

На правах рукописи



ДУБСКИХ Вадим Андреевич

**КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С
ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

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

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН
Дыбцев Данил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент

Мустафина Асия Рафаэлевна

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник

кандидат химических наук

Ямбулатов Дмитрий Сергеевич

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
г. Москва, старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 18 июня 2025 г. в 12:00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet>

Автореферат разослан 24 апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук,
доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования и степень разработанности темы

Находясь на стыке неорганической, органической, координационной, физической химии и материаловедения, химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) являются одной из самых динамических областей современной науки и будет продолжать оставаться актуальной еще многие годы. В настоящее

время подавляющее большинство пористых МОКП построены на основе ароматических мостиковых лигандов (например, терефталевая кислота), что объясняется их структурной жесткостью и синтетической доступностью. Аналоги производных бензола, имеющие в своей структуре тиофеновые гетероциклические фрагменты, существенно меньше задействованы в химии МОКП. Вместе с тем, использование лигандов на основе тиофеновых гетероциклических фрагментов является весьма перспективным способом расширить структурное разнообразие и обогатить функциональные характеристики МОКП. Тиофеновый гетероцикл более насыщен электронами по сравнению с бензольным кольцом, что должно отражаться в люминесцентных, электронных и магнитных свойствах соответствующих МОКП. Кроме того, атом серы может выступать дополнительным адсорбционным центром за счет своей «мягкой» (по Пирсону) химической природы и способности образовывать индукционные диполь-дипольные взаимодействия.

На момент начала настоящей работы было известно 20 примеров МОКП с тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоксилатом (ttdc^{2-}) и 17 примеров МОКП на основе мостикового иона 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2btdc). В то же время, с их близкими структурными аналогами, 2,6-нафталиндикарбоксилатом и бифенил-4,4'-дикарбоксилатом, известно более тысячи структур. Получение новых МОКП на основе H_2ttdc и H_2btdc и установление их кристаллического строения является важной научной задачей в области неорганического синтеза. Еще более значимым является систематическое изучение свойств таких соединений с целью установления обобщенных закономерностей между структурой и свойствами МОКП на основе тиофеновых лигандов.

Целью работы является развитие области химии металл-органических координационных полимеров с тиенотиофеновыми и битиофеновыми лигандами, а именно поиск новых соединений и установление взаимосвязей между условиями синтеза, структурой и функциональными свойствами. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- синтез и установление кристаллических структур новых МОКП на основе тиофенсодержащих лигандов;
- поиск условий для получения однофазовых образцов и их характеристика набором физико-химических методов;

– исследование функциональных свойств полученных МОКП, в том числе сорбционных, магнитных и люминесцентных.

Научная новизна работы:

– Синтезированы и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов. Кристаллическое строение всех соединений установлено методом монокристаллической и/или порошковой рентгеновской дифракции.

– Установлены взаимосвязи между условиями синтеза МОКП, химическим составом и кристаллическим строением.

– Показана зависимость магнитных свойств от структурных особенностей для координационных полимеров на основе Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} .

– Изучены адсорбционные свойства металл-органических каркасов $[Co_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$ и $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$. Данные соединения обладают значительными показателями селективности для газовых смесей CO_2/N_2 , CO_2/CO и CO_2/O_2 .

– Изучены газоадсорбционные свойства пористого МОКП $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]$. Каркас демонстрирует повышенную селективность по отношению к углекислому газу и этану. Теоретические расчеты выявили определяющую роль серосодержащих фрагментов в адсорбции этих газов.

– Продемонстрированы высокие значения удельной площади поверхности и объема пор для металл-органического каркаса $[Cu_2(ttdc)_2(dabco)]$. Осуществлено постсинтетическое замещение катионов Zn(II) в соединении $[Zn_2(ttdc)_2(dabco)]$ на ионы Cu(II).

– Изучены фотолюминесцентные свойства МОКП на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} . Для каркасов на основе ионов кадмия(II) продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на пиридин (разгорание люминесценции) с увеличением квантового выхода.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установление условий и закономерностей синтеза металл-органических координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, осуществляющих исследования в области получения новых материалов с заданными функциональными свойствами. Синтезированные перманентно пористые МОКП, обладающие повышенной селективностью по отношению к углекислому газу и низкой теплотой его адсорбции показывают перспективность их использования в практических приложениях для очистки природного, сланцевого и попутного нефтяного газа, а также сложных смесей на ценные индивидуальные компоненты.

Методология и методы диссертационного исследования

Данная работа выполнена в области синтетической химии координационных полимеров. Значительной частью работы является получение и

оптимизация методик синтеза новых металл-органических координационных полимеров в виде монокристаллов для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) в том числе с использованием синхротронного излучения. Для подтверждения фазового и химического состава использовались следующие физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, S) анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), а также исследования методами энергодисперсионной, рентгеновской и ИК-спектроскопии. Для изучения оптических свойств проводилась запись спектров люминесценции кристаллических образцов. Для характеристики кооперативных магнитных эффектов использовались данные, полученные современными методами измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента. Текстурные характеристики образцов изучались методом адсорбции азота и диоксида углерода при разных температурах. По данным однокомпонентных изотерм адсорбции газов и паров жидкостей рассчитывались изостерические теплоты адсорбции и факторы селективности. С помощью спектроскопии ЯМР ^1H определялось соотношение гостевых молекул при адсорбции из жидкой фазы. Квантово-химические расчеты для пористых каркасов проводились в рамках теории функционала плотности (DFT).

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза и данные о составе и строении 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов;
- результаты магнитных измерений для МОКП на основе Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} ;
- методики активации и результаты сорбционных измерений газов и паров для координационных полимеров на основе Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} ;
- результаты изучения возможности постсинтетического обмена катионов металлов для МОКП на основе Zn^{2+} ;
- результаты по данным люминесцентных свойств МОКП на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} .

Личный вклад автора. Постановка задач, планирование экспериментов проводились совместно с научным руководителем. Синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, интерпретация их ИК-спектров, спектров люминесценции, термограмм, дифрактограмм, пробоподготовка для элементного анализа и сорбционных экспериментов выполнены диссертантом. Определение моделей и кристаллических структур полученных координационных полимеров выполнено к.х.н. Д.Г. Самсоенко. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. А.С. Низовцевым. Проведение и обработка данных сорбционных экспериментов выполнено к.х.н. К.А. Коваленко. Магнитные измерения выполнены к.х.н. А.Н. Лавровым. Анализ и обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 10 статьях, из них 6 статьи в российских рецензируемых журналах, и 4 в рецензируемых международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и тезисах 6 докладов на зарубежных и российских конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Применение современных аналитических и физико-химических методов, обеспечивающих достаточную чувствительность, точность и надежность в части характеристики состава, строения и свойств полученных соединений, внутренняя согласованность различных экспериментальных данных, их соответствие актуальным теоретическим представлениям, а также имеющимся из научной литературы примерам, свидетельствует о высокой достоверности результатов.

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» и 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 82 рисунки и 10 таблиц. Работа состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), результатов и выводов и списка литературы (98 ссылок).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором описаны методики синтеза, структуры и функциональные свойства МОКП на основе тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновой и 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислот и их производных.

Во второй главе описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений, данные об их характеристике методами рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного, термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии. Описаны методики проведения исследований магнитных, люминесцентных и сорбционных свойств.

В третьей главе обсуждаются кристаллические структуры полученных в работе соединений и их функциональные свойства.

В завершении работы представлено заключение, основные результаты и выводы. Приведен список цитируемой литературы.

В таблице 1 приведен список синтезированных МОКП и методов их характеристики. Структуры используемых органических лигандов и их обозначения приведены на рис. 1.

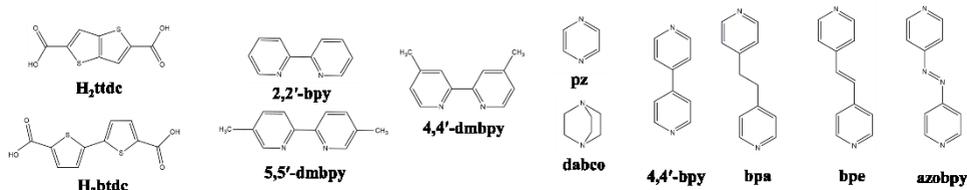


Рис. 1. Структурные формулы лигандов, используемых в синтезе МОКП.

Таблица 1. Соединения, полученные в настоящей работе

МОКП	Формула по данным PCA (при отсутствии – по данным химического анализа)	Методы характеристики
1	[Mn ₃ (btcd) ₃ (2,2'-bpy) ₂]·4DMF	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
1@2C₆H₆	[Mn ₃ (btcd) ₃ (2,2'-bpy) ₂]·2C ₆ H ₆	PCA
2	[Mn ₃ (btcd) ₃ (5,5'-dmbpy) ₂]·5DMF	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
3	[Mn(btcd)(4,4'-dmbpy)]	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
4	[Mn ₂ (btcd) ₂ (2,2'-bpy)(dmf)]·0.5DMF	PCA
5	[Mn ₂ (btcd) ₂ (5,5'-dmbpy)(dmf)]·DMF	PCA
6	[Co ₃ (btcd) ₃ (2,2'-bpy) ₂]·4DMF	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
7	[Co ₃ (btcd) ₃ (pz)(dmf) ₂]·4DMF·1.5H ₂ O	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
8	[Co ₃ (btcd) ₃ (dmf) ₄]·2DMF·2H ₂ O	PCA
9	[Co ₃ (btcd) ₃ (5,5'-dmbpy) ₂]·5DMF	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
10	[Ni(btcd)(4,4'-bpy)(H ₂ O) ₂]	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
11	[Ni(azobpy)(H ₂ O) ₄](btcd)	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
12	[Zn(ttcd)(2,2'-bpy)]·DMA·4H ₂ O	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
13-Zn	[Zn ₂ (ttcd) ₂ (dabco)]·4.2DMA·1.6H ₂ O	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
13-Cu	[Cu ₂ (ttcd) ₂ (dabco)]·2.2DMA·3.5H ₂ O	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
13-ZnCu	[ZnCu(ttcd) ₂ (dabco)]·3DMA·3H ₂ O	PCA, РФА, ЭДС
14	[Zn ₂ (ttcd) ₂ (4,4'-bpy)]·3DMA	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
15	[Cd ₃ (btcd) ₃ (bpa)(dmf) ₂]	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
16	[Cd ₃ (btcd) ₃ (dabco)(dmf) ₂]·3DMF·H ₂ O	PCA
17	[Cd ₂ (btcd) ₂]	PCA
18	[Cd ₃ (btcd) ₃ (dmf) ₄]·5DMF	PCA
19	[Cd(btcd)(dmf) ₂]·DMF	PCA
20	[Cd ₇ (btcd) ₇ (bpa) ₂ (dmf) ₂ (H ₂ O) ₂]·15DMF·2H ₂ O	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
21	[Cd ₇ (btcd) ₇ (bpe) ₂ (dmf) ₂]·15DMF·3H ₂ O	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
22	[Pb ₂ (btcd) ₂]	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
23	[Pb ₃ (ttcd) ₃ (dma) ₂]	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
24	[Pb(ttcd)(dma)]	PCA

Координационные полимеры на основе Mn^{2+}

При нагревании смеси перхлората марганца(II), H_2btdc и $2,2'$ -bpy в ДМФА при $120\text{ }^\circ\text{C}$ образуются бесцветные кристаллы соединения $[Mn_3(btcd)_3(2,2'$ -bpy) $_2]\cdot 4DMF$ (**1**). МОКП основан на линейном трехъядерном вторичном строительном блоке (ВСБ) $\{Mn_3(RCOO)_6\}$, каждый из которых связан с шестью соседними точно такими же ВСБ, что приводит к образованию трехмерного МОКП (рис. 2). Соединение имеет четырехугольные каналы размером $5\times 4\text{ \AA}$, заполненные гостевыми молекулами ДМФА. Доступный для гостей объем пустот в соединении **1** составляет 34%.

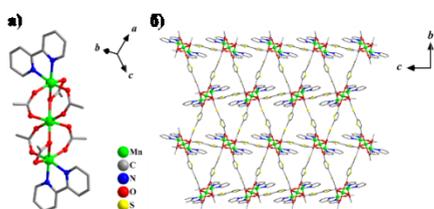


Рис. 2. Структура МОКП **1**: строение ВСБ (а) и фрагмент каркаса (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны.

При нагревании смеси перхлората марганца(II), H_2btcd и $5,5'$ -dmbpy в ДМФА при $130\text{ }^\circ\text{C}$ образуются бесцветные пластинчатые кристаллы $[Mn_3(btcd)_3(5,5'$ -dmbpy) $_2]\cdot 5DMF$. Соединение **2** содержит трехъядерные ВСБ аналогичные таковым в соединении **1** (рис. 3). Каждый ВСБ в МОКП **2** связан с четырьмя соседними с помощью двух двойных и двух одинарных мостиковых лигандов $btcd^{2-}$, что приводит к образованию двумерной структуры.

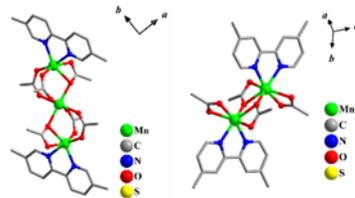


Рис. 3. Строение ВСБ в соединениях **2** (слева) и **3** (справа).

Нагреванием смеси перхлората марганца(II), H_2btcd и $4,4'$ -dmbpy в ДМФА при $120\text{ }^\circ\text{C}$ получены бесцветные кристаллы соединения $[Mn(btcd)(4,4'$ -dmbpy)] (**3**). Соединение **3** основано на биядерном ВСБ $\{Mn_2(RCOO)_4\}$ (рис. 3), каждый из которых соединен мостиковыми анионами $btcd^{2-}$ с четырьмя соседними, что приводит к образованию слоев, которые образуют кристаллическую плотно упакованную структуру.

Соединения $[Mn_2(btcd)_2(2,2'$ -bpy)(dmf)] $\cdot 0.5DMF$ (**4**) и $[Mn_2(btcd)_2(5,5'$ -dmbpy)(dmf)] $\cdot DMF$ (**5**) получены в качестве побочных продуктов в синтезах **1** и **2**, соответственно, при понижении температуры на $10\text{ }^\circ\text{C}$ и соотношении реагентов $[Mn^{2+}]:[btcd^{2-}]:[N\text{-донорный лиганд}] = 2:2:1$.

Координационные полимеры на основе Co^{2+}

При нагревании смеси нитрата кобальта(II), H_2btcd и $2,2'$ -bpy в ДМФА при $110\text{ }^\circ\text{C}$ образуются фиолетовые кристаллы соединения $[Co_3(btcd)_3(2,2'$ -bpy) $_2]\cdot 4DMF$ (**6**) со структурой, похожей на **1**.

При нагревании смеси перхлората кобальта(II), H_2btdc и pz в ДМФА при $105\text{ }^\circ\text{C}$ образуются красные кристаллы соединения $[Co_3(btdc)_3(pz)(dmf)_2] \cdot 4DMF \cdot 1.5H_2O$ (**7**). В отличие от соединения **6**, шестисвязанные фрагменты $\{Co_3(RCOO)_6\}$ в каркасе соединения **7** соединяются между собой не только анионами $btdc^{2-}$, но и молекулами пиразина (рис. 4).

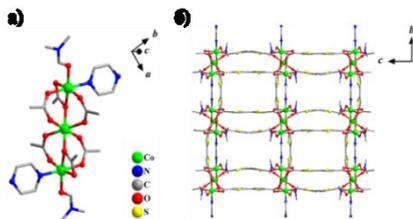


Рис. 4. Строение ВСБ в **7** (а) и проекция вдоль кристаллографической оси *a* (б).

Соединение $[Co_3(btdc)_3(dmf)_4] \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$ (**8**) получено в виде фиолетовых кристаллов нагреванием смеси нитрата кобальта(II) и H_2btdc в ДМФА при $110\text{ }^\circ\text{C}$. Структура ВСБ аналогична таковой в **6**, с той разницей, что пара сольватных молекул dmf занимает место хелатных лигандов $2,2'$ - bpy .

Красные пластинчатые кристаллы соединения $[Co_3(btdc)_3(5,5'$ - $dmbpy)_2] \cdot 5DMF$ (**9**) получены при нагревании перхлората кобальта(II), H_2btdc и $5,5'$ - $dmbpy$ в ДМФА при $130\text{ }^\circ\text{C}$. МОКП **9** изоструктурен соединению **2**.

Координационные полимеры на основе Ni^{2+}

В результате нагревания нитрата никеля(II), H_2btdc и $4,4'$ - bpy в смеси растворителей ДМФА – вода (1:1) при $110\text{ }^\circ\text{C}$ были получены зеленые кристаллы соединения $[Ni(btdc)(4,4'$ - $bpy)(H_2O)_2]$ (**10**). Каждый катион никеля(II) соединен с другими катионами с помощью двух мостиковых молекул $4,4'$ - bpy и двух мостиковых анионов $btdc^{2-}$, образуя двумерные квадратные сетки (рис. 5), которые расположены в трех разных ориентациях, параллельных кристаллографической оси *c*, что приводит к их взаимному переплетению с образованием поликатенирующего каркаса.

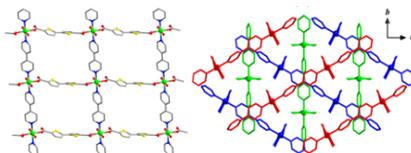


Рис. 5. Строение слоя в МОКП **10** (слева) и схема взаимного переплетения сеток (справа).

В схожих условиях с использованием $azobpy$ вместо $4,4'$ - bpy образуются кристаллы ионного соединения $[Ni(azobpy)(H_2O)_4](btdc)$ (**11**), в котором катионные комплексы $[Ni(azobpy)(H_2O)_4]^{2+}$ чередуются с анионами $btdc^{2-}$.

Координационные полимеры на основе Zn^{2+}

Бесцветные кристаллы соединения $[Zn(ttdc)(2,2'$ - $bpy)] \cdot DMA \cdot 4H_2O$ (**12**) получены нагреванием эквимольной смеси нитрата цинка(II), H_2ttdc

и 2,2'-bpy в N,N-диметилацетамиде при 120 °С. В соединении **12** ионы Zn(II) через лиганды ttdc^{2-} соединяются в зигзагообразные цепочки $\{\text{Zn}(\text{ttdc})(2,2'\text{-bpy})\}$, которые «сшиваются» в трехмерную супрамолекулярную структуру за счет близких π - π контактов между лигандами bpy соседних цепочек (среднее расстояние 3.55 Å).

Координационный полимер $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(\text{dabco})] \cdot 4.2\text{DMA} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ (**13-Zn**) получен нагреванием нитрата цинка(II), H_2ttdc и dabco в ДМАА при 110 °С в течение 48 часов. МОКП **13-Zn** основан на биядерных ВСБ (рис. 6) типа «китайский фонарик» $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_4\}$, которые соединены анионами ttdc^{2-} в квадратные слои, которые соединяются с помощью молекул dabco, образуя трехмерный каркас с примитивной кубической топологией и системой каналов двух типов. Каналы вдоль кристаллографической оси c имеют размер 9×9 Å, а в поперечном направлении – 3×6 Å (рис. 6). Доступный объем пор составляет 66%.

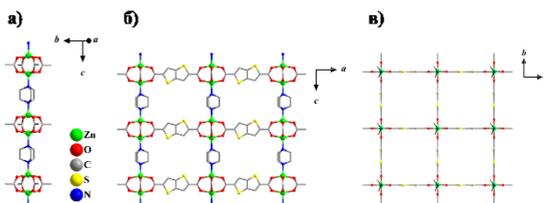


Рис. 6. Кристаллическая структура МОКП **13-Zn**: строение ВСБ (а), проекция вдоль кристаллографических осей b (б) и c (в).

Соединение $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{DMA}$ (**14**) получено в схожих условиях с использованием 4,4'-bpy. Строение ВСБ и топология аналогична таковым в МОКП **13**, однако в **14** каркас является дважды взаимопоросшим (рис. 7). Несмотря на это, в **14** реализуются микропористые зигзагообразные каналы размером 4×6 Å, соединенные и окнами ~ 4 Å. Свободный объем составляет 49%. Несмотря на то, что взаимопорастание неизбежно уменьшает доступный объем пор, оно также повышает общую стабильность и прочность каркаса.

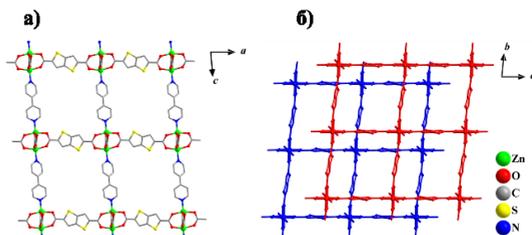


Рис. 7. Вид МОКП **14** вдоль кристаллографической оси b . (а) и взаимопорастание каркасов (б).

Замещение ионов в каркасе $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(\text{dabco})]$

Постсинтетическое замещение ионов металлов в МОКП можно рассматривать как альтернативный подход для получения новых соединений, особенно когда более распространенные методы прямого синтеза не позволяют получать кристаллические продукты достаточной химической и фазовой чистоты. Порошковая дифрактограмма мелкокристаллического

образца **13-Cu**, полученного при нагревании в ДМАА, однозначно указывает, что он имеет ту же структуру, что и **13-Zn** (рис. 8). Несмотря на многочисленные попытки, не удалось получить кристаллы соединения **13-Cu**, пригодные для монокристалльного РСА, сольвотермическим методом, в то время как соединение **13-Zn** легко образует достаточно крупные кристаллы в этих условиях. Для проведения замещения катионов металла навеску кристаллов **13-Zn** погрузили в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в ДМАА. В течение месяца цвет кристаллов постепенно становился голубым, в то время как их морфология и размер оставались неизменными на протяжении всего процесса ионного обмена (рис. 9). На основании анализа содержания металлов в кристаллическом продукте, а также по данным РСА ему был приписан состав $[\text{ZnCu}(\text{ttdc})_2(\text{dabco})]$ (**13-ZnCu**). Данные порошковой дифракции образца **13-ZnCu** аналогичны таковым для свеже синтезированных МОКП **13-Zn** и **13-Cu**, что подтверждает сохранение кристаллической структуры в процессе обмена металлов (рис. 8).

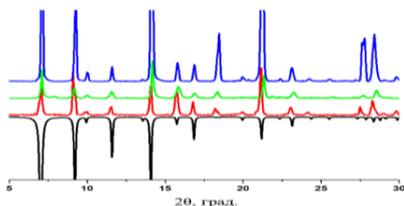


Рис. 8. Экспериментальные порошковые дифрактограммы для соединения **13-Zn** (синий), **13-Cu** (зеленый) и **13-ZnCu** (красный), в сравнении с теоретической порошковой дифрактограммой **13-Zn** (черный).

Замещение ионов металлов в каркасе $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(\text{dabco})]$, по всей видимости, обусловлено более высокой термодинамической стабильностью соединения **13-Cu** по сравнению с **13-Zn**. Известно, что комплексы $\text{Cu}(\text{II})$ характеризуются в целом более высокими константами устойчивости, по сравнению с комплексами $\text{Zn}(\text{II})$. Подобно классическим молекулярным комплексам, координационные полимеры на основе $\text{Cu}(\text{II})$ также обладают более высокой гидролитической и структурной стабильностью, чем аналогичные МОКП на основе ионов $\text{Zn}(\text{II})$. Природа такой стабилизации может быть объяснена выигрышем в энергии стабилизации полем лиганда для иона Cu^{2+} (d^9) за счет эффекта Яна-Теллера, по сравнению с ионом Zn^{2+} (d^{10}), где энергия стабилизации полем лиганда отсутствует.

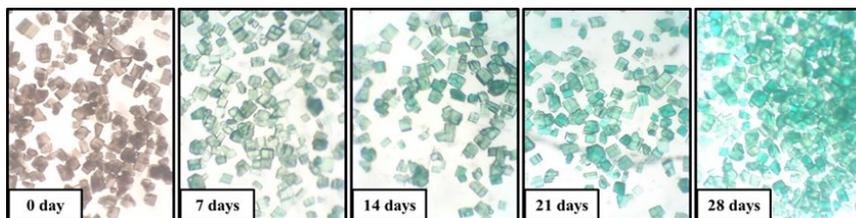


Рис. 9. Фотографии кристаллов **13-Zn**, выдержанных в растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в ДМАА при 60 °С.

Координационные полимеры на основе Cd^{2+}

При нагревании смеси нитрата кадмия(II), H_2btdc и bpa в смеси ДМФА и 1,2-пропандиола при 130°C образуются кристаллы $[\text{Cd}_3(\text{btdc})_3(\text{bpa})(\text{dmf})_2]$ (**15**). В основе МОКП находятся трехъядерные ВСБ $\{\text{Cd}_3(\text{RCOO})_6\}$, которые через мостиковые лиганды bpa и btdc^{2-} связаны в трехмерный каркас. Отметим, что синтез **15** без 1,2-пропандиола приводит к образованию аморфной фазы.

Нагревание нитрата кадмия(II), H_2btdc и dabco в ДМФА при 110°C приводит к образованию $[\text{Cd}_3(\text{btdc})_3(\text{dabco})(\text{dmf})_2] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**). Трехъядерный блок данного МОКП близок по строению к ВСБ в структуре соединения **7**.

Нагревание эквимольярной смеси нитрата кадмия и H_2btdc в ДМФА при 130°C приводит к образованию бесцветных игольчатых кристаллов $[\text{Cd}_2(\text{btdc})_2]$ (**17**). Катион Cd^{2+} и карбоксильные группы образуют слои, параллельные кристаллографической плоскости bc (рис 10), которые соединяются мостиковыми лигандами btdc^{2-} в

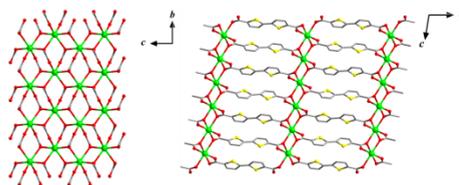


Рис. 10. Структура МОКП **17**: проекции вдоль кристаллографических осей a (слева) и b (справа).

плотно упакованный металл-органический каркас.

В результате нагревания эквимольярной смеси нитрата кадмия и H_2btdc в ДМФА при 80°C образуются бесцветные кристаллы соединения $[\text{Cd}_3(\text{btdc})_3(\text{dmf})_4] \cdot 5\text{DMF}$ (**18**), в кристаллической структуре которого три иона кадмия(II) образуют трехъядерный ВСБ, соединение которых через мостики btdc^{2-} приводит к формированию координационных слоев с квадратной топологией.

При нагревании эквимольярной смеси нитрата кадмия и H_2btdc в ДМФА при 60°C образуются бесцветные кристаллы соединения $[\text{Cd}(\text{btdc})(\text{dmf})_2] \cdot \text{DMF}$ (**19**). Координационное окружение иона Cd^{2+} состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп и двух атомов кислорода двух молекул ДМФА. Посредством мостиковых лигандов btdc^{2-} эти ионы Cd^{2+} соединяются в зигзагообразные полимерные цепочки $\{\text{Cd}(\text{btdc})(\text{dmf})_2\}$.

На примере соединений **17** – **19** можно выявить корреляцию между температурой синтеза и структурой МОКП. С повышением температуры увеличивается размерность и плотность структуры, а также уменьшается количество растворителя. Так, в соединении **19** отношение координированных молекул ДМФА к катионам Cd^{2+} составляет 2:1, в соединении **18** – 4:3, а в соединении **17** молекулы растворителя вовсе отсутствуют. Вероятная причина может быть связана с термодинамикой процесса кристаллиза-

ции МОКП, которая неизбежно приводит к уменьшению энтропии, в том числе, за счет вхождения молекул растворителя в состав каркаса. Чем выше температура, тем менее выгодно включение ДМФА в состав продукта, что хорошо видно по соотношениям ДМФА:Сd, приведенным выше. В свою очередь, отсутствие координированных молекул растворителя приводит к увеличению связанности ВСБ, повышению размерности топологии МОКП и плотности структуры. Предельным случаем такого процесса является высокоупорядоченная структура соединения **17**, в которой нет молекул растворителя, и рассчитанная плотность которой на треть больше, чем плотность соединений **18** и **19**.

Кристаллы соединений $[Cd_7(btdc)_7(bpa)_2(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15DMF \cdot 2H_2O$ (**20**) и $[Cd_7(btdc)_7(bpe)_2(dmf)_2] \cdot 15DMF \cdot 3H_2O$ (**21**) были получены нагреванием смеси $Cd(NO_3)_2$, H_2btdc и N-донорного мостикового лиганда (bpa или bpe, соответственно) в растворе ДМФА. В структуре обоих соединений можно выделить цепочечный семиядерный строительный блок $\{Cd_7\}$ схожего строения (рис. 11). В соединении **20** на концах этих цепочек имеются апикальные аквалиганды, в то время, как в **21** таких лигандов нет, а недостающая позиция в координационном полиэдре атома Cd насыщается за счет координации к атому кислорода карбоксильной группы соседней цепочки. Таким образом, в структуре **21** дискретные фрагменты $\{Cd_7\}$ сцепляются друг с другом с образованием непрерывных одномерных координационных мотивов, тянущихся вдоль кристаллографической оси *c*. Дискретные (в **20**) или непрерывные (в **21**) блоки связываются мостиковыми лигандами в двух перпендикулярных направлениях с образованием слоистой или каркасной структуры, соответственно, внутри которых формируются каналы поры квадратной формы (рис. 11, справа) размером $7 \times 8 \text{ \AA}$, и доступным объемом пор $\sim 49\%$.

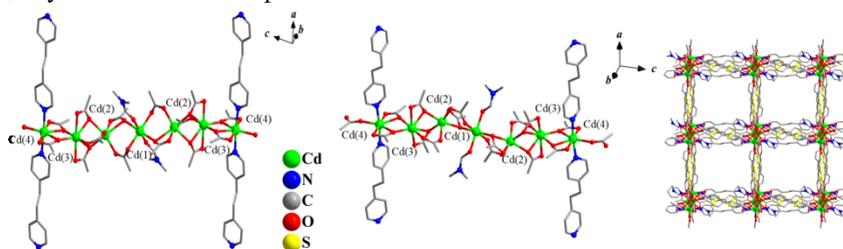


Рис. 11. Слева: дискретная цепочка $\{Cd_7\}$ в **20**. В центре: фрагмент непрерывной цепочки в **21**. Справа: вид МОКП **20** и **21** вдоль каналов.

Координационные полимеры на основе Pb^{2+}

При нагревании эквимольярной смеси нитрата свинца(II) и H_2btdc в N,N-диметилформамиде при $130 \text{ }^\circ\text{C}$ образуются бесцветные кристаллы соединения $[Pb_2(btdc)_2]$ (**22**). Структура данного МОКП весьма схожа с таковой для соединения **17**: катионы Pb^{2+} и карбоксилатные группы обра-

зуют слои $\{\text{Pb}(\text{RCOO})_2\}$, перпендикулярные направлению кристаллографической оси c . Данные слои связываются через битиофеновые фрагменты, образуя плотноупакованную каркасную ламеллярную структуру.

При нагревании эквимольной смеси нитрата свинца и H_2ttdc в N,N -диметилацетамиде при 100°C образуется соединение $[\text{Pb}_3(\text{ttdc})_3(\text{dma})_2]$ (**23**). Катионы Pb^{2+} и карбоксилатные группы лигандов ttdc^{2-} объединяются в цепочечные мотивы $\{\text{Pb}_3(\text{RCOO})_6(\text{dma})_2\}$, которые соединяются в трехмерный каркас через мостиковые лиганды ttdc^{2-} , образуя небольшие каналные поры, занятые координированными молекулами растворителя (рис. 12). Интересно, что связывание цепочек $\{\text{Pb}_3(\text{RCOO})_6(\text{dma})_2\}$ через мостиковые тиенотиофеновые фрагменты различается в разных направлениях. Вдоль диагонали элементарной ячейки (направление $[0\ 1\ 1]$) мостиковые анионы ttdc^{2-} разнесены относительно друг друга на расстояние $6.8\ \text{Å}$, а вдоль кристаллографической оси b элементарной ячейки (направление $[0\ 1\ 0]$) анионы ttdc^{2-} образуют плотные стопки за счет межмолекулярных π - π взаимодействий с межплоскостным расстоянием $3.29\ \text{Å}$.

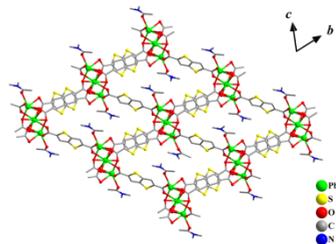


Рис. 12. Проекция МОКП **23** вдоль кристаллографической оси a .

Путем ступенчатого нагревания эквимольной смеси нитрата свинца и H_2ttdc в N,N -диметилацетамиде от 70°C до 100°C было выделено соединение $[\text{Pb}(\text{ttdc})(\text{dma})]$ (**24**) в виде бесцветных кристаллов. Согласно данным РСА катионы Pb^{2+} и карбоксилатные группы лигандов ttdc^{2-} объединяются в цепочечные мотивы $\{\text{Pb}(\text{RCOO})(\text{dma})\}$, которые соединяются друг с другом с помощью мостиковых лигандов ttdc^{2-} , образуя трехмерный каркас с одномерными порами, занятыми молекулами координированного растворителя.

Магнитные свойства МОКП

Магнитные свойства соединений **1** – **3** изучались до температуры $2\ \text{K}$. Как видно из рис. 13, кривые $\chi_p(T)$ демонстрируют практически идеальное поведение соединений, имеющих трехъядерные (**1** и **2**) и двухъядерные (**3**) ВСБ с антиферромагнитным (АФМ) взаимодействием магнитных моментов внутри этих ВСБ и пренебрежимо малым взаимодействием между ними. Эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанные для одного иона марганца, постепенно уменьшаются при охлаждении, стремясь к насыщению при постоянном значении $3.25 - 3.31\ \mu_B$ в случае соединений **1** и **2**, построенных из трехъядерных ВСБ, или стремящихся к нулю в случае координационного полимера **3**, основанного на двухъядерных ВСБ. В первом случае низкотемпературные значения $\mu_{\text{эфф}}$ отличаются от высокотемпера-

турных ($5.65 - 5.69 \mu_B$) ровно в $\sqrt{3}$ раза, что означает уменьшение магнитного отклика трехъядерного ВСБ при низких температурах в 3 раза (пропорционально $\mu_{\text{эфф}}$), то есть до значения, соответствующего одиночному иону. Это вполне ожидаемо, учитывая, что АФМ взаимодействие в линейном трехъядерном фрагменте должно фиксировать относительную ориентацию магнитных моментов в основном состоянии так, чтобы результирующий момент был равен моменту одиночного иона (см. рис.13, вставка). В свою очередь, в соединении **3** за счет синглетного основного состояния в фрагментах $\{Mn_2\}$ с АФМ обменным взаимодействием между ионами эффективный магнитный момент при низких температурах стремится к нулю.

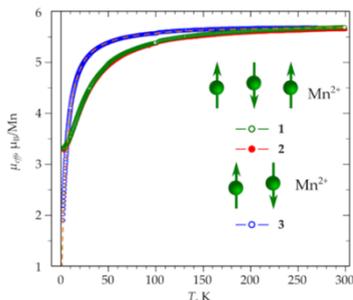


Рис. 13. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ на один ион марганца для соединений **1** – **3**.

Для соединений **6** и **7**, содержащих катионы Co^{2+} , магнитная восприимчивость постепенно увеличивалась с понижением температуры до 1.77 К (рис. 14). При $T = 300$ К оба МОКП имеют одинаковое значение $\mu_{\text{эфф}} \approx 4.93 \mu_B$, что превышает чисто спиновое значение ($3.87 \mu_B$) для изолированных ионов Co^{2+} с $S = 3/2$, что подразумевает наличие значительного орбитального вклада. За исключением области ниже 20 К, температурная зависимость $\mu_{\text{эфф}}$ для **6** и **7** постепенно снижается до $\sim 4 \mu_B$ за счет сочетания одноионных эффектов расщепления в нулевом поле (частичное тушение орбитальных моментов) и АФМ взаимодействий ионов Co^{2+} внутри фрагментов $\{Co_3\}$. При понижении температуры ниже 20 К эффективный магнитный момент соединения **7** падает заметно быстрее, чем для **6**. Заметные расхождения в магнитных свойствах, вероятно, указывают на дополнительное АФМ взаимодействие в каркасе **7** при низких температурах. Это можно связать с наличием пиразина в качестве мостикового лиганда, который обеспечивает относительно короткое расстояние между фрагментами $\{Co_3\}$ в 7.1 \AA , что приводит к появлению слабого дальнего магнитного упорядочения.

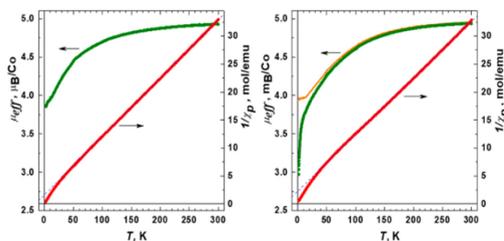


Рис. 14. Температурная зависимость $1/\chi_p$ и $\mu_{\text{эфф}}$ на один ион кобальта для соединений **6** (слева) и **7** (справа). Оранжевая кривая (справа) показывает значения $\mu_{\text{эфф}}$, полученные с учетом антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий

Магнитная восприимчивость координационного полимера **10** постепенно увеличивалась с понижением температуры до минимальной доступной температуры 1.77 К, что говорит о его парамагнитной природе. Рассчитанный $\mu_{\text{эфф}}$ составляет $3.08 \mu_B$ при 300 К, что близко к чисто спиновому значению ($2.83 \mu_B$) для изолированного высокоспинового иона Ni^{2+} с $S = 1$. Избыток величины обусловлен вкладом орбитального момента в магнитный момент иона никеля(II). Механизмы обменного взаимодействия в соединении **10** не очевидны. Внутри слоя парамагнитные центры разделены длинными органическими лигандами btdc^{2-} и $4,4'$ - bpy на расстояния 14.9 и 11.3 Å соответственно, что делает невозможным обменное взаимодействие между ионами Ni^{2+} в рамках одного слоя. Однако, поскольку координационный полимер **10** является взаимопроросшим, расстояние между ионами Ni^{2+} , относящимися к разным слоям, сокращается до 6.9 Å, что, по-видимому, открывает возможность для слабого антиферромагнитного взаимодействия в соединении.

Адсорбционные свойства МОКП

Для изучения адсорбционных свойств потенциально пористые МОКП были активированы путем замены гостевых молекул высококипящего растворителя на низкокипящий, с последующим вакуумированием.

Соединения **1** и **6**, имеющие одинаковую структуру, обладают схожими адсорбционными характеристиками (объем пор, удельная площадь поверхности, размер пор). График изотермы адсорбции азота при 77 К для МОКП **1** представлен на рис. 15. Измеренный объем пор соединения **1** составляет $0.288 \text{ см}^3/\text{г}$ (при $P/P_0 = 0.95$) соответствует ожидаемому значению (0.308 мл/г), что подтверждает структурную целостность каркаса **1**, а также полноту его активации. Расчетная площадь поверхности составляет $707 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для МОКП **1** были изучены изотермы адсорбции и десорбции для различных газов (CO_2 , CO , N_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6) при $T = 273$ и 298 К (рис. 16). Соединение демонстрирует высокие коэффициенты селективности для бинарной эквимольной газовой смеси CO_2/N_2 (19.1) при 298 К и 1 бар (расчет по теории идеального адсорбированного раствора, IAST), а также для смесей CO_2/CO и CO_2/CH_4 (17.0 и 3.6, соответственно). Для эквимольных смесей углеводородов $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$ и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$ при 298 К были так-же получены высокие коэффициенты селективности адсорбции 24.6, 17.7 и 19.1 соответственно. По сочетанию селективности

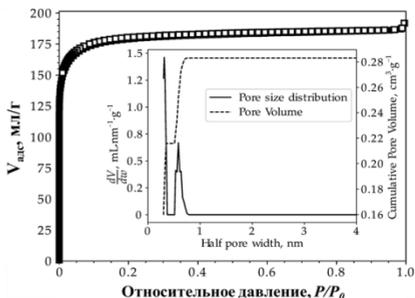


Рис. 15. Изотерма адсорбции азота соединением **1** при 77 К и распределение пор по размерам, рассчитанное по DFT (вставка).

адсорбции C_2H_6/CH_4 и емкости адсорбции C_2H_6 (49.5 мл/г) соединение **1** может конкурировать с лучшими опубликованными МОКП на момент выполнения работы. Более того, селективность C_2H_6/CH_4 повышается (до 27.2) по мере того, как содержание этана в смеси приближается к типичному содержанию этана в природном газе (5–10%).

Также для соединения **1** была изучена адсорбция паров бензола (C_6H_6) и циклогексана (C_6H_{12}) при 298 К. Из изотерм адсорбции (рис. 17) видно, что в области высоких давлений паров наблюдается типичное предпочтение адсорбции бензола по сравнению с циклогексаном. При низких давлениях циклогексан адсорбируется соединением **1** лучше, чем бензол, что подтверждается соотношением соответствующих констант Генри ($K_{C_6H_{12}}/K_{C_6H_6} = 6.33$). Это достаточно редкое явление, которое ранее описывалось лишь в нескольких работах. Был выполнен РСА аддукта **1** $2C_6H_6$, насыщенного бензолом (рис. 18), который выявил, что на формульную единицу каркаса **1** приходится две молекулы бензола, разупорядоченные по трем позициям. Детальный анализ структуры аддукта показывает многочисленные ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, которые, среди прочих причин, могут объяснять предпочтительную адсорбцию бензола по сравнению с циклогексаном при высокой степени заполнения пор.

Координационные каркасы **13-Zn** и **13-Cu** демонстрируют различную устойчивость при активации. Так, **13-Cu** сохраняет свою структуру после полного удаления гостевых молекул растворителя, в

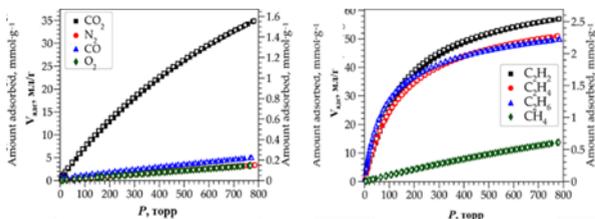


Рис. 16. Изотермы адсорбции малых газов (слева) и углеводородов (справа) для МОКП **1** при 298 К.

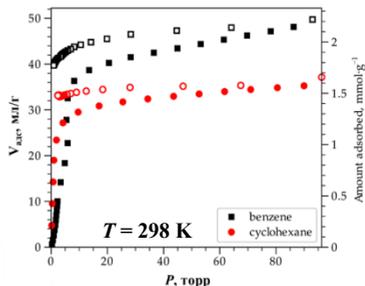


Рис. 17. Изотермы адсорбции и десорбции паров C_6H_6 (черный) и C_6H_{12} (красный).

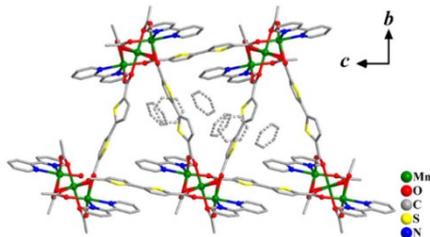


Рис. 18. Фрагмент кристаллической структуры **1** $2C_6H_6$. Разупорядоченные гостевые молекулы бензола показаны пунктиром.

то время как активация образца **13-Zn** приводит к его необратимой аморфизации.

Высокий объем пор **13-Cu** (0.790 см³/г) соответствует ожидаемому значению (0.856 мл/г), что подтверждает структурную целостность образца и полноту его активации. Расчетная площадь поверхности составляет 1868 м²/г (модель Ленгмюра). Для этого соединения были измерены изотермы адсорбции легких углеводородов (рис. 19).

Адсорбция CH₄ при $P = 1$ бар ожидаемо низкая, что согласуется с малым размером молекулы, по сравнению с диаметром пор (9 Å), в то время как адсорбция C₂-углеводородов оказалась значительно выше. Интересно, что значения поглощения при $T = 273$ К заметно различаются: 154.8 см³/г для C₂H₆, 117.1 см³/г для C₂H₄ и 139.8 см³/г для C₂H₂, что указывает на возможное разделение соответствующих смесей с тенденцией к предпочтительной адсорбции этана, что является весьма редким явлением.

Активированный каркас **14** обладает объемом пор равным 0.37 см³/г, что совпадает с ожидаемой пористостью (0.36 см³/г). Удельная поверхность (модель БЭТ) составляет 952 м²/г. Для этого соединения были изучены изотермы адсорбции различных газов при $T = 273$ и 298 К, что позволило рассчитать значения изостерических теплот адсорбции (Q_{st}) и коэффициентов селективности. Наиболее интересные результаты для смесей C₂H₆/CH₄ (селективность 14.8) и CO₂/N₂ (селективность 27.2) конкурируют с лучшими литературными значениями для МОКП. При этом каркас **14** обладает низким значением теплоты адсорбции $Q_{st}(\text{CO}_2) = 31.4$ кДж/моль, что согласуется с отсутствием сильных адсорбционных центров в этой структуре и предполагает низкие энергозатраты на регенерацию сорбента в циклическом адсорбционном разделении смесей CO₂/N₂.

Чтобы исследовать природу взаимодействия «хозяин-гость», были проведены квантовохимические исследования (DFT) адсорбции молекул CO₂ и C₂H₆, адсорбированных внутри пор каркаса [Zn₂(ttdc)₂(4,4'-bpy)]. Наиболее предпочтительные центры адсорбции CO₂ расположены вблизи полярных карбоксилатных групп, однако тиенотиофеновые фрагменты обеспечивают несколько менее эффективные, но более многочисленные вторичные сайты адсорбции. В случае молекул C₂H₆ основным центром связывания выступают тиенотиофеновые фрагменты. Введение серосодержащих лигандов в МОКП позволяет формировать множественные C—O···S (в случае CO₂) или C—H···S (в случае C₂H₆) стабилизирующие контакты, которые приводят к увеличению адсорбционной ёмкости и селективности, наблюдаемой экспериментально.

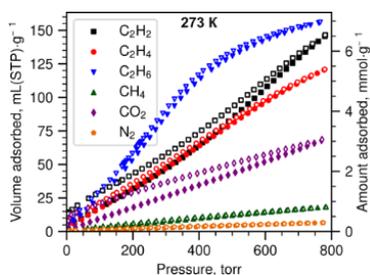


Рис. 19. Изотермы адсорбции различных газов на **13-Cu**.

Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства исследованы для координационных полимеров на основе ионов тяжелых металлов Cd^{2+} (d^{10}) Pb^{2+} ($d^{10}s^2$), обладающих заполненными электронными оболочками. В таких соединениях люминесцентные свойства должны быть обусловлены только внутрилигандными $\pi^* \rightarrow \pi$ переходами. Спектры твердофазной фотолюминесценции **22** и **23** были записаны и соотнесены с таковыми для исходных дикарбоновых кислот H_2btcdc , H_2ttcdc , а также их натриевых солей (рис. 20). Спектр возбуждения соединения **22** содержит широкий пик с максимумом при 365 нм. В спектре эмиссии ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) наблюдается низкоинтенсивный пик при $\lambda = 440$ нм. Гипсохромный (синий) сдвиг и понижение интенсивности люминесценции могут быть вызваны наличием дальних взаимодействий между π -системами тиофеновых групп в высокоупорядоченной ламеллярной структуре **22**. В спектре возбуждения соединения **23** имеется пик $\lambda \approx 450$ нм. В спектре эмиссии ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм) имеются два хорошо различимых пика, при $\lambda_1 \approx 560$ нм и $\lambda_2 \approx 680$ нм, которые характеризуют принципиально разную природу мостиковых лигандов ttcdc^{2-} в данном МОКП. Первый сигнал в зеленой области хорошо соответствует положению такового для иона ttcdc^{2-} в соли Na_2ttcdc и, вероятно, относится к люминесценции мостиковых лигандов, связывающих цепочечные мотивы $\{\text{Pb}_3(\text{RCOO})_6(\text{dma})_2\}$ в направлении $[0\ 1\ 1]$. Пик в красной области, по всей видимости, соответствует люминесценции мостиковых фрагментов ttcdc^{2-} , которые связывают цепочки $\{\text{Pb}_3(\text{RCOO})_6(\text{dma})_2\}$ вдоль кристаллографической оси b . Именно в этом направлении фрагменты ttcdc^{2-} образуют плотную параллельную упаковку за счет непрерывного π - π стекинг-взаимодействия вдоль кристаллографической оси a . Такое широкое перекрытие электронных орбиталей влияет на электронную структуру ароматической системы тиенотиофенового фрагмента, что приводит к существенному изменению энергии $\pi^* \rightarrow \pi$ перехода для этого типа лигандов и появлению новой полосы люминесценции при 680 нм.

Для координационных полимеров **20** и **21**, обладающих открытой пористой структурой, было проведено исследование влияния различных гостевых молекул на люминесцентные свойства. В качестве субстратов были выбраны простые ароматические молекулы с электронобогатой (тиофен), электрононейтральной (бензол) и электронодефицитной (пиридин) π -

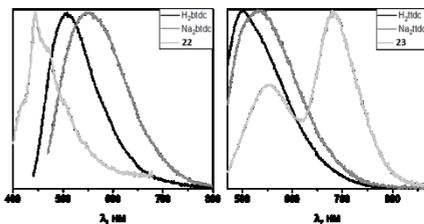


Рис. 20. Слева: спектры эмиссии H_2btcdc ($\lambda_{\text{возб}} = 420$ нм), Na_2btcdc ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм) и **22** ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Справа: спектры эмиссии для H_2ttcdc ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм), Na_2ttcdc ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм) и **23** ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм).

системами, которые способны влиять на электронную структуру мостиковых лигандов btdc^{2-} и приводить к изменениям характеристик люминесценции МОКП. В спектре фотолюминесценции соединения **20** ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) наблюдается пик с максимумом $\lambda = 430$ нм, соответствующий аниону btdc^{2-} . Для соединения **21** ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) наблюдается два максимума: $\lambda = 430$ нм, также соответствующий аниону btdc^{2-} , и $\lambda = 410$ нм, по видимости, соответствующий лиганду бре, обладающему сопряженной ароматической системой (рис. 21).

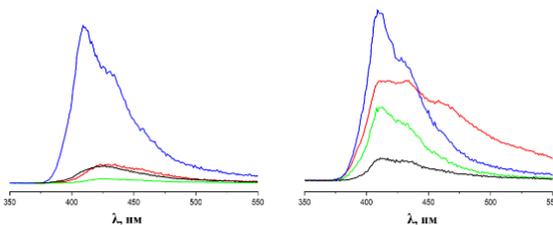


Рис. 21. Спектры фотоэмиссии МОКП и соединений включенных на их основе (**20** – слева, **21** – справа). Черный: образец МОКП, зеленый: с тиофеном, красный: с бензолом, синий: с пиридином.

В спектрах эмиссии ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) образцов **20-Т** и **20-В**, полученных выдерживанием кристаллов **20** в тиофене и бензоле, соответственно, наблюдается сохранение полосы при $\lambda_{\text{возб}} = 430$ нм, причем для образца **20-В** интенсивность сигнала практически совпадает с таковой для исходного каркаса, а для **20-Т** – падает в ~ 4 раза. В спектре **20-Р** ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм), содержащем пиридин, наблюдается резкое (в ~ 10 раз!) увеличение интенсивности сигналов и появление новой полосы $\lambda = 410$ нм и плеча $\lambda = 430$ нм (рис. 21). Коротковолновая полоса предположительно связана с изменениями в составе и структуре соединения **20** в присутствии пиридина. Повышение интенсивности люминесценции сопровождается увеличением квантового выхода **20-Р** ($\phi = 9.5\%$) почти в 5 раз в сравнении с исходным МОКП **20** ($\phi = 2.0\%$). Спектры эмиссии аддуктов соединения **21**, выдержанных в тиофене (**21-Т**), бензоле (**21-В**) и пиридине (**21-Р**), ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) схожи с таковым для исходного МОКП. Для аддуктов также наблюдается полоса с максимумом на 410 нм и пик/плечо на 430 нм. При этом интенсивность фотолюминесценции увеличивается в ряду $\mathbf{21} < \mathbf{21-Т} < \mathbf{21-В} \leq \mathbf{21-Р}$ примерно в 7.5 раз.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновой и 2,2'-бифтиофен-5,5'-дикарбоновой кислот. Кристаллические структуры 26 соединений установлены методом монокристалльного РСА. Исследован широкий спектр функциональных свойств: магнитные свойства координационных полимеров на основе магнитно-активных ионов, адсорбционные свойства для

перманентно пористых соединений и фотолюминесцентные свойства МОКП на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} .

2. Синтезированные координационные полимеры демонстрируют многообразие структур. Вторичными строительными блоками в большей части полученных МОКП являются распространенные в химии координационных полимеров биядерные $\{M_2(RCOO)_4\}$ и трехъядерные $\{M_3(RCOO)_6\}$ карбоксилатные комплексы. Введение вспомогательных N-донорных лигандов оказывает влияние на состав ВСБ, строение и размерность координационных полимеров.

3. Магнитная восприимчивость исследуемых МОКП на основе ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} возрастает с понижением температуры. Для соединений со строительными блоками $\{Mn_2(btdc)_2\}$, $\{Mn_3(btdc)_3\}$ и $\{Co_3(btdc)_3\}$ в области низких температур обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами металлов внутри строительных блоков. Использование короткого мостикового лиганда (пиразина) в $[Co_3(btdc)_3(pz)(dmf)_2]$ приводит к появлению антиферромагнитных взаимодействий между строительными блоками.

4. Исследования адсорбционных свойств МОКП $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$ выявили высокую селективность адсорбции для бинарных газовых смесей CO_2/N_2 , CO_2/CO и C_2H_6/CH_4 . Для области низких давлений обнаружена предпочтительная адсорбция паров циклогексана по сравнению с бензолом. Данные рентгеноструктурного анализа позволили визуализировать положение адсорбированных молекул бензола и выявить природу взаимодействий с металл-органическим каркасом.

5. Металл-органический каркас $[Cu_2(ttdc)_2(dabco)]$ обладает значительным объемом пор (0.79 мл/г), площадью поверхности (1870 м²/г) и демонстрирует высокую адсорбционную емкость по отношению к C_2 -углеводородам. Замещение катионов Zn^{2+} в соединении $[Zn_2(ttdc)_2(dabco)]$ на ионы Cu^{2+} проходит в режиме «кристалл-кристалл» и приводит к изоструктурному смешанно-металлическому МОКП $[ZnCu(ttdc)_2(dabco)]$.

6. Дважды взаимопроросший каркас $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]$ демонстрирует селективную адсорбцию этана по отношению к метану и углекислого газа по отношению к азоту, приближаясь к лучшим известным значениям факторов селективности. Квантово-химические расчеты подтвердили ключевую роль тиенотиофенового фрагмента в адсорбции C_2H_6 и CO_2 за счет межмолекулярных контактов $C-H \cdots S$ и $C-O \cdots S$, соответственно.

7. Показано, что фотолюминесцентные свойства координационных полимеров на основе Pb^{2+} и Cd^{2+} обусловлены внутрiligандными $\pi^*-\pi$ переходами. Для каркасов на основе фрагментов $\{Cd_7\}$ продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на пиридин (усиление интенсивности фотолюминесценции) с увеличением квантового выхода.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Самсонов В.А., Рядун А.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Структура и люминесцентные свойства координационных полимеров, содержащих свинец(II) и тиофеновые лиганды // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 11. С. 1895-1905.
2. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Лавров А.Н., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Координационные полимеры Ni(II) с тиофеновыми лигандами: синтез, строение и магнитные свойства // Координационная химия. 2021. Т. 47. № 10. С. 598-603.
3. Dubsikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Lavrov A.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. 3D Metal–Organic Frameworks Based on Co(II) and Bithiophendicarboxylate: Synthesis, Crystal Structures, Gas Adsorption, and Magnetic Properties // *Molecules*. 2021. V. 26. № 5. 1269.
4. Dubsikh V.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Enhanced Adsorption Selectivity of Carbon Dioxide and Ethane on Porous Metal–Organic Framework Functionalized by a Sulfur-Rich Heterocycle // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 23. 4281.
5. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Синтез и строение координационных полимеров на основе мостикового лиганда с тиентоифеновым остовом // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 2. С. 163-170.
6. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Дороватовский П.В., Лазаренко В.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Разнообразие координационных полимеров на основе кадмия(II) и битиофендикарбоновой кислоты // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 11. 101883.
7. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Синтез и строение двумерного координационного полимера на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 11. С. 2649-2654.
8. Dubsikh V.A., Kolosov A.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Lavrov A.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. A Series of Metal–Organic Frameworks with 2,2'-Bipyridyl Derivatives: Synthesis vs. Structure Relationships, Adsorption, and Magnetic Studies // *Molecules*. 2023. V. 28. № 5. 2139.
9. Dubsikh V.A., Lysova A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Metal-organic frameworks with a sulfur-rich heterocycle: synthesis, gas adsorption properties, and metal exchange // *Dalton Transactions*. 2024. V. 53. № 40. P. 16654-16660.
10. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н. Кадмий(II)-органические координационные полимеры с полядерным блоком: контроль размерности и люминесцентный отклик на пиридин // Координационная химия. 2024. Т. 50. № 9. С. 566-576.
11. Дубских В.А. «Металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатных мостиковых лигандов с тиофеновыми гетероцик-

лами» // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 10 – 27 ноября 2020 г. – Москва, 2020. С. 638.

12. Дубских В.А. «Синтез, строение и функциональные свойства металл-органических координационных полимеров» // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 12 – 23 апреля 2021 г. – Москва, 2021. С. 456.

13. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Синтез и изучение сорбционных и магнитных свойств металл-органических координационных полимеров на основе переходных металлов» // «V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». 03 – 08 октября 2021 г. – Туапсе, Ольгинка, 2021. С. 170.

14. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Синтез, структура и функциональные свойства координационных полимеров на основе тиофенсодержащих мостиковых лигандов» // «XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии». 5 – 8 апреля 2022 г. – Москва, 2022. С. 30.

15. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Металл-органический каркас на основе тиофенсодержащего лиганда: синтез, структура и сорбционные свойства» // «VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022». 27 – 30 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 56.

16. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Серия металл-органических координационных полимеров с повышенными сорбционными характеристиками» // «XXXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии». 7 – 12 октября 2024 г. – Сочи, пгт Сириус, 2024. С. 112.

Благодарности

Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров и всех соавторов за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность к.х.н. Лысовой Анне Александровне за ежедневные наставления и советы и научному руководителю д.х.н. Дыбцеву Данилу Николаевичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов. В заключение, выражается искренняя признательность к.х.н. Е.А. Строгановой (ОГУ, Оренбург), учителю химии И.А. Чардымской и учителю истории В.В. Кирилук за их ключевую роль на ранних этапах становления автора как исследователя.

ДУБСКИХ Вадим Андреевич

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 17.04.2025.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 57

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090