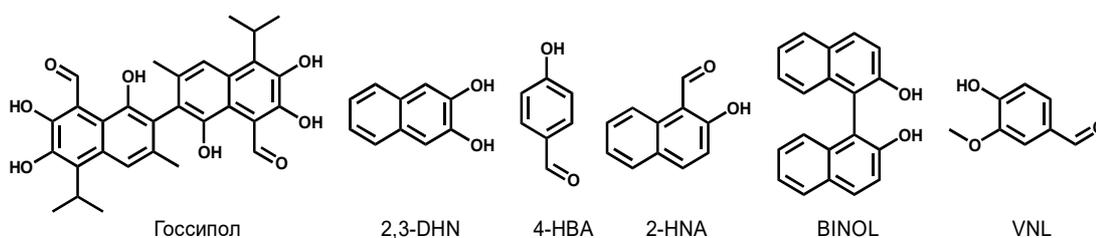


Схема 12

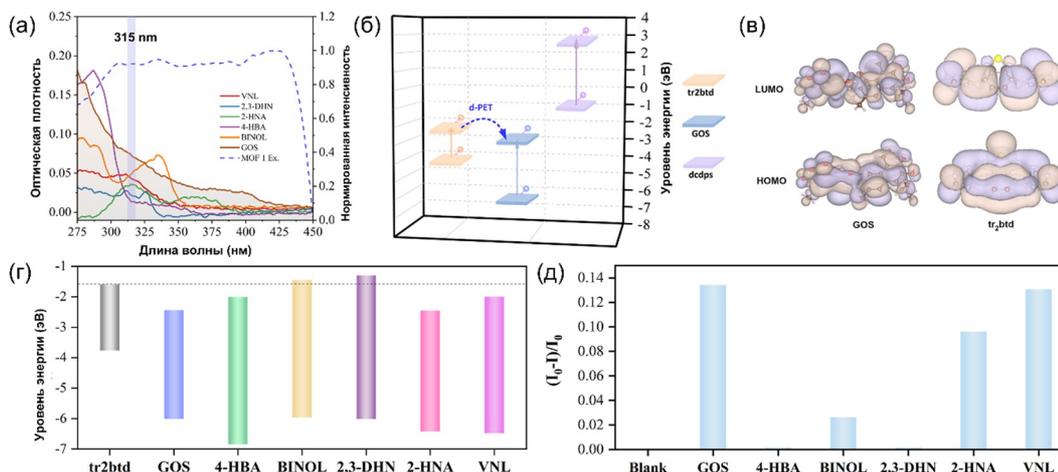


Рисунок 78 – (а) Спектры поглощения веществ – аналогов госсипола и спектр возбуждения **МОКП-5** (б) схематичное изображение процесса переноса электрона (в) граничные орбитали молекулы госсипола и лиганда *tr2btd* (г) энергетические уровни граничных орбиталей веществ – аналогов госсипола (д) относительная интенсивность эмиссии суспензии **МОКП-5** в присутствии указанных веществ при длине волны возбуждения 290 нм.

Был исследован отклик люминесценции **МОКП-5** на эти соединения, а также их спектры поглощения. Кроме того, были рассчитаны энергии граничных орбиталей этих соединений. Было обнаружено, что для эффективного тушения люминесценции важно одновременное наличие двух факторов: (I) уровень энергии НСМО аналита должен находиться ниже, чем уровень НСМО флуорофора, чтобы облегчить процесс d-PET; (II) наличие полосы поглощения вблизи длины волны возбуждения (315 нм). Из всех исследованных соединений положение энергии НСМО соответствует необходимым значениям (близким к НСМО госсипола) для 2-HNA и VNL (Рисунок 78, г). Для них также наблюдается сильное поглощение УФ-излучения при 315 нм (Рисунок 78, а), а в экспериментах по люминесцентному детектированию эти два соединения продемонстрировали эффективность тушения, сравнимую с госсиполом, Рисунок 78, д). В то же время уровень НСМО 4-HBA допускает процесс d-PET, но это соединение имеет лишь слабое поглощение при 315 нм, что приводит к отсутствию тушения люминесценции. В случае BINOL наблюдается сильное поглощение при 315 нм, но НСМО лежит несколько выше по энергии, чем у *tr2btd*, что, тем не менее, приводит к некоторому тушению люминесценции. Наконец, положение уровня НСМО 2,3-DHN не подходит для реализации процесса d-PET, это соединение

не демонстрирует значительного поглощения в области 315 нм, что приводит к отсутствию эффекта тушения люминесценции **МОКП-5**.

Что касается усиления люминесценции, вызванного катионами Ga^{3+} , то возможными причинами являются: структурные изменения, катионный обмен и взаимодействие гость-хозяин с каркасом. Структурные изменения были исключены с помощью РФА: **МОКП-5** сохраняет структуру после выдерживания в 0.1 мМ растворе Ga^{3+} в этаноле в течение 24 часов (Рисунок 79, а). В качестве дополнительного подтверждения был записан спектр люминесценции раствора tr_2btd в присутствии Ga^{3+} и без него. При добавлении ионов Ga^{3+} не наблюдалось изменения интенсивности эмиссии (Рисунок 79, б), что исключает «разгорание» люминесценции за счет образования комплекса Ga^{3+} со свободным лигандом. Катионный обмен в **МОКП-5** маловероятен, поскольку это нейтральный координационный полимер.

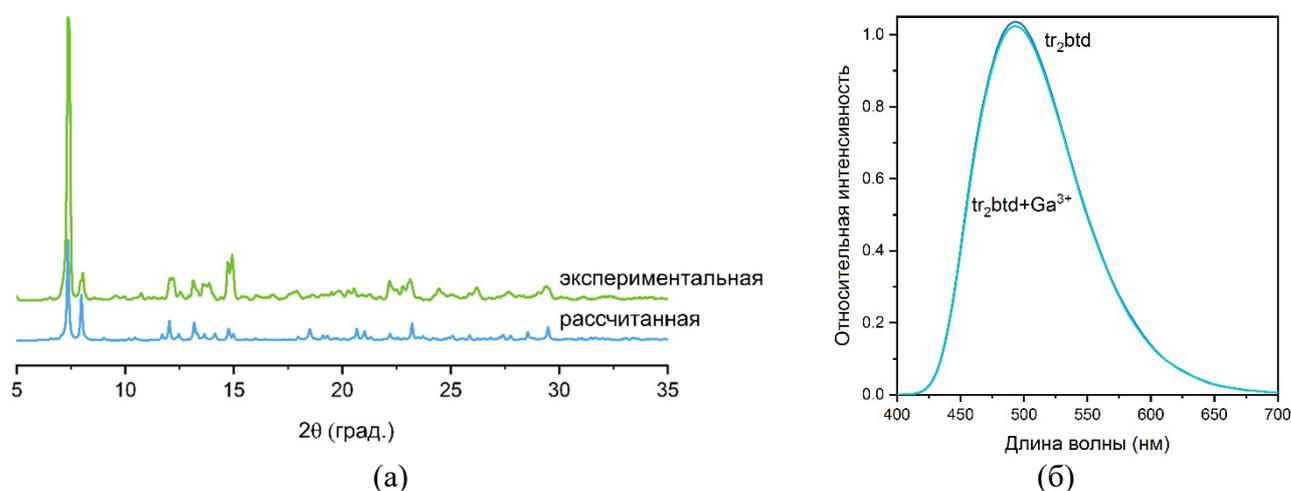


Рисунок 79 – (а) Порошковая дифрактограмма **МОКП-5** после выдерживания в растворе с концентрацией Ga^{3+} 0.1 мМ; спектры люминесценции раствора tr_2btd в этаноле в отсутствии катионов Ga^{3+} и при концентрации Ga^{3+} 0.1 мМ.

Пористая структура **МОКП-5** и наличие некоординированных донорных атомов азота в 2,1,3-бензотиадиазольных циклах позволяют предположить возможность взаимодействия катионов Ga^{3+} с поверхностью пор, что приводит к увеличению оптической плотности, что, в свою очередь, приводит к росту интенсивности эмиссии. Эксперименты с циклическим детектированием показали, что процесс усиления эмиссии полностью обратим (Рисунок 75, б), что указывает на то, что взаимодействие Ga^{3+} с каркасом является слабым и не приводит к образованию прочных координационных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наличие 2,1,3-бензохалькогенадиазольного фрагмента в составе лигандов является источником структурного разнообразия МОКП на их основе и придает им важные функциональные свойства, прежде всего – люминесцентные. Природа данных лигандов обеспечивает такие свойства, как высокие квантовые выходы люминесценции (до 99 %) и селективный отклик люминесценции. Кроме того, их участие в межмолекулярных взаимодействиях халькоген-пниктоген приводит к образованию уникальных с точки зрения топологии структур. Выбор таких лигандов позволяет получать МОКП с яркой люминесценцией, при этом обладающие селективным откликом люминесценции на различные вредные вещества. Перспективой развития данного направления исследований является систематическое варьирование заместителей в карбоцикле 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, а также самого атома халькогена, что позволит углубить понимание процессов, приводящих к появлению люминесцентного отклика на различные аналиты.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза пролигандов – 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, 4,7-ди(имидазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола, 4,7-ди(п-карбоксилфенил)-2,1,3-бензокса-, тиа-, селенадиазола.

2. Показано, что цирконий-органический каркас семейства UiO-68, модифицированный фрагментами 2,1,3-бензоксадиазола, $[Zr_6O_4(OH_4)(dcbod)_6]_n$ (**МОКП-1**), проявляет отклик с увеличением интенсивности люминесценции на алифатические амины и аммиак с пределами обнаружения 2-18 ppb. На основе квантово-химических расчетов было установлено, что центрами взаимодействия каркаса с молекулами аммиака являются атомы азота 2,1,3-бензоксадиазольных фрагментов.

3. Впервые получен МОКП на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (**МОКП-3**) и показано, что это соединение демонстрирует способность к селективному обнаружению катионов Al^{3+} с пределом обнаружения 0,12 мкМ, причем количественному определению не мешают ионы, имеющиеся в составе водопроводной воды.

4. Соединение $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$ (**МОКП-5**) демонстрирует обратную селективность адсорбции из смеси N_2/CO_2 , что, вероятно, связано со специфическим окружением канала в структуре каркаса.

5. Полученный с использованием 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазола и ди(имидазол-1-ил)метана координационный полимер $\{[Zn_3(dim)_2(dcbod)_3] \cdot 4DMF\}_n$ (**МОКП-2**) обладает уникальной топологией, не встречавшейся ранее в структурах МОКП.

6. Показано, что соединение $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$ (**МОКП-4**) проявляет отклик со снижением интенсивности люминесценции на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,65 мкМ, при этом $\{[Cd(im_2btd)(dcdps)] \cdot DMA\}_n$ можно использовать для детектирования присутствия госсипола в хлопковом масле с пределом обнаружения 0,78 мкМ. На основе данных квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии, спектрофлуориметрии предложен механизм, ответственный за отклик люминесценции – акцепторный фотоиндуцированный перенос электрона.

7. Соединение $\{[Cd_{16}(tr_2btd)_{10}(H_2O)_3(EtOH)(dcdps)_{16}] \cdot 15DMF\}_n$ (**МОКП-5**) демонстрирует отклик люминесценции с увеличением интенсивности на присутствие ионов Ga^{3+} с пределом обнаружения 1,1 мкМ, и отклик со снижением интенсивности на присутствие госсипола с пределом обнаружения 0,2 мкМ. Показано, что **МОКП-5** может быть использован для различения образцов подсолнечного масла, загрязненных госсиполом, и чистого подсолнечного масла. На основе данных квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии, спектрофлуориметрии предложен механизм отклика – донорный фотоиндуцированный перенос электрона, что отличает его от соединения **МОКП-4**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh M.P., Reedijk J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* 2013. Vol. 85, № 8. P. 1715–1724.
2. Coleby L.J.M. A history of Prussian blue // *Ann. Sci.* 1939. Vol. 4, № 2. P. 206–211.
3. Dyadin Y.A., Terekhova I.S., Rodionova T. V., Soldatov D. V. Half-century history of clathrate chemistry // *J. Struct. Chem.* 1999. Vol. 40, № 5. P. 645–653.
4. Gropp C., Canossa S., Wuttke S., Gándara F., Li Q., Gagliardi L., Yaghi O.M. Standard Practices of Reticular Chemistry // *ACS Cent. Sci.* 2020. Vol. 6, № 8. P. 1255–1273.
5. Yaghi O.M., Li H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117, № 41. P. 10401–10402.
6. Lin R.B., Xiang S., Xing H., Zhou W., Chen B. Exploration of porous metal–organic frameworks for gas separation and purification // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 378. P. 87–103.
7. Daglar H., Keskin S. Recent advances, opportunities, and challenges in high-throughput computational screening of MOFs for gas separations // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 422. P. 213470.
8. Mahmoud E., Ali L., Sayah A. El, Alkhatib S.A., Abdulsalam H., Juma M., Al-Muhtaseb A.H. Implementing metal-organic frameworks for natural gas storage // *Crystals.* 2019. Vol. 9, № 8. P. 406.
9. Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Knyazeva M.K., Solovtsova O. V, Men’shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A. V, Khozina E. V, Grachev V.A. Metal-organic framework structures: adsorbents for natural gas storage // *Russ. Chem. Rev.* 2019. Vol. 88, № 9. P. 925–978.
10. Ren J., Langmi H.W., North B.C., Mathe M. Review on processing of metal-organic framework (MOF) materials towards system integration for hydrogen storage // *Int. J. Energy Res.* 2015. Vol. 39, № 5. P. 607–620.
11. Li H., Li L., Lin R.B., Zhou W., Zhang Z., Xiang S., Chen B. Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges // *EnergyChem.* 2019. Vol. 1, № 1. P. 100006.
12. Fan W., Zhang X., Kang Z., Liu X., Sun D. Isorecticular chemistry within metal–organic frameworks for gas storage and separation // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 443. P. 213968.
13. Morris R.E., Wheatley P.S. Gas storage in nanoporous materials // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008. Vol. 47, № 27. P. 4966–4981.

14. Xue D.X., Wang Q., Bai J. Amide-functionalized metal–organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties // *Coord. Chem. Rev.* 2019. Vol. 378. P. 2–16.
15. Lin R.B., Xiang S., Zhou W., Chen B. Microporous Metal-Organic Framework Materials for Gas Separation // *Chem.* 2020. Vol. 6, № 2. P. 337–363.
16. Qian Q., Asinger P.A., Lee M.J., Han G., Mizrahi Rodriguez K., Lin S., Benedetti F.M., Wu A.X., Chi W.S., Smith Z.P., Rodriguez K.M., Lin S., Benedetti F.M., Wu A.X., Chi W.S., Smith Z.P. MOF-Based Membranes for Gas Separations // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120, № 16. P. 8161–8266.
17. Petit C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation // *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2018. Vol. 20. P. 132–142.
18. Li S., Han W., An Q.F., Yong K.T., Yin M.J. Defect Engineering of MOF-Based Membrane for Gas Separation // *Adv. Funct. Mater.* 2023. Vol. 33, № 38. P. 2303447.
19. Zhang Y., Feng X., Yuan S., Zhou J., Wang B. Challenges and recent advances in MOF-polymer composite membranes for gas separation // *Inorg. Chem. Front.* 2016. Vol. 3, № 7. P. 896–909.
20. Liu W., Wang Y., Bai Z., Li Y., Wang Y., Chen L., Xu L., Diwu J., Chai Z., Wang S. Hydrolytically Stable Luminescent Cationic Metal Organic Framework for Highly Sensitive and Selective Sensing of Chromate Anions in Natural Water Systems // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9, № 19. P. 16448–16457.
21. Mukherjee D., Pal A., Pal S.C., Saha A., Das M.C. A Highly Selective MOF-Based Probe for Turn-On Luminescent Detection of Al³⁺, Cr³⁺, and Fe³⁺ in Solution and Test Paper Strips through Absorbance Caused Enhancement Mechanism // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 42. P. 16952–16962.
22. Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C.T., Li J., Zhou H.C. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks // *Mater. Today.* 2018. Vol. 21, № 2. P. 108–121.
23. Decoste J.B., Peterson G.W. Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 11. P. 5695–5727.
24. Evans A., Luebke R., Petit C. The use of metal-organic frameworks for CO purification // *J. Mater. Chem. A.* 2018. Vol. 6, № 23. P. 10570–10594.
25. Liu J., Wang Y. Research on Improved MOF Materials Modified by Functional Groups for Purification of Water // *Molecules.* 2023. Vol. 28, № 5. P. 2141.
26. Li S., Chen Y., Pei X., Zhang S., Feng X., Zhou J., Wang B. Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks // *Chinese J. Chem.* 2016. Vol. 34, № 2. P. 175–185.
27. Chen C., Fei L., Wang B., Xu J., Li B., Shen L., Lin H. MOF-Based Photocatalytic Membrane for Water Purification: A Review // *Small.* 2023. P. 2305066.
28. Cui W.-G., Hu T.-L., Bu X.-H. Metal–Organic Framework Materials for the Separation and

- Purification of Light Hydrocarbons // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, № 3. P. 1806445.
29. Wang Q., Astruc D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120, № 2. P. 1438–1511.
 30. A. Goetjen T., Jian Liu, Yufang Wu, Jingyi Sui, Xuan Zhang, T. Hupp J., K. Farha O. Metal-organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances // *Chem. Commun.* 2020. Vol. 56, № 72. P. 10409–10418.
 31. Li D., Xu H.Q., Jiao L., Jiang H.L. Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities // *EnergyChem.* 2019. Vol. 1, № 1. P. 100005.
 32. Peng X., Chen L., Li Y. Ordered macroporous MOF-based materials for catalysis // *Mol. Catal.* 2022. Vol. 529. P. 112568.
 33. Huang J.Y.M., Zhang X. Da, Huang J.Y.M., Zheng D.S., Xu M., Gu Z.Y. MOF-based materials for electrochemical reduction of carbon dioxide // *Coord. Chem. Rev.* 2023. Vol. 494. P. 215333.
 34. Zhang B., Zheng Y., Ma T., Yang C., Peng Y., Zhou Z., Zhou M., Li S., Wang Y., Cheng C. Designing MOF Nanoarchitectures for Electrochemical Water Splitting // *Adv. Mater.* 2021. Vol. 33, № 17. P. 2006042.
 35. Wang J., Li N., Xu Y., Pang H. Two-Dimensional MOF and COF Nanosheets: Synthesis and Applications in Electrochemistry // *Chem. - A Eur. J.* 2020. Vol. 26, № 29. P. 6402–6422.
 36. Wu M.X., Yang Y.W. Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29, № 23. P. 1606134.
 37. Hamedi A., Anceschi A., Patrucco A., Hasanzadeh M. A γ -cyclodextrin-based metal-organic framework (γ -CD-MOF): a review of recent advances for drug delivery application // *J. Drug Target.* 2022. Vol. 30, № 4. P. 381–393.
 38. Mallakpour S., Nikkhoo E., Hussain C.M. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment // *Coord. Chem. Rev.* 2022. Vol. 451. P. 214262.
 39. Lustig W.P., Mukherjee S., Rudd N.D., Desai A. V., Li J., Ghosh S.K. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, № 11. P. 3242–3285.
 40. Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B. Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112, № 2. P. 1126–1162.
 41. Hao Y., Chen S., Zhou Y., Zhang Y., Xu M. Recent progress in metal-organic framework (MOF) based luminescent chemodosimeters // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 7. P. 108009.
 42. Liu Y., Xie X.Y., Cheng C., Shao Z.S., Wang H.S. Strategies to fabricate metal-organic framework (MOF)-based luminescent sensing platforms // *J. Mater. Chem. C.* 2019. Vol. 7, № 35. P. 10743–10763.
 43. Zhao L., Yang J., Gong M., Zhang Y., Gu J. Single wavelength excited multi-channel nanoMOF

- sensor for simultaneous and ratiometric imaging of intracellular pH and O₂ // *J. Mater. Chem. C*. 2020. Vol. 8, № 11. P. 3904–3913.
44. Zhang R., Zhu L., Yue B. Luminescent properties and recent progress in applications of lanthanide metal-organic frameworks // *Chinese Chem. Lett.* 2023. Vol. 34, № 2.
 45. Werts M.H.V. Making sense of lanthanide luminescence. // *Sci. Prog.* 2005. Vol. 88, № Pt 2. P. 101–131.
 46. Jameson D.M. Introduction to fluorescence // *Introduction to Fluorescence*. 2014. 1–286 p.
 47. Committee A.M. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit // *Analyst*. 1987. Vol. 112, № 2. P. 199–204.
 48. Wu N., Guo H., Wang X., Sun L., Zhang T., Peng L., Yang W. A water-stable lanthanide-MOF as a highly sensitive and selective luminescence sensor for detection of Fe³⁺ and benzaldehyde // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. Vol. 616. P. 126093.
 49. Jia X.X., Yao R.X., Zhang F.Q., Zhang X.M. A Fluorescent Anionic MOF with Zn₄(trz)₂ Chain for Highly Selective Visual Sensing of Contaminants: Cr(III) Ion and TNP // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 5. P. 2690–2696.
 50. Li Z., Wang G., Ye Y., Li B., Li H., Chen B. Loading Photochromic Molecules into a Luminescent Metal–Organic Framework for Information Anticounterfeiting // *Angew. Chemie*. 2019. Vol. 131, № 50. P. 18193–18199.
 51. Pritchina E.A., Gritsan N.P., Rakitin O.A., Zibarev A. V. 2,1,3-Benzochalcogenadiazoles: Regularities and peculiarities over a whole chalcogen pentad O, S, Se, Te and Po // *Targets Heterocycl. Syst.* 2019. Vol. 23. P. 143–154.
 52. Cozzolino A.F., Gruhn N.E., Lichtenberger D.L., Vargas-Baca I. Valence electronic structure of benzo-2,1,3-chalcogenadiazoles studied by photoelectron spectroscopy and density functional theory // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, № 14. P. 6220–6226.
 53. Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Smolentsev A.I., Salnikov G.E., Pritchina E.A., Genaev A.M., Irtegov I.G., Bagryanskaya I.Y., Konchenko S.N., Gritsan N.P., Beckmann J., Zibarev A. V. Radical Anions, Radical-Anion Salts, and Anionic Complexes of 2,1,3-Benzochalcogenadiazoles // *Chem. - A Eur. J.* 2019. Vol. 25, № 3. P. 806–816.
 54. Zhang L., Zeng Y., Li X., Zhang X. Noncovalent interactions between benzochalcogenadiazoles and nitrogen bases // *J. Mol. Model.* 2022. Vol. 28, № 9. P. 248.
 55. Garrett G.E., Gibson G.L., Straus R.N., Seferos D.S., Taylor M.S. Chalcogen bonding in solution: Interactions of benzotelluradiazoles with anionic and uncharged Lewis bases // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, № 12. P. 4126–4133.
 56. Korshunov V.M., Mikhailov M.S., Chmovzh T.N., Vashchenko A.A., Gudim N.S., Mikhilchenko L. V., Taydakov I. V., Rakitin O.A. Novel d-a-d fluorescent dyes based on 9-(P-

- tolyl)-2,3,4,4a,9,9a-hexahydro-1h-carbazole as a donor unit for solution-processed organic light-emitting-diodes // *Molecules*. 2021. Vol. 26, № 10. P. 2872.
57. Wang J., Feng K., Jeong S.Y., Liu B., Wang Y., Wu W., Hou Y., Woo H.Y., Guo X. Acceptor-acceptor type polymers based on cyano-substituted benzochalcogenadiazole and diketopyrrolopyrrole for high-efficiency n-type organic thermoelectrics // *Polym. J.* 2023. Vol. 55, № 4. P. 507–515.
 58. Uchiyama S., Santa T., Imai K. Fluorescence characteristics of six 4,7-disubstituted benzofurazan compounds: An experimental and semi-empirical MO study // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1999. № 11. P. 2525–2532.
 59. Toyo'oka T., Suzuki T., Saito Y., Uzu S., Imai K. Evaluation of benzofurazan derivatives as fluorogenic reagents for thiols and amines using high-performance liquid chromatography // *Analyst*. 1989. Vol. 114. P. 1233–1240.
 60. Imai K., Uzu S., Toyo'oka T. Fluorogenic reagents, having benzofurazan structure, in liquid chromatography // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1989. Vol. 7, № 12. P. 1395–1403.
 61. Uchiyama S., Takehira K., Kohtani S., Santa T., Nakagaki R., Tobita S., Imai K. Photophysical study of 5-substituted benzofurazan compounds as fluorogenic probes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4, № 18. P. 4514–4522.
 62. Uchiyama S., Santa T., Fukushima T., Homma H., Imai K. Effects of the substituent groups at the 4- and 7-positions on the fluorescence characteristics of benzofurazan compounds // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1998. Vol. 2, № 10. P. 2165–2173.
 63. Uchiyama S., Santa T., Okiyama N., Fukushima T., Imai K. Fluorogenic and fluorescent labeling reagents with a benzofurazan skeleton // *Biomed. Chromatogr.* 2001. Vol. 15, № 5. P. 295–318.
 64. Liu Z., Wang X., Yang Z., He W. Rational design of a dual chemosensor for cyanide anion sensing based on dicyanovinyl-substituted benzofurazan // *J. Org. Chem.* 2011. Vol. 76, № 24. P. 10286–10290.
 65. Uchiyama S., Santa T., Imai K. Study on the fluorescent “on-off” properties of benzofurazan compounds bearing an aromatic substituent group and design of fluorescent “on-off” derivatization reagents // *Analyst*. 2000. Vol. 125, № 10. P. 1839–1845.
 66. Imai K., Watanabe H. High-Performance Liquid Chromatography—Fluorometric and Chemiluminometric Detection of Biogenic Amines and Other Neurotransmitters // *Handb. Behav. Neurosci.* 1993. Vol. 11, № P1. P. 83–125.
 67. Hou J., Chen H.Y., Zhang S., Li G., Yang Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 48. P. 16144–16145.
 68. Cameron J., Abed M.M., Chapman S.J., Findlay N.J., Skabara P.J., Horton P.N., Coles S.J.

- Investigating the effect of heteroatom substitution in 2,1,3-benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole compounds for organic photovoltaics // *J. Mater. Chem. C*. 2018. Vol. 6, № 14. P. 3709–3714.
69. Tao Y.M., Li H.Y., Xu Q.L., Zhu Y.C., Kang L.C., Zheng Y.X., Zuo J.L., You X.Z. Synthesis and characterization of efficient luminescent materials based on 2,1,3-benzothiadiazole with carbazole moieties // *Synth. Met.* 2011. Vol. 161, № 9–10. P. 718–723.
70. Neto B.A.D., Lapis A.A.M., Da Silva Júnior E.N., Dupont J. 2,1,3-benzothiadiazole and derivatives: Synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules // *European J. Org. Chem.* 2013. № 2. P. 228–255.
71. Kato S.I., Matsumoto T., Shigeiwa M., Gorohmaru H., Maeda S., Ishi-i T., Mataka S. Novel 2,1,3-benzothiadiazole-based red-fluorescent dyes with enhanced two-photon absorption cross-sections // *Chem. - A Eur. J.* 2006. Vol. 12, № 8. P. 2303–2317.
72. Zhang Y., Song J., Qu J., Qian P.C., Wong W.Y. Recent progress of electronic materials based on 2,1,3-benzothiadiazole and its derivatives: synthesis and their application in organic light-emitting diodes // *Sci. China Chem.* 2021. Vol. 64, № 3. P. 341–357.
73. Bouffard J., Swager T.M. Fluorescent conjugated polymers that incorporate substituted 2,1,3-benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole units // *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, № 15. P. 5559–5562.
74. Ni F., Wu Z., Zhu Z., Chen T., Wu K., Zhong C., An K., Wei D., Ma D., Yang C. Teaching an old acceptor new tricks: rationally employing 2,1,3-benzothiadiazole as input to design a highly efficient red thermally activated delayed fluorescence emitter // *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5, № 6. P. 1363–1368.
75. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Konchenko S.N. Luminescent complexes of 2,1,3-benzothiadiazole derivatives // *Russ. Chem. Bull.* 2019. Vol. 68, № 4. P. 651–661.
76. Behramand B., Molin F., Gallardo H. 2,1,3-Benzoxadiazole and 2,1,3-benzothiadiazole-based fluorescent compounds: Synthesis, characterization and photophysical/electrochemical properties // *Dye. Pigment.* 2012. Vol. 95, № 3. P. 600–605.
77. Miranda M.S., Matos M.A.R., Morais V.M.F., Liebman J.F. 2,1,3-Benzothiadiazole: Study of its structure, energetics and aromaticity // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. Vol. 50. P. 30–36.
78. Nielsen C.B., Ashraf R.S., Treat N.D., Schroeder B.C., Donaghey J.E., White A.J.P., Stingelin N., McCulloch I. 2,1,3-benzothiadiazole-5,6-dicarboxylic imide - A versatile building block for additive- and annealing-free processing of organic solar cells with efficiencies exceeding 8% // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27, № 5. P. 948–953.
79. Helgesen M., Gevorgyan S.A., Krebs F.C., Janssen R.A.J. Substituted 2,1,3-benzothiadiazole- and thiophene-based polymers for solar cells-introducing a new thermocleavable precursor //

- Chem. Mater. 2009. Vol. 21, № 19. P. 4669–4675.
80. Vieira A.A., Cristiano R., Bortoluzzi A.J., Gallardo H. Luminescent 2,1,3-benzothiadiazole-based liquid crystalline compounds // *J. Mol. Struct.* 2008. Vol. 875, № 1–3. P. 364–371.
 81. Gu H., Liu W., Li H., Sun W., Du J., Fan J., Peng X. 2,1,3-Benzothiadiazole derivative AIEgens for smart phototheranostics // *Coord. Chem. Rev.* 2022. Vol. 473. P. 214803.
 82. Garo F., Häner R. 2,1,3-Benzothiadiazole-modified DNA // *European J. Org. Chem.* 2012. № 14. P. 2801–2808.
 83. Hou J., Chen T.L., Zhang S., Chen H.Y., Yang Y. Poly[4,4-bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene-2, 6-diyl-alt-2,1,3-benzoselenadiazole-4,7-diyl], a new low band gap polymer in polymer solar cells // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 4. P. 1601–1605.
 84. Kim J.H., Park J.B., Shin S.A., Hyun M.H., Hwang D.H. Low-bandgap copolymers consisting of 2,1,3-benzoselenadiazole and carbazole derivatives with thiophene or selenophene π -bridges // *Polymer (Guildf)*. 2014. Vol. 55, № 16. P. 3605–3613.
 85. Baycan Koyuncu F., Sefer E., Koyuncu S., Ozdemir E. A new low band gap electrochromic polymer containing 2,5-bis-dithienyl-1H- pyrrole and 2,1,3-benzoselenadiazole moiety with high contrast ratio // *Polymer (Guildf)*. 2011. Vol. 52, № 25. P. 5772–5779.
 86. Cao M., Wang L., Gao H., Jiang H., Song H. Intrinsic influence of selenium substitution in thiophene and benzo-2,1,3-thiadiazole on the electronic structure, excited states and photovoltaic performances evaluated using theoretical calculations // *New J. Chem.* 2022. Vol. 47, № 4. P. 1797–1807.
 87. Shin S.A., Park J.B., Kim J.H., Hwang D.H. Synthesis and characterization of 2,1,3-benzoselenadiazole-based conjugated polymers for organic photovoltaic cells // *Synth. Met.* 2013. Vol. 172. P. 54–62.
 88. Zhao W., Cai W., Xu R., Yang W., Gong X., Wu H., Cao Y. Novel conjugated alternating copolymer based on 2,7-carbazole and 2,1,3-benzoselenadiazole // *Polymer (Guildf)*. 2010. Vol. 51, № 14. P. 3196–3202.
 89. Yasuda T., Imase T., Yamamoto T. Synthesis, characterization, and optical and electrochemical properties of new 2,1,3-benzoselenadiazole-based CT-type copolymers // *Macromolecules*. 2005. Vol. 38, № 17. P. 7378–7385.
 90. Chen L., Wang L., Jing X., Wang F. Color tuning of Novel 2,1,3-Naphthothiadiazole and 2,1,3-Benzoselenadiazole based D-A-D' Type dopants to realize highly efficient saturated red emission in non-polar solvents // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 28. P. 10265–10267.
 91. Chen L., Tong H., Xie Z., Wang L., Jing X., Wang F. Red electroluminescent polyfluorenes containing highly efficient 2,1,3-benzoselenadiazole- and 2,1,3-naphthothiadiazole-based red dopants in the side chain // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 39. P. 15773–15779.

92. Song C., He Y., Li B., Ling Y., Wang H., Feng Y., Krishna R., Chen B. Enhanced CO₂ sorption and selectivity by functionalization of a NbO-type metal-organic framework with polarized benzothiadiazole moieties // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 81. P. 12105–12108.
93. Luo X., Kan L., Li X., Sun L., Li G., Zhao J., Li D.S., Huo Q., Liu Y. Two Functional Porous Metal-Organic Frameworks Constructed from Expanded Tetracarboxylates for Gas Adsorption and Organosulfurs Removal // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, № 12. P. 7301–7307.
94. Zhao D., Yue D., Jiang K., Cui Y., Zhang Q., Yang Y., Qian G. Ratiometric dual-emitting MOF-dye thermometers with a tunable operating range and sensitivity // *J. Mater. Chem. C.* 2017. Vol. 5, № 7. P. 1607–1613.
95. Marshall R.J., Kalinovsky Y., Griffin S.L., Wilson C., Blight B.A., Forgan R.S. Functional Versatility of a Series of Zr Metal-Organic Frameworks Probed by Solid-State Photoluminescence Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139, № 17. P. 6253–6260.
96. Wang K., Zheng T.F., Chen J.L., Wen H.R., Liu S.J., Hu T.L. A pH-Stable TbIII-Based Metal-Organic Framework as a Turn-On and Blue-Shift Fluorescence Sensor toward Benzaldehyde and Salicylaldehyde in Aqueous Solution // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 40. P. 16177–16184.
97. Cheng Q., Han X., Tong Y., Huang C., Ding J., Hou H. Two 3D Cd(II) Metal-Organic Frameworks Linked by Benzothiadiazole Dicarboxylates: Fantastic S@Cd₆ Cage, Benzothiadiazole Antidimmer, and Dual Emission // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 3. P. 1696–1705.
98. Han X., Cheng Q., Meng X., Shao Z., Ma K., Wei D., Ding J., Hou H. Unique structural micro-adjustments in a new benzothiadiazole-derived Zn(II) metal organic framework via simple photochemical decarboxylation // *Chem. Commun.* 2017. Vol. 53, № 74. P. 10314–10317.
99. He Q.Q., Yao S.L., Zheng T.F., Xu H., Liu S.J., Chen J.L., Li N., Wen H.R. A multi-responsive luminescent sensor based on a stable Eu(III) metal-organic framework for sensing Fe³⁺, MnO₄⁻, and Cr₂O₇²⁻ in aqueous solutions // *CrystEngComm.* 2022. Vol. 24, № 5. P. 1041–1048.
100. Mallick A., El-Zohry A.M., Shekhah O., Yin J., Jia J., Aggarwal H., Emwas A.H., Mohammed O.F., Eddaoudi M. Unprecedented Ultralow Detection Limit of Amines using a Thiadiazole-Functionalized Zr(IV)-Based Metal-Organic Framework // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 18. P. 7245–7249.
101. Wu S., Ren D., Zhou K., Xia H.-L.L., Liu X.-Y.Y., Wang X., Li J. Linker Engineering toward Full-Color Emission of UiO-68 Type Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 28. P. 10547–10552.
102. Xia H.L., Zhou K., Wu S., Ren D., Xing K., Guo J., Wang X., Liu X.Y., Li J. Building an emission library of donor-acceptor-donor type linker-based luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Sci.* 2022. Vol. 13, № 27. P. 8036–8044.

103. Ren D., Xia H.L., Zhou K., Wu S., Liu X.Y., Wang X., Li J. Tuning and Directing Energy Transfer in the Whole Visible Spectrum through Linker Installation in Metal–Organic Frameworks // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2021. Vol. 60, № 47. P. 25048–25054.
104. Wu K., Jin J.K., Liu X.Y., Huang Y.L., Cheng P.W., Xie M., Zheng J., Lu W., Li D. Thiadiazole-functionalized metal-organic frameworks for photocatalytic C-N and C-C coupling reactions: tuning the ROS generation efficiency via cobalt introduction // *J. Mater. Chem. C.* 2022. Vol. 10, № 33. P. 11967–11974.
105. Hu X.T., Yin Z., Luo X.P., Shen C.H., Zeng M.H. Acid and alkalinity stable pillared-layer and fluorescent zinc(II) metal–organic framework for selective sensing of Fe³⁺ ions in aqueous solution // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 129. P. 108664.
106. Huang W., Yin Z., Hu X.T., Dong Z.Y., Zeng M.H. Pore functionalization, single-crystal transformation and selective CO₂ adsorption in chemical stable pillared-layer Co(II) based metal–organic framework // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 131. P. 108758.
107. Chuang P.-M., Tu Y.-J., Wu J.-Y. A thiadiazole-functionalized Zn(II)-based luminescent coordination polymer with seven-fold interweaved herringbone nets showing solvent-responsive fluorescence properties and discriminative detection of ethylenediamine // *Sensors Actuators B Chem.* 2022. Vol. 366. P. 131967.
108. Li J., Zhu Y., Xu H., Zheng T.-F.F., Liu S.-J.J., Wu Y., Chen J.-L.L., Chen Y.-Q.Q., Wen H.-R.R. A Benzothiadiazole-Based Eu³⁺ Metal-Organic Framework as the Turn-On Luminescent Sensor toward Al³⁺ and Ga³⁺ with Potential Bioimaging Application // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 8. P. 3607–3615.
109. Li Y., Chai B.-L.L., Xu H., Zheng T.-F.F., Chen J.-L.L., Liu S.-J.J., Wen H.-R.R. Temperature- and solvent-induced reversible single-crystal-to-single-crystal transformations of Tb(III)-based MOFs with excellent stabilities and fluorescence sensing properties toward drug molecules // *Inorg. Chem. Front.* 2022. Vol. 9, № 7. P. 1504–1513.
110. Li J.Y., Yao S.L., Zheng T.F., Xu H., Li J.Y., Peng Y., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. Turn-on and blue-shift fluorescence sensor toward l-histidine based on stable Cd(II) metal-organic framework with tetranuclear cluster units // *Dalt. Trans.* 2022. Vol. 51, № 15. P. 5983–5988.
111. Tian Y., Li J., Chen Y.Q., Wu H.P., Yang G.L., Li M., Liu S.J. A novel Dy(III)-based metal-organic framework as the multi-responsive luminescent sensor for acetylacetone and salicylaldehyde // *J. Solid State Chem.* 2023. Vol. 323. P. 124045.
112. Windsor H.J., Lewis W., Neville S.M., Duyker S.G., D’Alessandro D.M., Kepert C.J. Two-step spin crossover by guest-disorder induced local symmetry breaking within a 3D Hofmann-like framework // *Chem. Commun.* 2022. Vol. 58, № 94. P. 13127–13130.
113. Zhu J., Hua L., Zhang Y., Wu H., Zheng F., Shen H., Gong H., Yang L., Jiang A. A 2D Dy-based

- metal-organic framework derived from benzothiadiazole: structure and photocatalytic properties // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 13. P. 4058–4062.
114. Wang L., Zhu Y.L., Zheng T.F., Zhu Z.H., Peng Y., Wu Y.Q., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. A highly stable chain-based Eu(III) metal-organic framework as a turn-on and blue-shift luminescent sensor for dipicolinic acid // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 30. P. 10567–10573.
115. Yao S.L., Wu R.H., Wen P., Liu H., Tu T., Liu S.J. A Zn(II) metal-organic framework with organic fluorescent ligands and hydrogen-bonding network for effectively sensing Al³⁺ and Ga³⁺ ions, and proton conduction // *J. Mol. Struct.* 2024. Vol. 1297. P. 136925.
116. Ju Z., Yan W., Gao X., Shi Z., Wang T., Zheng H. Syntheses, Characterization, and Luminescence Properties of Four Metal-Organic Frameworks Based on a Linear-Shaped Rigid Pyridine Ligand // *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, № 5. P. 2496–2503.
117. Shen K., Ju Z., Qin L., Wang T., Zheng H. Two stable 3D porous metal-organic frameworks with high selectivity for detection of PA and metal ions // *Dye. Pigment.* 2017. Vol. 136. P. 515–521.
118. Song W.C., Liang L., Cui X.Z., Wang X.G., Yang E.C., Zhao X.J. Assembly of Zn(II)-coordination polymers constructed from benzothiadiazole functionalized bipyridines and V-shaped dicarboxylic acids: Topology variety, photochemical and visible-light-driven photocatalytic properties // *CrystEngComm.* 2018. Vol. 20, № 5. P. 668–678.
119. Tian X.M., Yao S.L., Qiu C.Q., Zheng T.F., Chen Y.Q., Huang H., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. Turn-On Luminescent Sensor toward Fe³⁺, Cr³⁺, and Al³⁺ Based on a Co(II) Metal-Organic Framework with Open Functional Sites // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 5. P. 2803–2810.
120. Yao S.L., Xiong Y.C., Tian X.M., Liu S.J., Xu H., Zheng T.F., Chen J.L., Wen H.R. A multifunctional benzothiadiazole-based fluorescence sensor for Al³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ // *CrystEngComm.* 2021. Vol. 23, № 9. P. 1898–1905.
121. Li L.Q., Yao S.L., Tian X.M., Zheng T.F., Li J.Y., Liu S.J., Chen J.L., Yu M.H., Wen H.R. A fluorescence red-shift and turn-on sensor for acetylacetone derived from Zn(II)-based metal-organic framework with new topology // *CrystEngComm.* 2021. Vol. 23, № 13. P. 2532–2537.
122. Chai B.-L.L., Yao S.-L.L., Xie X., Xu H., Zheng T.-F.F., Li J.-Y.Y., Chen J.-L.L., Liu S.-J.J., Wen H.-R.R. Luminescent Metal-Organic Framework-Based Fluorescence Turn-On and Red-Shift Sensor toward Al³⁺ and Ga³⁺: Experimental Study and DFT Calculation // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22, № 1. P. 277–284.
123. Zhang R.J., Wang J.J., Xu H., Zhu Z.H., Zheng T.F., Peng Y., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. Stable Cd(II)-Based Metal-Organic Framework as a Multiresponsive Luminescent Sensor for Acetylacetone, Salicylaldehyde, and Benzaldehyde with High Sensitivity and Selectivity // *Cryst. Growth Des.* 2023. Vol. 23, № 8. P. 5564–5570.
124. Cai D.-G.G., Qiu C.-Q.Q., Zhu Z.-H.H., Zheng T.-F.F., Wei W.-J.J., Chen J.-L.L., Liu S.-J.J.,

- Wen H.-R.R. Fabrication and DFT Calculation of Amine-Functionalized Metal-Organic Framework as a Turn-On Fluorescence Sensor for Fe³⁺ and Al³⁺ Ions // *Inorg. Chem.* 2022. Vol. 61, № 37. P. 14770–14777.
125. Wang J.J., Li L.Q., Zhu Z.H., Zheng T.F., Xu H., Peng Y., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. Facile fabrication and luminescence properties of a new ZnII coordination polymer-based fluorescent sensor toward antibiotics // *New J. Chem.* 2022. Vol. 46, № 43. P. 20623–20628.
126. Yan X.L., Cao X.Q., Deng C.R., Zheng T.F., Yao S.L., Liu S.J. A highly stable and efficient benzothiadiazole-based fluorescence sensor for salicylaldehyde in aqueous solution // *CrystEngComm.* 2023. Vol. 25, № 16. P. 2366–2371.
127. Cao X.Q., Wu W.P., Li Q., Zheng T.F., Chen Y.Q., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. Selective recognition of Hg²⁺ ions in aqueous solution by a CdII-based metal-organic framework with good stability and vacant coordination sites // *Dalt. Trans.* 2022. Vol. 52, № 3. P. 652–658.
128. Cao X.Q., Li Q., Yao S.L., Zhong L.Q., Cao L., Chen Y.Q., Liu S.J. Dual-response fluorescence sensing of H₂PO₄⁻ and CO₃²⁻ using AJP filter paper based on a pH-stable CdII-based luminescent metal-organic framework // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 26. P. 9097–9103.
129. Jiang Q.J., Lin J.Y., Hu Z.J., Hsiao V.K.S., Chung M.Y., Wu J.Y. Luminescent Zinc(II) Coordination Polymers of Bis(pyridin-4-yl)benzothiadiazole and Aromatic Polycarboxylates for Highly Selective Detection of Fe(III) and High-Valent Oxyanions // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21, № 4. P. 2056–2067.
130. Jin J.K., Wu K., Liu X.Y., Huang G.Q., Huang Y.L., Luo D., Xie M., Zhao Y., Lu W., Zhou X.P., He J., Li D. Building a Pyrazole–Benzothiadiazole–Pyrazole Photosensitizer into Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Aerobic Oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 50. P. 21340–21349.
131. Xia H.L., Zhou K., Wang L., Zhang J., Liu X.Y. Linker engineering toward near-infrared-I emissive metal-organic frameworks for amine detection // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 35. P. 12198–12202.
132. Beecken H. Die Darstellung aromatischer N1.N2-Disulfinyl-1.2-diamine, gleichzeitig ein Beitrag zum Mechanismus der Piazthiol- und basenkatalysierten Bildung von Naphtho [1.8-cd][1.2.6]thiadiazin // *Chem. Ber.* 1967. Vol. 100, № 7. P. 2170–2177.
133. Pilgram K., Zupan M., Skiles R. Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles // *J. Heterocycl. Chem.* 1970. Vol. 7, № 3. P. 629–633.
134. Berton N., Ottone C., Labet V., De Bettignies R., Bailly S., Grand A., Morell C., Sadki S., Chandezon F. New alternating copolymers of 3,6-carbazoles and dithienylbenzothiadiazoles: Synthesis, characterization, and application in photovoltaics // *Macromol. Chem. Phys.* 2011. Vol. 212, № 19. P. 2127–2141.

135. Coombs B.A., Lindner B.D., Edkins R.M., Rominger F., Beeby A., Bunz U.H.F. Photophysical property trends for a homologous series of bis-ethynyl-substituted benzochalcogendiazoles // *New J. Chem.* 2012. Vol. 36, № 3. P. 550–553.
136. Fitton A., Smalley R. *Practical heterocyclic chemistry*. New York: Academic Press, 2013.
137. Qiu C.Q., Li L.Q., Yao S.L., Liu S.J., Xu H., Zheng T.F. Two benzothiadiazole-based compounds as multifunctional fluorescent sensors for detection of organic amines and anions // *Polyhedron*. 2021. Vol. 199. P. 115100.
138. Tian X.M., Yao S.L., Wu J., Xie H., Zheng T.F., Jiang X.J., Wu Y., Mao J., Liu S.J. Two benzothiadiazole-based fluorescent sensors for selective detection of Cu²⁺ and OH[–] ions // *Polyhedron*. 2019. Vol. 171. P. 523–529.
139. APEX2 (Version 2.0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000–2012.
140. Lazarenko V.A., Dorovatovskii P. V., Zubavichus Y. V., Burlov A.S., Koshchienko Y. V., Vlasenko V.G., Khrustalev V.N. High-throughput small-molecule crystallography at the ‘Belok’ beamline of the Kurchatov synchrotron radiation source: Transition metal complexes with azomethine ligands as a case study // *Crystals*. 2017. Vol. 7, № 11. P. 325.
141. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V.A. Belok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Cryst. Res. Technol.* 2020. Vol. 55, № 5. P. 1900184.
142. Kabsch W., IUCr. XDS // *Acta Crystallogr. Sect. D*. 2010. Vol. 66, № 2. P. 125–132.
143. Sheldrick G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
144. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C*. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
145. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. Vol. 44, № 6. P. 1281–1284.
146. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14, № 7. P. 3576–3586.
147. Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Rev. D.01 // *Gaussian 09, Rev. D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. Wallingford CT, 2013.
148. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
149. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
150. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for

- local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* 1980. Vol. 58, № 8. P. 1200–1211.
151. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, № 45. P. 11623–11627.
152. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$ // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
153. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
154. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F // *J. Comput. Chem.* 1983. Vol. 4, № 3. P. 294–301.
155. Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S. Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 80, № 7. P. 3265–3269.
156. Hay P.J., Wadt W.R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82, № 1. P. 299–310.
157. Hay P.J., Wadt W.R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82, № 1. P. 270–283.
158. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32, № 7. P. 1456–1465.
159. Hobday C.L., Marshall R.J., Murphie C.F., Sotelo J., Richards T., Allan D.R., Düren T., Coudert F.-X., Forgan R.S., Morrison C.A., Moggach S.A., Bennett T.D. A Computational and Experimental Approach Linking Disorder, High-Pressure Behavior, and Mechanical Properties in UiO Frameworks // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. Vol. 128, № 7. P. 2447–2451.
160. Vahabi A.H., Norouzi F., Sheibani E., Rahimi-Nasrabadi M. Functionalized Zr-UiO-67 metal-organic frameworks: Structural landscape and application // *Coord. Chem. Rev.* 2021. Vol. 445. P. 214050.
161. Gutov O. V., Molina S., Escudero-Adán E.C., Shafir A. Modulation by Amino Acids: Toward Superior Control in the Synthesis of Zirconium Metal–Organic Frameworks // *Chem. – A Eur. J.* 2016. Vol. 22, № 38. P. 13582–13587.
162. Diring S., Furukawa S., Takashima Y., Tsuruoka T., Kitagawa S. Controlled multiscale synthesis of porous coordination polymer in nano/micro regimes // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22, № 16. P. 4531–4538.
163. Tsuruoka T., Furukawa S., Takashima Y., Yoshida K., Isoda S., Kitagawa S. Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth // *Angew.*

- Chemie Int. Ed. 2009. Vol. 121, № 26. P. 4833–4837.
164. Jiang H.-L., Feng D., Liu T.-F., Li J.-R., Zhou H.-C. Pore Surface Engineering with Controlled Loadings of Functional Groups via Click Chemistry in Highly Stable Metal–Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 36. P. 14690–14693.
165. Jasemizad T., Sun P., Padhye L.P. Aqueous N-nitrosamines: Precursors, occurrence, oxidation processes, and role of inorganic ions // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2021. P. 1–47.
166. Krauss M., Longrée P., Dorusch F., Ort C., Hollender J. Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants // *Water Res.* 2009. Vol. 43, № 17. P. 4381–4391.
167. Wang W., Ren S., Zhang H., Yu J., An W., Hu J., Yang M. Occurrence of nine nitrosamines and secondary amines in source water and drinking water: Potential of secondary amines as nitrosamine precursors // *Water Res.* 2011. Vol. 45, № 16. P. 4930–4938.
168. Shi J.L., McCurry D.L. Transformation of N-Methylamine Drugs during Wastewater Ozonation: Formation of Nitromethane, an Efficient Precursor to Halonitromethanes // *Environ. Sci. Technol.* 2020. Vol. 54, № 4. P. 2182–2191.
169. Pesonen M., Vähäkangas K. Chloropicrin-induced toxicity in the respiratory system // *Toxicology Letters.* 2020. Vol. 323. P. 10–18.
170. Fekete A., Malik A.K., Kumar A., Schmitt-Kopplin P. Amines in the environment // *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 2010. Vol. 40, № 2. P. 102–121.
171. Liu R., Liu Y., Yu S., Yang C., Li Z., Li G. A Highly Proton-Conductive 3D Ionic Cadmium–Organic Framework for Ammonia and Amines Impedance Sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11, № 1. P. 1713–1722.
172. Assen A.H., Yassine O., Shekhah O., Eddaoudi M., Salama K.N. MOFs for the Sensitive Detection of Ammonia: Deployment of fcu-MOF Thin Films as Effective Chemical Capacitive Sensors // *ACS Sensors.* 2017. Vol. 2, № 9. P. 1294–1301.
173. Meng Z., Aykanat A., Mirica K.A. Welding Metallophthalocyanines into Bimetallic Molecular Meshes for Ultrasensitive, Low-Power Chemiresistive Detection of Gases // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 5. P. 2046–2053.
174. Campbell M.G., Sheberla D., Liu S.F., Swager T.M., Dincă M. Cu₃(hexaiminotriphenylene)₂: An Electrically Conductive 2D Metal–Organic Framework for Chemiresistive Sensing // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 14. P. 4349–4352.
175. Yao M.-S., Lv X.-J., Fu Z.-H., Li W.-H., Deng W.-H., Wu G.-D., Xu G. Layer-by-Layer Assembled Conductive Metal–Organic Framework Nanofilms for Room-Temperature Chemiresistive Sensing // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 52. P. 16510–16514.
176. Guo K., Zhao L., Yu S., Zhou W., Li Z., Li G. A Water-Stable Proton-Conductive Barium(II)-Organic Framework for Ammonia Sensing at High Humidity // *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, №

12. P. 7104–7112.
177. Zhang J., Ouyang J., Ye Y., Li Z., Lin Q., Chen T., Zhang Z., Xiang S. Mixed-Valence Cobalt(II/III) Metal-Organic Framework for Ammonia Sensing with Naked-Eye Color Switching // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 32. P. 27465–27471.
178. Sun Z., Yu S., Zhao L., Wang J., Li Z., Li G. A Highly Stable Two-Dimensional Copper(II) Organic Framework for Proton Conduction and Ammonia Impedance Sensing // *Chem. – A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 42. P. 10829–10839.
179. Hao J.-N., Yan B. Simultaneous determination of indoor ammonia pollution and its biological metabolite in the human body with a recyclable nanocrystalline lanthanide-functionalized MOF // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, № 5. P. 2881–2886.
180. Li Y.-P., Li S.-N., Jiang Y.-C., Hu M.-C., Zhai Q.-G. A semiconductor and fluorescence dual-mode room-temperature ammonia sensor achieved by decorating hydroquinone into a metal-organic framework // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54, № 70. P. 9789–9792.
181. Ma J., Yan B. Multi-component luminescence responsive $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ hybrids based with metal-organic frameworks and zeolites A // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2019. Vol. 220. P. 117107.
182. Mohan Reddy A.J., Katari N.K., Nagaraju P., Manabolu Surya S. ZIF-8, Zn(NA) and Zn(INA) MOFs as chemical selective sensors of ammonia, formaldehyde and ethanol gases // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 241. P. 122357.
183. Zhou T., Sang Y., Wang X., Wu C., Zeng D., Xie C. Pore size dependent gas-sensing selectivity based on $\text{ZnO}@\text{ZIF}$ nanorod arrays // *Sensors Actuators B Chem.* 2018. Vol. 258. P. 1099–1106.
184. Yang T., Gao L., Wang W., Kang J., Zhao G., Li D., Chen W., Zhang H. Berlin Green Framework-Based Gas Sensor for Room-Temperature and High-Selectivity Detection of Ammonia // *Nano-Micro Lett.* 2021. Vol. 13, № 1. P. 63.
185. Ma J., Zhao L.-M., Jin C.-Y., Yan B. Luminescence responsive composites of rare earth metal-organic frameworks covalently linking microsphere resin // *Dye. Pigment.* 2020. Vol. 173. P. 107883.
186. Spieser H., Tehrani Z., Ali M.M., Ahmadi E.D., Denneulin A., Bras J., Deganello D., Gethin D. Metal organic framework sensors on flexible substrate for ammonia sensing application at room temperature // *J. Mater. Chem. C.* 2021. Vol. 9, № 19. P. 6332–6343.
187. Zhang J., Yue D., Xia T., Cui Y., Yang Y., Qian G. A luminescent metal-organic framework film fabricated on porous Al_2O_3 substrate for sensitive detecting ammonia // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 253. P. 146–150.
188. Gładysiak A., Nguyen T.N., Navarro J.A.R., Rosseinsky M.J., Stylianou K.C. A Recyclable Metal–Organic Framework as a Dual Detector and Adsorbent for Ammonia // *Chem. – A Eur. J.*

2017. Vol. 23, № 55. P. 13602–13606.
189. Shustova N.B., Cozzolino A.F., Reineke S., Baldo M., Dincă M. Selective turn-on ammonia sensing enabled by high-temperature fluorescence in metal-organic frameworks with open metal sites // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 36. P. 13326–13329.
190. Yao M.-S., Xiu J.-W., Huang Q.-Q., Li W.-H., Wu W.-W., Wu A.-Q., Cao L.-A., Deng W.-H., Wang G.-E., Xu G. Van der Waals Heterostructured MOF-on-MOF Thin Films: Cascading Functionality to Realize Advanced Chemiresistive Sensing // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. Vol. 58, № 42. P. 14915–14919.
191. Wang F., Wang Y.-T., Yu H., Chen J.-X., Gao B.-B., Lang J.-P. One Unique 1D Silver(I)-Bromide-Thiol Coordination Polymer Used for Highly Efficient Chemiresistive Sensing of Ammonia and Amines in Water // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, № 18. P. 9417–9423.
192. Ma J., Zhou T., Ma T., Yang Z., Yang J.-H., Guo Q., Liu W., Yang Q., Liu W., Yang T. Construction of Transition Metal Coordination Polymers with Free Carboxyl Groups and Turn-On Fluorescent Detection for α,β -Diamine // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21, № 1. P. 383–395.
193. Buck I., Callomon J.H., Hellwege K.H., Starck B., Hirota E., Hellwege A.M., Kuchitsu K., Lafferty W.J., Maki A.G., Pote C.S. Structure Data of Free Polyatomic Molecules. 1976.
194. Bohórquez H.J., Matta C.F., Boyd R.J. The localized electrons detector as an ab initio representation of molecular structures // *Int. J. Quantum Chem.* 2010. Vol. 110, № 13. P. 2418–2425.
195. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W. Revealing noncovalent interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 18. P. 6498–6506.
196. Cacciani P., Čermák P., Cosléou J., El Romh J., Hovorka J., Khelkhal M. Spectroscopy of ammonia in the range 6626–6805 cm^{-1} : Using temperature dependence towards a complete list of lower state energy transitions // *Mol. Phys.* 2014. Vol. 112, № 18. P. 2476–2485.
197. Andrés J., Berski S., Contreras-García J., González-Navarrete P. Following the molecular mechanism for the $\text{NH}_3 + \text{LiH} \rightarrow \text{LiNH}_2 + \text{H}_2$ chemical reaction: A study based on the joint use of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and noncovalent interaction (NCI) index // *J. Phys. Chem. A.* 2014. Vol. 118, № 9. P. 1663–1672.
198. Humbert-Droz M., Piguet C., Wesolowski T.A. Fluorescence quantum yield rationalized by the magnitude of the charge transfer in π -conjugated terpyridine derivatives // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 42. P. 29387–29394.
199. O’Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets // *Acc. Chem. Res.* 2008. Vol. 41, № 12. P. 1782–1789.
200. Wu X., Cobbina S.J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L. A review of toxicity and mechanisms of

- individual and mixtures of heavy metals in the environment // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. Vol. 23, № 9. P. 8244–8259.
201. Scheuhammer A.M. The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury, and lead in birds: A review // *Environ. Pollut.* 1987. Vol. 46, № 4. P. 263–295.
202. Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. Heavy metal toxicity and the environment // *EXS.* 2012. Vol. 101. P. 133–164.
203. Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition // *Coord. Chem. Rev.* 2000. Vol. 205, № 1. P. 3–40.
204. Yokel R.A. Aluminum reproductive toxicity: a summary and interpretation of scientific reports // *Critical Reviews in Toxicology.* 2020. Vol. 50, № 7. P. 551–593.
205. Nieboer E., Gibson B.L., Oxman A.D., Kramer J.R. Health effects of aluminum: A critical review with emphasis on aluminum in drinking water // *Environmental Reviews.* 1995. Vol. 3, № 1. P. 29–81.
206. Aydin D. Sensing of aluminum and cyanide ions utilizing a novel bis-phenol a based fluorogenic probe: Applications in test strips // *Microchem. J.* 2020. Vol. 159. P. 105477.
207. D’Haese P.C., Douglas G., Verhulst A., Neven E., Behets G.J., Vervaet B.A., Finsterle K., Lüring M., Spears B. Human health risk associated with the management of phosphorus in freshwaters using lanthanum and aluminium // *Chemosphere.* 2019. Vol. 220. P. 286–299.
208. Inan-Eroglu E., Ayaz A. Is aluminum exposure a risk factor for neurological disorders? // *J. Res. Med. Sci.* 2018. Vol. 23, № 1. P. 51.
209. Bondy S.C. The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue // *NeuroToxicology.* 2010. Vol. 31, № 5. P. 575–581.
210. Yu Y., Wang Y., Yan H., Lu J., Liu H., Li Y., Wang S., Li D., Dou J., Yang L., Zhou Z. Multiresponsive Luminescent Sensitivities of a 3D Cd-CP with Visual Turn-on and Ratiometric Sensing toward Al³⁺ and Cr³⁺ as Well as Turn-off Sensing toward Fe³⁺ // *Inorg. Chem.* 2020. Vol. 59, № 6. P. 3828–3837.
211. Yuan G., Zhang C., Xu D.J., Shao K.Z., Li X.M., Hao X.R., Su Z.M. A water-stable Tb(III) coordination polymer based on 2-(4-carboxyphenyl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylic acid: Synthesis, structure, color-tunable fluorescence and sensing properties // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 125. P. 108458.
212. Tsai M.J., Liao K.S., Hsu L.J., Wu J.Y. A luminescent Cd(II) coordination polymer as a fluorescence-responsive sensor for enhancement sensing of Al³⁺ and Cr³⁺ ions and quenching detection of chromium(VI) oxyanions // *J. Solid State Chem.* 2021. Vol. 304. P. 122564.
213. Zhang X., Luo X., Zhang N., Wu J., Huang Y.Q. A highly selective and sensitive Zn(II) coordination polymer luminescent sensor for Al³⁺ and NACs in the aqueous phase // *Inorg.*

- Chem. Front. 2017. Vol. 4, № 11. P. 1888–1894.
214. Li C., Li X.Y., Han S. De, Pan J., Li J.H., Wang G.M. Luminescent Turn-On/Turn-Off Sensing Properties of a Water-Stable Cobalt-Based Coordination Polymer // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21, № 4. P. 2332–2339.
215. Yao S.L., Tian X.M., Li L.Q., Liu S.J., Zheng T.F., Chen Y.Q., Zhang D.S., Chen J.L., Wen H.R., Hu T.L. A CdII-Based Metal-Organic Framework with pcu Topology as Turn-On Fluorescent Sensor for Al³⁺ // *Chem. - An Asian J.* 2019. Vol. 14, № 20. P. 3648–3654.
216. Pal T.K. Metal-organic framework (MOF)-based fluorescence “turn-on” sensors // *Mater. Chem. Front.* 2022. Vol. 7, № 3. P. 405–441.
217. Barthel S., Alexandrov E. V, Proserpio D.M., Smit B. Distinguishing Metal–Organic Frameworks // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 3. P. 1738–1747.
218. Kumar M., Tomar M., Punia S., Grasso S., Arrutia F., Choudhary J., Singh S., Verma P., Mahapatra A., Patil S., Radha, Dhumal S., Potkule J., Saxena S., Amarowicz R. Cottonseed: A sustainable contributor to global protein requirements // *Trends Food Sci. Technol.* 2021. Vol. 111. P. 100–113.
219. Raj P.S., Bergfeld W.F., Belsito D. V, Cohen D.E., Klaassen C.D., Liebler D.C., Rettie A.E., Ross D., Slaga T.J., Snyder P.W., Tilton S., Fiume M., Heldreth B. Cottonseed Glyceride and Hydrogenated Cottonseed Glyceride // *Int. J. Toxicol.* 2023. Vol. 42, № 3. P. 27S-28S.
220. Xu X., Li X., Xu Z., Yang H., Lin X., Leng X. Replacing fishmeal with cottonseed protein concentrate in practical diet of largemouth bass (*Micropterus salmoides*): Growth, flesh quality and metabolomics // *Aquaculture.* 2024. Vol. 579. P. 740164.
221. Percy R.G., Calhoun M.C., Kim H.L. Seed gossypol variation within *Gossypium barbadense* L. cotton // *Crop Sci.* 1996. Vol. 36, № 1. P. 193–197.
222. Liu Y., Wang L., Zhao L., Zhang Y. Structure, properties of gossypol and its derivatives—from physiological activities to drug discovery and drug design // *Nat. Prod. Rep.* 2022. Vol. 39, № 6. P. 1282–1304.
223. Lin J.-L., Fang X., Li J.-X., Chen Z.-W., Wu W.-K., Guo X.-X., Liu N.-J., Huang J.-Q.J.-F., Chen F.-Y., Wang L.-J., Xu B., Martin C., Chen X.-Y., Huang J.-Q.J.-F. Dirigent gene editing of gossypol enantiomers for toxicity-depleted cotton seeds // *Nat. Plants.* 2023. Vol. 9, № 4. P. 605–615.
224. Dodou K. Investigations on gossypol: Past and present developments // *Expert Opin. Investig. Drugs.* 2005. Vol. 14, № 11. P. 1419–1434.
225. Dabbour M., Hamoda A., Mintah B.K., Wahia H., Betchem G., Yolandan, Xu H., He R., Ma H. Ultrasonic-aided extraction and degossypolization of cottonseed meal protein: Optimization and characterization of functional traits and molecular structure // *Ind. Crops Prod.* 2023. Vol. 204. P.

- 117261.
226. Ninkuu V., Liu Z., Zhou Y., Sun X. The nutritional and industrial significance of cottonseeds and genetic techniques in gossypol detoxification // *Plants People Planet*. 2023. Vol. 6, № 2. P. 271–268.
227. Wang Y., Cao J., Wang G., Wei T., Hu K., Yi W., Zeng P., Li H., Wu Y., He Q. Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate frameworks nanocrystals and their application in adsorption and detoxification of gossypol in cottonseed oil // *Food Chem*. 2023. Vol. 418. P. 135905.
228. Kumar M., Zhang B., Potkule J., Sharma K., Radha, Hano C., Sheri V., Chandran D., Dhupal S., Dey A., Rais N., Senapathy M., Natta S., Viswanathan S., Mohankumar P., Lorenzo J.M. Cottonseed Oil: Extraction, Characterization, Health Benefits, Safety Profile, and Application // *Food Anal. Methods*. 2023. Vol. 16, № 2. P. 266–280.
229. GB 2716-2018. National food safety standard - Vegetable oil. 2018.
230. Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council of 7 May 2002 on undesirable substances in animal feed - Council statement. 2002.
231. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Fedin V.P., Potapov A.S. Luminescent Metal-Organic Framework with 2,1,3-Benzothiadiazole Units for Highly Sensitive Gossypol Sensing // *Chemosensors*. 2023. Vol. 11, № 1. P. 52.
232. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. Ultra-low limit of luminescent detection of gossypol by terbium(III)-based metal-organic framework // *J. Hazard. Mater*. 2023. Vol. 452. P. 131289.
233. Fan W., Cheng Y.Y., Zhao H., Yang S., Wang L., Zheng L., Cao Q., Fan W., Cheng Y.Y., Zhao H., Yang S., Wang L., Zheng L., Cao Q. A turn-on NIR fluorescence sensor for gossypol based on Yb-based metal-organic framework // *Talanta*. 2022. Vol. 238. P. 123030.
234. Luo T.Y., Das P., White D.L., Liu C., Star A., Rosi N.L. Luminescence “turn-On” Detection of Gossypol Using Ln³⁺-Based Metal-Organic Frameworks and Ln³⁺ Salts // *J. Am. Chem. Soc*. 2020. Vol. 142, № 6. P. 2897–2904.
235. Li L., Zou J.-Y., You S.-Y., Zhang L. Ratiometric Fluorescence Thermometry, Quantitative Gossypol Detection, and CO₂ Chemical Fixation by a Multipurpose Europium (III) Metal–Organic Framework // *Inorg. Chem*. 2023. Vol. 62, № 35. P. 14168–14179.
236. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Gusel'nikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications // *Angew. Chemie Int. Ed*. 2023. Vol. 62, № 35. P. e202306680.
237. Li W.W., Zhu J., Qi X., Sun C., Li W.W., Chang Z. A novel Zn-MOF fluorescent probe for highly

- sensitive and rapid detection of gossypol in cottonseed oil and fetal bovine serum // *Food Biosci.* 2024. Vol. 57. P. 103569.
238. Riaz T., Iqbal M.W., Mahmood S., Yasmin I., Leghari A.A., Rehman A., Mushtaq A., Ali K., Azam M., Bilal M. Cottonseed oil: A review of extraction techniques, physicochemical, functional, and nutritional properties // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2023. Vol. 63, № 9. P. 1219–1237.
239. Van De Weert M., Stella L. Fluorescence quenching and ligand binding: A critical discussion of a popular methodology // *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 998, № 1–3. P. 144–150.
240. Santra A., Francis M., Parshamoni S., Konar S. Nanoporous Cu(I) Metal–Organic Framework: Selective Adsorption of Benzene and Luminescence Sensing of Nitroaromatics // *ChemistrySelect.* 2017. Vol. 2, № 10. P. 3200–3206.
241. Tranchemontagne D.J., Tranchemontagne J.L., O’keeffe M., Yaghi O.M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, № 5. P. 1257–1283.
242. Butova V. V, Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, № 3. P. 280–307.
243. Bonneau C., O’Keeffe M., Proserpio D.M., Blatov V.A., Batten S.R., Bourne S.A., Lah M.S., Eon J.-G., Hyde S.T., Wiggan S.B., Öhrström L. Deconstruction of Crystalline Networks into Underlying Nets: Relevance for Terminology Guidelines and Crystallographic Databases // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 6. P. 3411–3418.
244. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure Appl. Chem.* 1985. Vol. 57, № 4. P. 603–619.
245. Al-Rowaili F.N., Zahid U., Onaizi S., Khaled M., Jamal A., AL-Mutairi E.M. A review for Metal-Organic Frameworks (MOFs) utilization in capture and conversion of carbon dioxide into valuable products // *J. CO2 Util.* 2021. Vol. 53. P. 101715.
246. Kuznetsova A., Matveevskaya V., Pavlov D., Yakunenkov A., Potapov A. Coordination polymers based on highly emissive ligands: Synthesis and functional properties // *Materials (Basel).* 2020. Vol. 13, № 12. P. 1–67.
247. 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 framework materials: how do the stilbenedicarboxylate and imidazolyl ligands tune the characteristics of coordination polymers? // *New J. Chem.* 2018. Vol. 42, № 8. P. 6408–6415.
248. Kokina T.E., Shekhovtsov N.A., Vasilyev E.S., Glinskaya L.A., Mikheyliis A. V, Plyusnin V.F.,

- Tkachev A. V, Bushuev M.B. Efficient emission of Zn(ii) and Cd(ii) complexes with nopinane-annelated 4,5-diazafluorene and 4,5-diazafluoren-9-one ligands: how slight structural modification alters fluorescence mechanism // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 22. P. 7429–7446.
249. Hu J., Yu B., Zhou J. New Generation Beta-Gallium Oxide Nanomaterials: Growth and Performances in Electronic Devices // *Adv. Eng. Mater.* 2023. Vol. 25, № 19. P. 2300688.
250. Zhan T. et al. Effects of Thermal Boundary Resistance on Thermal Management of Gallium-Nitride-Based Semiconductor Devices: A Review // *Micromachines.* 2023. Vol. 14, № 11. P. 2076.
251. Chitambar C.R. Medical applications and toxicities of gallium compounds // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2010. Vol. 7, № 5. P. 2337–2361.
252. Rizzo A., Miceli A., Racca M., Bauckneht M., Morbelli S., Albano D., Dondi F., Bertagna F., Galizia D., Muoio B., Annunziata S., Treglia G. Diagnostic Accuracy of [68Ga]Ga Labeled Fibroblast-Activation Protein Inhibitors in Detecting Head and Neck Cancer Lesions Using Positron Emission Tomography: A Systematic Review and a Meta-Analysis // *Pharmaceuticals.* 2023. Vol. 16, № 12. P. 1664.
253. Li T., Liu Z., Zhang Z., Zhang J., Zhao X. Multiple Intrahepatic Inflammatory Myofibroblastic Tumor on 68Ga-FAPI and 18F-FDG PET/CT // *Clin. Nucl. Med.* 2023. Vol. 48, № 12. P. e614–e616.
254. Ivanoff C.S., Ivanoff A.E., Hottel T.L. Gallium poisoning: A rare case report // *Food Chem. Toxicol.* 2012. Vol. 50, № 2. P. 212–215.
255. Li F., Shaw S., Libby C., Preciado N., Bicer B., Tamizhmani G. A review of toxicity assessment procedures of solar photovoltaic modules // *Waste Manag.* 2024. Vol. 174. P. 646–665.
256. White S.J.O., Shine J.P. Exposure Potential and Health Impacts of Indium and Gallium, Metals Critical to Emerging Electronics and Energy Technologies // *Curr. Environ. Heal. reports.* 2016. Vol. 3, № 4. P. 459–467.
257. Li Y., Cai D.G., Zhu Z.H., Xu H., Zheng T.F., Chen J.L., Liu S.J., Wen H.R. Solvothermal synthesis and device fabrication of a Eu³⁺-based metal-organic framework as a turn-on and blue-shift fluorescence sensor toward Cr³⁺, Al³⁺ and Ga³⁺ // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 13. P. 4167–4175.
258. Yili Prefecture Market Supervision and Administration Bureau Administrative Penalty Decision Letter Yizhou City Supervision Penalty [2022] No. 27 [Electronic resource]. 2022. P. b4ef4c000/2023-00016. URL: <https://www.xjyl.gov.cn/xjylz/c112662/202301/0cafb9269e43427fa60b96e4116130de.shtml>.
259. Mukherjee S., Sarkar K., Biswas S. A fluorophore anchored MOF for fast and sensitive sensing of Cu(ii) and 3-nitrotyrosine in a physiological medium // *Dalt. Trans.* 2023. Vol. 52, № 17. P.

- 5597–5605.
260. Haldar R., Ghosh A., Maji T.K. Charge transfer in metal–organic frameworks // *Chem. Commun.* 2023. Vol. 59, № 12. P. 1569–1588.
261. Pavlov D.I., Sukhikh T.S., Ryadun A.A.A., Matveevskaya V. V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S. A luminescent 2,1,3-benzoxadiazole-decorated zirconium-organic framework as an exceptionally sensitive turn-on sensor for ammonia and aliphatic amines in water // *J. Mater. Chem. C.* 2022. Vol. 10, № 14. P. 5567–5575.
262. Pavlov D.I., Poklonova V. V., Ryadun A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V.A., Fedin V.P., Potapov A.S. Synthesis and crystal structure of a luminescent metal-organic framework based on 4,7-(4-carboxyphenyl)-2,1,3-benzoxadiazole // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71, № 5. P. 974–979.
263. Pavlov D.I., Ryadun A.A., Potapov A.S. A Zn(II)-based sql type 2D coordination polymer as a highly sensitive and selective turn-on fluorescent probe for Al^{3+} // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 23. P. 7392.
264. Pavlov D.I., Yu X., Ryadun A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V.A., Sun N., Sun Y., Fedin V.P., Potapov A.S. Multiresponsive luminescent metal–organic framework for cooking oil adulteration detection and gallium(III) sensing // *Food Chem.* 2024. Vol. 445. P. 138747.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – д.х.н., доценту Андрею Сергеевичу Потапову за помощь в постановке целей работы, задач и подготовке результатов к публикации, а в особенности за предоставленный высокий уровень творческой свободы. Также автор выражает благодарность всему коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров за помощь в повседневной работе и обсуждение результатов, центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов для физико-химической характеристики образцов, к.ф.-м.н. Рядуну А.А. за работу над изучением фотофизических свойств, к.х.н. Садыкову Е.Х. за запись спектров ЯМР. Отдельно автор благодарит Юй Сяолия за возможность познакомиться с культурой Китая и своих родных за поддержку на всех этапах выполнения работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	МОКП-1	МОКП-2	МОКП-3
Брутто-формула	$C_{216}H_{288}Zr_6N_{44}O_{70}$	$C_{85}H_{73}Zn_3N_{17}O_{19}$	$C_{27}H_{21}ZnN_9O_5S$
M , г/моль	5168,20	1832,710	648,98
Сингония	Кубическая	Моноклинная	Моноклинная
Пр, группа	$Fm-3m$	$P2/c$	$P2_1/c$
a , Å	32,8604(4)	18,769(2)	13,3256(3)
b , Å	32,8604(4)	15,388(2)	25,4765(6)
c , Å	32,8604(4)	16,328(3)	25,8209(7)
α , град,	90	90,000	90,000
β , град,	90	105,974(9)	104,9180(10)
γ , град,	90	90,000	90,000
V , Å ³	35482,9(13)	4533,7(11)	8470,5(4)
Z	4	2	12
D_{calcd} , г/см ³	0,967	1,148	1,526
μ , мм ⁻¹	1,920	0,98	0,999
$F(000)$	5648	1596	3979
Размер кристалла, мм	0,03·0,03·0,02	0,03·0,03·0,01	0,26·0,10·0,07
Диапазон сканирования по θ , град,	2,329- 54,457	1,823-31,007	12,3-22,5
Диапазон индексов hkl	-34 < h < 29 -33 < k < 31 -31 < l < 34	-25 < h < 25 -21 < k < 20 -22 < l < 22	-19 < h < 18 -34 < k < 36 -36 < l < 36
Число измеренных / независимых отражений	37484 / 1150	64896 / 12526	106482 / 25841
R_{int}	0,1443	0,049	0,0671
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	892	9475	29677
Добротность по F^2	1,090	1,102	1,028
R-факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0709$ $wR_2 = 0,2006$	$R_1 = 0,062$ $wR_2 = 0,197$	$R_1 = 0,0563$ $wR_2 = 0,1243$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,629 / -0,739	1,318 / -0,836	1,388 / -0,695

Таблица П1 (продолжение)

Параметр	МОКП-4	МОКП-5
Брутто-формула	$C_{26}H_{16}CdN_6O_6S_2$	$C_{371}H_{305}Cd_{16}N_{95}O_{11}S_{26}$
M , г/моль	684,97	10566,04
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр, группа	$C2/c$	$P-1$
a , Å	23,6070(7)	15,3880(18)
b , Å	11,3468(2)	26,9420(15)
c , Å	26,3689(8)	27,6530(18)
α , град,	90,000	108,613(6)
β , град,	116,055(4)	100,722(4)
γ , град,	90,000	104,980(12)
V , Å ³	6345,5(4)	10033,9(16)
Z	8	1
D_{calcd} , г/см ³	1,434	1,749
μ , мм ⁻¹	0,866	1,192
$F(000)$	2736	5300
Размер кристалла, мм	0,2·0,1·0,1	0,03·0,03·0,01
Диапазон сканирования по θ , град,	1,9550-28,9490	1,5-27,0
Диапазон индексов hkl	-29 < h < 32 -15 < k < 14 -35 < l < 35	-18 < h < 18 -32 < k < 32 -33 < l < 33
Число измеренных / независимых отражений	49511 / 7697	87694 / 37579
R_{int}	0,0182	0,0371
Число отражений с $I >$ $2\sigma(I)$	7175	29677
Добротность по F^2	1,027	1,040
R-факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0223$ $wR_2 = 0,0568$	$R_1 = 0,0523$ $wR_2 = 0,0938$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,588 / -0,598	2,358 / -1,194

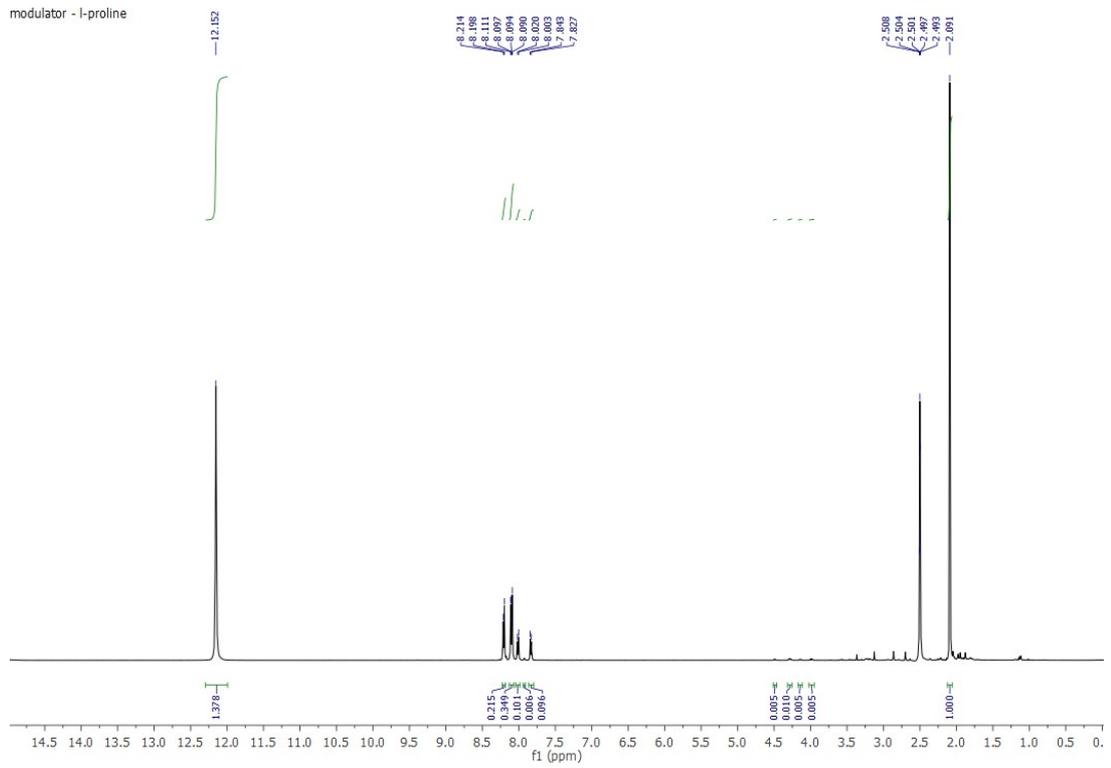


Рисунок П2 – ЯМР-спектр навески **МОКП-1**, полученного с использованием L-пролина в качестве модулятора.

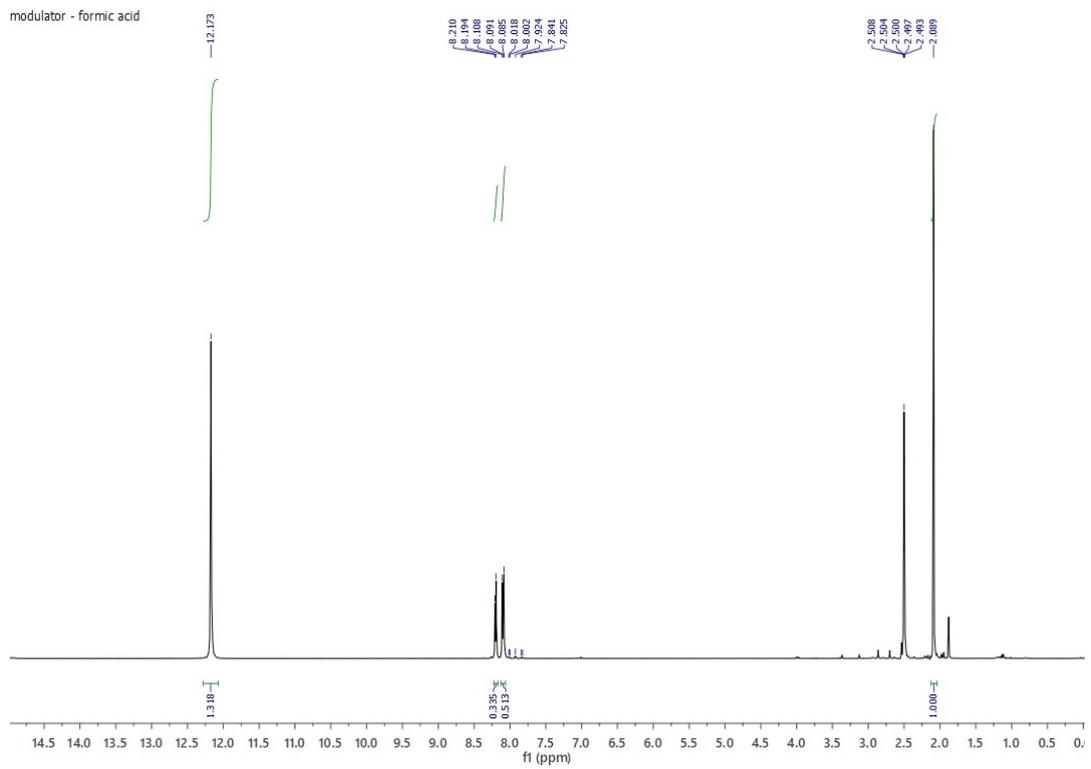


Рисунок П3 – ЯМР-спектр навески **МОКП-1**, полученного с использованием муравьиной кислоты в качестве модулятора.

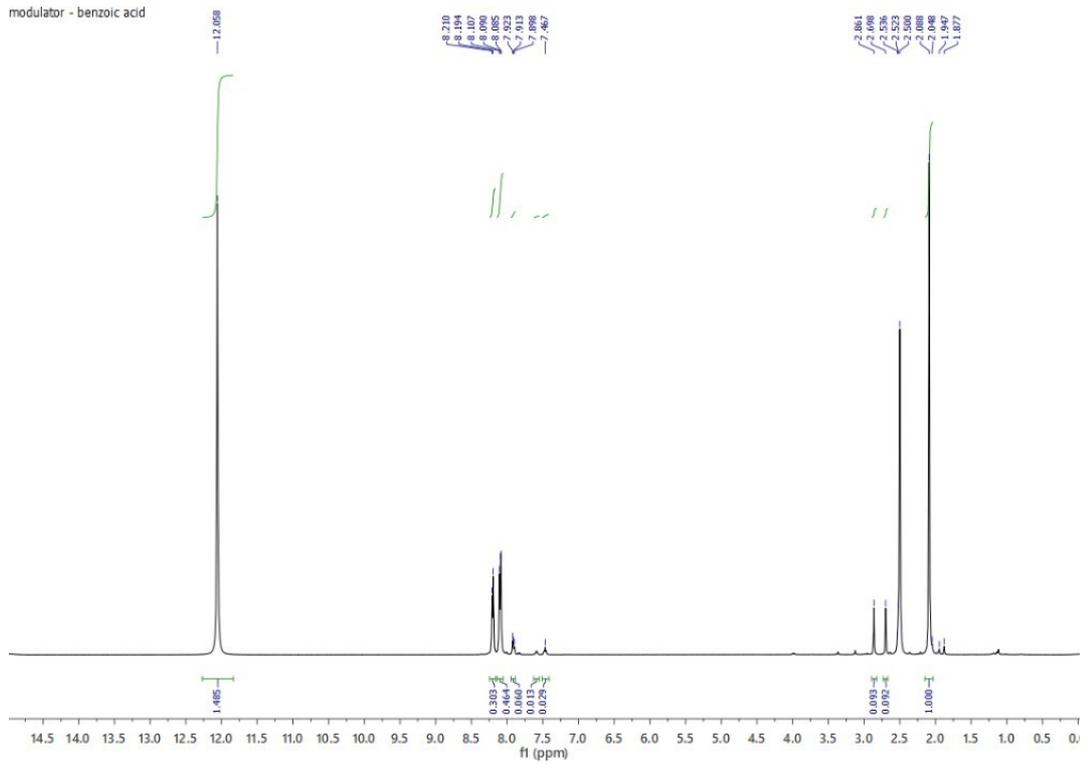


Рисунок П4 – Спектр ЯМР навески **МОКП-1**, полученного с использованием бензойной кислоты в качестве модулятора.

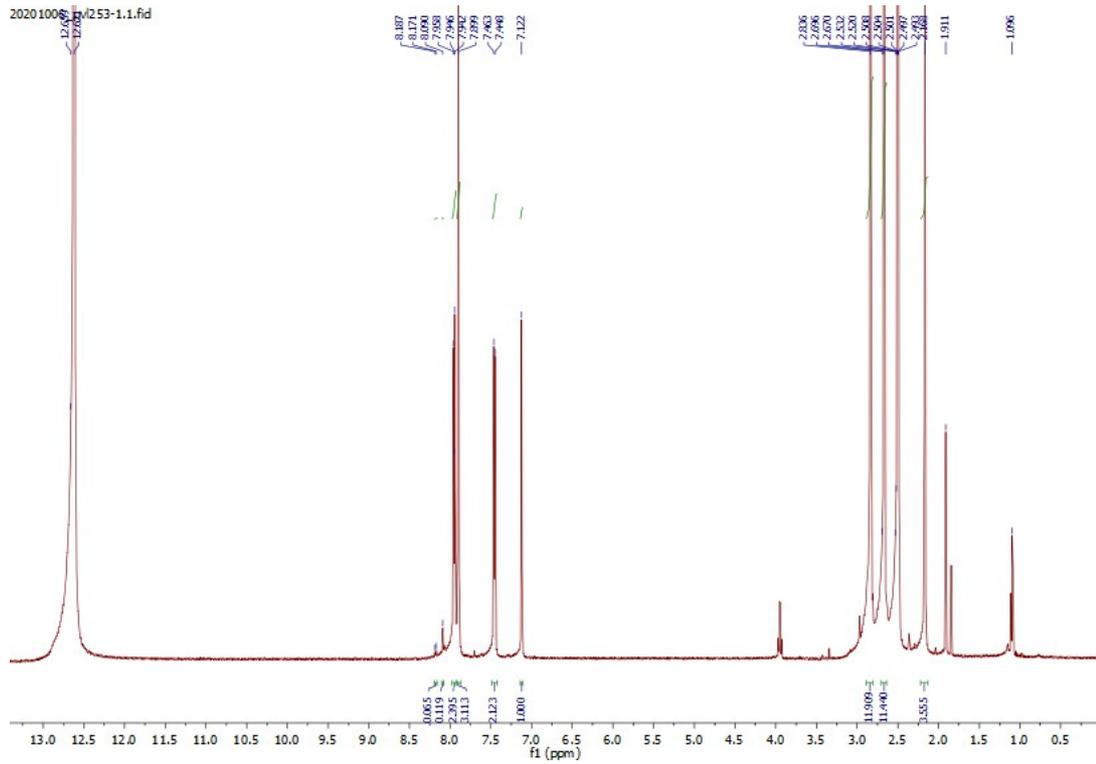


Рисунок П5 – Спектр ЯМР навески **МОКП-1b**, растворенной в подкисленном ДМСО-d₆.

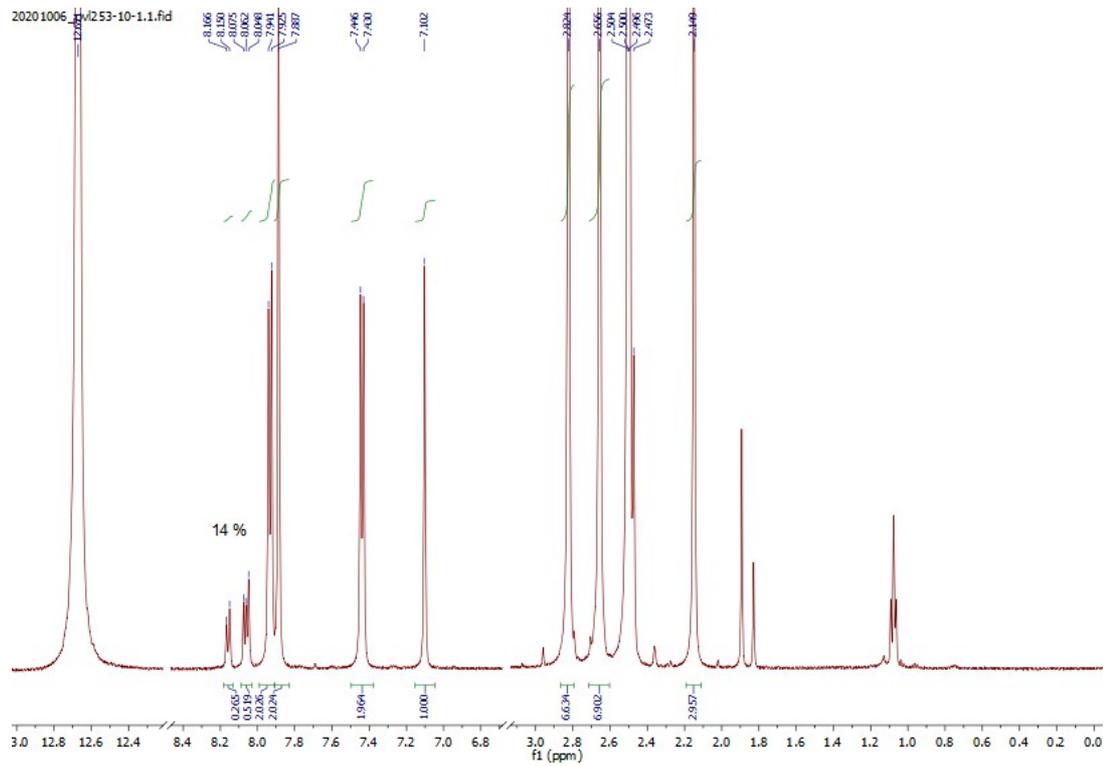


Рисунок П6 – Спектр ЯМР навески **МОКП-1а**, растворенной в подкисленном ДМСО-d₆.

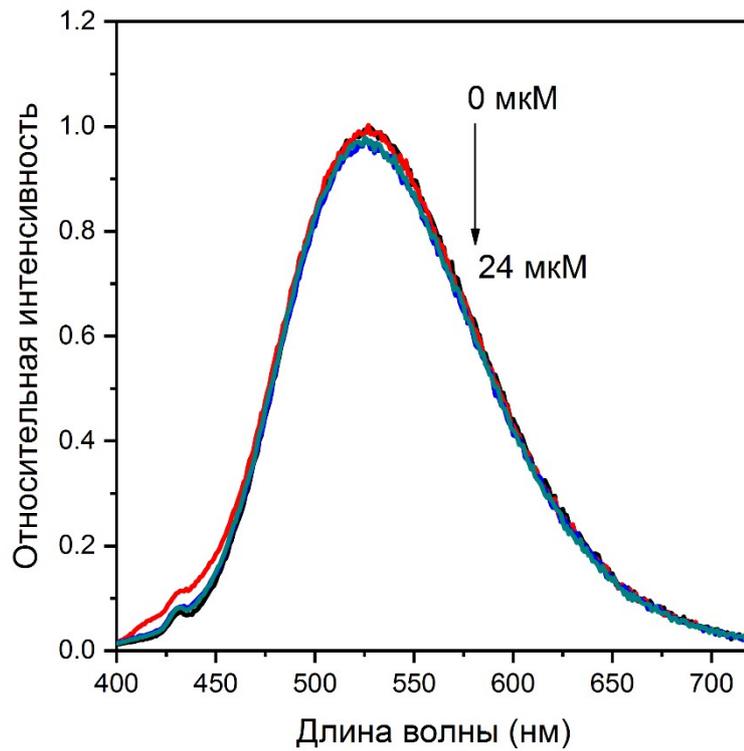


Рисунок П7 – Спектр эмиссии суспензии **МОКП-1** при длине волны возбуждения 375 нм в присутствии возрастающих количеств анилина.

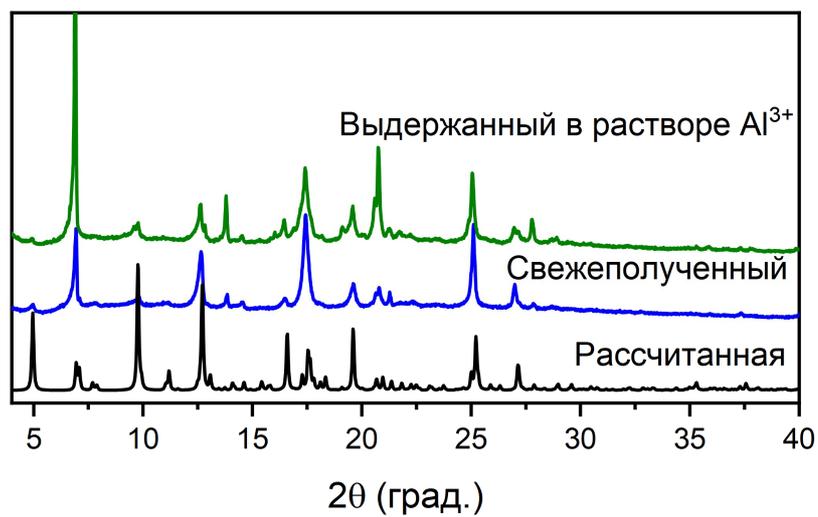


Рисунок П8 – Рассчитанная дифрактограмма для **МОКП-3** и дифрактограммы свежеполученного образца и образца, выдержанного в растворе Al^{3+} (0.1 мМ) в течение 24 часов.