

На правах рукописи

ДЕМАКОВ Павел Андреевич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С
АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ МОСТИКАМИ: СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И
СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор РАН
Дыбцев Данил Николаевич

Новосибирск – 2021

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

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор РАН,
заместитель директора ИНХ СО РАН
Дыбцев Данил Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры физической химии
химического факультета

Лысенко Константин Александрович

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

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Казанцев Максим Сергеевич

ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова»
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии
наук, г. Нижний Новгород

Защита диссертации состоится «29» сентября 2021 года в 10-00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «01» июля 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются активно исследуемым классом соединений в неорганической химии, химическом материаловедении и смежных областях. Возможность направленного дизайна структур, а также варьирования их свойств путём подбора металлоцентра и органических лигандов, открывает практически неограниченные перспективы получения функциональных материалов, обладающих управляемыми каталитическими, сорбционными, оптическими, сенсорными, магнитными свойствами. Количество публикаций, посвященных исследованию МОКП, исчисляется десятками тысяч в год и показывает непрерывно растущий интерес научного сообщества к этому классу соединений. На данном этапе умеренно проработаны методики «зелёного» и энергоэффективного синтеза МОКП, известен достаточно широкий набор дешевых и промышленно доступных исходных материалов, достигнуты рекордные значения удельных площадей поверхности и высокие показатели термической и химической стабильности, что позволяет считать координационные полимеры перспективными для промышленного применения.

Несмотря на многообразие известных примеров, подавляющее большинство пористых МОКП построены на основе ароматических карбоксилатных и N-донорных лигандов, обладающих собственной структурной жесткостью и повышающих предсказуемость образующейся полимерной решетки. Обособленное место в химии координационных полимеров занимают алифатические и алициклические мостики, использование которых приводит к другим, зачастую кардинально отличающимся свойствам МОКП – оптическим, адсорбционным, термическим. Кроме того, низкая структурная жесткость алифатического остова может обеспечивать совершенно новое явление, нехарактерное для ароматических фрагментов – конформационное дыхание, приводящее к значительной вариативности координационной решетки и имеющее перспективы в селективной сорбции и хранении субстратов в устойчивом виде. Алициклические лиганды, с химической и физико-химической точек зрения крайне близкие алифатическим, тем не менее, обладают несколько большей структурной жесткостью, что предпочтительно для синтеза кристаллических координационных полимеров на их основе с сохранением уникальных свойств, присущих насыщенному остову. Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза металл-органических координационных полимеров с алициклическими мостиковыми лигандами, установление их строения и систематическое исследование их функциональных свойств.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на промышленную доступность ряда алициклических дикарбоновых кислот, химия МОКП на их основе развита недостаточно, а ограниченной систематизации их свойств посвящены лишь единичные краткие обзоры. Отчасти это может быть связано с конформационной лабильностью данных лигандов, которая на этапе синтеза затрудняет самосборку регулярной периодической координационной решетки, а на этапе характеристики может осложнять применение стандартных методов, особенно рентгеновской дифракции, из-за возможно эффекта дыхания и увеличенного беспорядка в кристаллической структуре. Тем не менее, низкая собственная фотоактивность алифатических и алициклических фрагментов, их повышенная гидрофобность и управляемая динамика пористой структуры делают координационные полимеры на их основе перспективными для исследований в

области фотохимии и фотокатализа, получения материалов с уникальными строением и сорбционными свойствами, а также «умных» материалов, структура и свойства которых изменяются под внешним воздействием (англ. stimuli-responsive materials).

Целью работы являлись разработка методик синтеза, установление строения и исследование функциональности новых **МОКП** с алициклическими лигандами. Поставленные для выполнения данной цели **задачи** включали:

- Получение и установление кристаллических структур новых координационных полимеров на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (H_2chdc) и N,N' -диоксида-1,4-дизабицикло[2.2.2]октана (*odabco*).
- Установление взаимосвязи между различными факторами при синтезе новых **МОКП**, содержащих данные конформационно подвижные линкеры, и строением образующихся продуктов.
- Исследование оптических свойств получаемых координационных полимеров.
- Исследование сорбционных свойств получаемых пористых координационных полимеров.

Научная новизна работы. Синтезирован и охарактеризован набором современных физико-химических методов 41 новый металл-органический координационный полимер, содержащий конформационно подвижные алициклические лиганды. Для 36 соединений установлена кристаллическая структура методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**). Выявлены взаимосвязи между условиями синтеза новых соединений, их строением и составом.

Экспериментально показано, что МОКП [$Zn_2(ee-chdc)(aa-chdc)(dabco)$] (*dabco* – 1,4-дизабицикло[2.2.2]октан) обладает конформационным дыханием и охарактеризованы три его формы. По данным **РСА** синтезированные кристаллы относятся к форме с промежуточной пористостью. Более компактная форма [$Zn_2(aa-chdc)_2(dabco)$] образуется в результате активации и сохраняет перманентную пористость с удельной площадью поверхности $705 \text{ м}^2/\text{г}$. Строение формы более пористой [$Zn_2(ee-chdc)_2(dabco)$], полученной в результате конформационного перехода, установлено методом **РСА** монокристалла для аддукта с эпоксидом циклогексена.

Получен и структурно охарактеризован ряд координационных полимеров $Y(III)$, $Eu(III)$ и $Tb(III)$ на основе H_2chdc и дополнительного хелатного лиганда. Аналогичные соединения [$Y_2(bpy)_2(chdc)_3$] и [$Y_2(phen)_2(chdc)_3$]·0.5DMF проявляют синюю фотолюминесценцию, причем квантовый выход для первого соединения более чем в 25 раз выше, чем для второго, что связано с разупорядочением молекулы фенантролина. Показана возможность синтеза гетерометаллических соединений [$Ln_2(bpy)_2(chdc)_3$] с сохранением кристаллической структуры исходной фазы.

Использование конформационно подвижного и электронейтрального лиганда *odabco* позволяет получать координационные полимеры с положительно заряженным каркасом и богатым структурным многообразием, что актуально для синтеза материалов, проявляющих селективные анионообменные свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установление условий и закономерностей синтеза координационных полимеров, содержащих лиганды с алициклическим остовом, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, которые осуществляют

исследования в направлении синтеза и изучения реакционной способности координационных соединений, а также в учебных курсах ведущих образовательных организаций России химического профиля.

Измерена адсорбция промышленно важных газов: углекислого газа, метана, азота, а также паров бензола и циклогексана металл-органическим каркасом $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$. Рассчитанные факторы селективности для бинарных газовых смесей согласуются с алифатической природой внутренней поверхности этого сорбента. Объем сорбируемого из газовой фазы бензола ($125 \text{ см}^3/\text{г}$ или $5.58 \text{ ммоль}/\text{г}$ при 298 К) является одним из рекордных для координационных полимеров со сходными геометрическими характеристиками пор.

Установлены высокие квантовые выходы фотолюминесценции (от 46% до 63%) индивидуальных соединений $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3]$, их устойчивость к нагреванию до 300°C и возможность изменения цвета эмиссии в широком диапазоне путём получения гетерометаллических фаз переменного состава. Получен белый люминофор с эффективной цветовой температурой более 6100 К и квантовым выходом 20% при длине волны возбуждающего света 360 нм , что делает серию $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3]$ перспективной для использования в люминесцентных источниках света.

Впервые получены и структурно охарактеризованы ряд **МОКП** марганца(II) и цинка(II), содержащих *odabco* в качестве единственного мостикового лиганда. Методом спектроскопии диффузного отражения показано, что пористые **МОКП** Zn(II), содержащие алициклические лиганды *odabco* или $chdc^{2-}$, обладают низким поглощением в УФ/видимой области, что делает их перспективными системами для фотохимических, фотокаталитических и люминесцентных исследований.

Методология работы. Данная работа выполнена в области синтетической химии комплексных соединений. Значительную часть работы составляют оптимизация методик синтеза металл-органических координационных полимеров и выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (**РСА**), проводившегося, в том числе, с использованием синхротронного излучения. Ряд соединений включения был получен через обмен растворителя в порах в твердом теле. Для достоверной характеристики и доказательства чистоты полученных соединений в работе проводились также рентгенофазовый анализ (**РФА**), элементный (С, Н, N, Cl, редкие земли) анализ, термогравиметрический анализ (**ТГА**), ИК-спектроскопия. При дальнейшем исследовании физико-химических свойств использовались данные **РФА** и **ТГА**, современные методы измерения магнитной восприимчивости, запись спектров диффузного отражения и люминесценции в твердом теле, сорбция газов и углеводородов из газовой фазы, термохимические расчеты.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза и данные о строении новых координационных полимеров;
- результаты изучения сорбционного поведения пористого координационного полимера $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ и термохимических расчетов на основе сорбционных данных;
- результаты изучения оптических свойств новых координационных полимеров цинк(II) и фотолюминесцентных свойств соединений серии $[Ln_2(bpy)_2(chdc)_3]$ и $[Ln_2(phen)_2(chdc)_3]$.

Личный вклад автора. Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, интерпретация данных РФА и элементного анализа, ИК-спектров, термограмм, спектров диффузного отражения и люминесценции, а также пробоподготовка для элементного анализа, ТГА, сорбционных измерений, записи

спектров диффузного отражения и люминесценции. Рентгеноструктурный анализ от проботобора до публикации cif-файлов проводился самостоятельно, либо совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоненко. Сорбционные измерения и интерпретация их результатов проводились совместно с к.х.н. К.А. Коваленко. Магнитные измерения выполнены к.х.н. А.С. Богомяковым (МТЦ СО РАН) и А.Ю. Андреевой. ИСП-МС анализ на редкоземельные элементы выполнен С.С. Волькинским. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались автором на 6 конференциях: IX научная конференция молодых ученых «Инновации в Химии: достижения и перспективы» (2018, Москва), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (2019, Москва), 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry ISMSC2019 (2019, Lecce, Italy), Mendeleev-2019 (2019, Санкт-Петербург), 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers EuroMOF-2019 (2019, Paris, France), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (2021, Москва). 4 доклада отмечены дипломами II и III степени за лучший устный доклад.

Публикации. Результаты работы представлены в 6 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из них 4 статьи – в российских журналах и 2 статьи – в международных. Опубликованы тезисы 6 докладов на российских и зарубежных конференциях.

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.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 176 страницах, содержит 67 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), обсуждения результатов (гл. 3), выводов, заключения и списка литературы (159 ссылок). Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проектов РФФИ 14-23-00013 (руководитель В.П. Федин), РФФИ 18-29-04001 (руководитель В.П. Федин), РФФИ 19-33-90195 (руководитель Д.Н. Дыбцев) и РФФИ 19-43-543016 совместно с Правительством Новосибирской области (руководитель П.А. Демаков). Исследование было поддержано премией им. академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. **Первая глава** посвящена литературному обзору. Обзор разделен на три смысловые части: в первой части рассматривается феномен обратимых структурных перестроек каркаса (дыхания) металл-органических каркасов и его типы, во второй части приводится обзор методов исследования дышащих МОКП, а в третьей части анализируются строение и свойства координационных полимеров на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты и ее ближайших алициклических аналогов. Во **второй главе** содержится описание экспериментальных методик и использованного оборудования. **Третья глава** посвящена описанию и обсуждению полученных результатов.

Координационные полимеры Mn(II) и Zn(II) с odabco

N,N'-диоксид-1,4-дизабцикло[2.2.2]октана (odabco) является практически неизученным в координационной химии лигандом. Его электронейтральность позволяет целенаправленно получать координационные полимеры, содержащие положительно заряженный металл-органический каркас. Возможность поворота неподеленных электронных пар атомов O вокруг оси ONNO молекул лиганда (рис. 1а) обеспечивает потенциальное дыхание и богатый полиморфизм образующихся полимерных решеток. Например, при значениях торсионного угла $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$, равных 0° и 180° , odabco геометрически проявляет себя, соответственно, как угловой (рис. 1б) и линейный (рис. 1в) мостик. При этом уникальная природа алициклического остова может обеспечивать другие малораспространенные в химии МОКП физико-химические свойства, такие как прозрачность к жесткому УФ-излучению и отсутствие люминесценции. В рамках данной работы систематически исследовались системы odabco с Mn(II) и Zn(II) – катионами, имеющими наполовину и полностью заполненный d-подуровень, соответственно, и по этой причине также обладающими низким оптическим поглощением с целью получение координационных полимеров, перспективных в качестве УФ-прозрачных матрицы или материалов с регулируемой фотоактивностью.

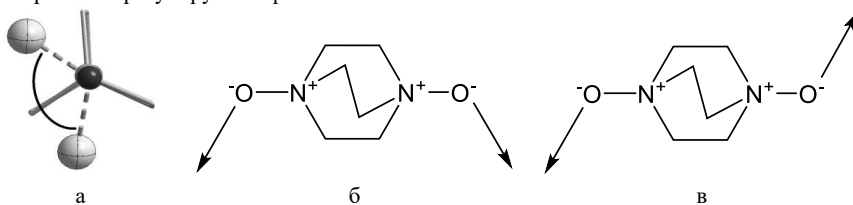


Рис. 1. Торсионный угол $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$ (а). Моды связывания мостикового odabco при значении торсионного угла 0° (б) и 180° (в).

В качестве источника лиганда odabco использовался сольват с пероксидом водорода $odabco \cdot 3H_2O_2$, кристаллическая структура которого была известна ранее [1]. Нами была оптимизирована методика его синтеза, что позволило получать граммовые количества $odabco \cdot 3H_2O_2$ реакцией окисления 1,4-дизабцикло[2.2.2]октана (dabco) водным раствором пероксида водорода. Для проведения высокотемпературных ампульных синтезов была разработана методика синтеза нового соединения – соли odabco с азотной кислотой $odabco \cdot HNO_3$, не содержащей взрывоопасного H_2O_2 .

При варьировании условий синтеза по растворителям, противоионам в солях металлов и температуре получены 11 МОКП цинка(II) и марганца(II). 8 из них содержат положительно заряженный каркас, из которых четыре – трехмерные. Информация о составе, строении и характеристиках полученных координационных полимеров с odabco суммирована в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Информация о полученных соединениях 1–10

Соед.	Формула, установленная по данным РСА	КЧ иона	Размерность	Выход	Методы характеристики
1	$[\text{Mn}(\text{DMF})_2(\text{odabco})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	6	2D	81%	СННСI, ИК
2_{Mn}	$[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_4] \cdot \text{odabco}$	6	2D	52%	РФА, СНН, ИК
3	$[\text{Mn}_3(\text{Hodabco})_6(\text{odabco})_9](\text{NO}_3)_{12}$	6	1D	23%	РФА, СНН, ИК
4	$[\text{Mn}_2(\text{odabco})_6](\text{NO}_3)_4$	6	3D	-*	-
2_{Zn}	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCOO})_2] \cdot \text{odabco}$	6	2D	88%	РФА, СНН, ИК, ТГА
5	$[\text{Zn}_2(\mu\text{-OH})(\text{odabco})_2(\text{HCOO})_2](\text{NO}_3)$	4	2D	-*	-
6	$[\text{Zn}(\text{odabco})(\text{OAc})_2]$	4+1	1D	-*	-
7	$[\text{Zn}_2(\text{odabco})_3(\text{OAc})_2](\text{NO}_3)_2$	4+1	2D	20%	РФА, СНН, ИК, ТГА, ДО
8	$[\text{Zn}_2(\mu\text{-O})(\text{odabco})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	3D	71%	РФА, СНН, ИК, ТГА, ДО
9	$[\text{Zn}_2(\text{odabco})_4](\text{NO}_3)_3(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$	4	3D	62%	РФА, СННСI, ИК, ТГА, ДО
10	$[\text{Zn}(\text{odabco})_2](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4) \cdot 0.4\text{doh}$	4	3D	51%	РФА, СННСI, ИК, ТГА, ДО

*Соединения **4,5** и **6** получены в виде единичных монокристаллов и охарактеризованы методом РСА.

Реакцией нитрата цинка(II) с odabco·3H₂O₂ в чистом N,N-диметилформамиде (DMF), подкисленном хлорной кислотой, при 80°C получен МОКП $[\text{Zn}_2(\text{odabco})_4](\text{NO}_3)_3(\text{ClO}_4) \cdot 2\text{DMF}$ (**9**), в котором ионы цинка(II) координированы четырьмя мостиковыми молекулами odabco. Тетраэдрические узлы соединены в трехмерный каркас монокильной сингонии, имеющий топологию цеолита ВСТ (рис. 2а, 2б). Каркас содержит небольшие каналы двух типов, чередующиеся в шахматном порядке (рис. 2б) с общим удельным объемом пустот, равным 42%. Каналы заняты гостевыми молекулами DMF и противоионами NO₃⁻ и ClO₄⁻ в отношении 3:1. Проведение похожего синтеза в подкисленной хлорной кислотой смеси DMF и диоксана приводит к образованию соединения $[\text{Zn}(\text{odabco})_2](\text{NO}_3)(\text{ClO}_4) \cdot 0.4\text{doh}$ (**10**), содержащего изомерный каркас такой же топологии, но с немного отличающимися геометрическими характеристиками. Тетраэдрические узлы Zn(II) в нём связаны в более симметричную тетрагональную решетку, которая имеет аналогичный вид вдоль основных каналов (рис. 1б), однако в перпендикулярном им направлении из-за разворота мостиковых лигандов odabco увеличивается размер апертур между каналами, которые в соединении **10** уже представляют собой небольшие окна размером около 3x4 Å² (рис. 2в). Это приводит к увеличению общего объема пустот до 47%. Данный пример демонстрирует возможности odabco в образовании полимерных решеток варьированной геометрии и с потенциальным дыханием.

Установлено, что ион Mn²⁺ в координационных полимерах с odabco принимает октаэдрическое окружение, Zn²⁺ – тетраэдрическое. При координации к Zn²⁺ дополнительного карбоксилатного лиганда наблюдается различие в структурном поведении между формиатом и ацетатом. Формиат-анион координируется к Zn²⁺ одним

атомом О. В случае ацетат-аниона, за счет его большей нуклеофильности, наблюдается значительное искажение геометрии Zn^{2+} в сторону тригональной бипирамиды с КЧ = 4+1.

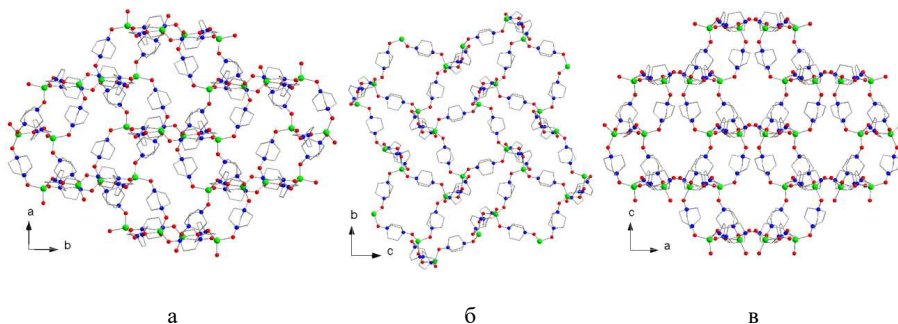


Рис. 2. Проекция трехмерного координационного каркаса в **9** вдоль оси *c* (**а**) и оси *a* (**б**). Проекция трехмерного каркаса в **10** вдоль оси *b* (**в**).

В таблице 2 собраны значения торсионных углов $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$ в кристаллической структуре трехмерных координационных полимеров с *odabco*. По полученным в настоящей работе данным можно отметить корреляцию между значениями торсионных углов и пористостью координационной решетки. Так, в соединении марганца(II) **4** мостиковый лиганд имеет выраженную угловую конформацию со значениями всех торсионных углов, лежащими в диапазоне $24.0^{\circ}-28.9^{\circ}$. При этом металл-органический каркас **4** содержит изолированные пустоты с общим объемом, равным 10% от объема кристалла. В соединениях **8–10**, включающих лиганд *odabco* также в заторможенной конформации (значения торсионных углов $115.6^{\circ}-134.2^{\circ}$), содержатся уже сообщающиеся пустоты с общим объемом от 37% до 47%. Широкий диапазон возможных значений углов показывает высокую адаптивность конформационно подвижного мостика *odabco* к присутствующим в системе анионам и растворителем, варьированием природы и молекулярного размера которых возможно добиваться богатого структурного многообразия кристаллизующихся МОКП.

Т а б л и ц а 2

Детали структуры трехмерных МОКП с *odabco*

Соед.	Связность узла	Торсионные углы $M-O_{odabco}-O_{odabco}-M$, °	Средний торсионный угол, °	Свободный объем, %
4	6	24.0, 26.6, 28.9	26.5	10
8	6	23.6, 54.8, 130.2	69.5	37
9	4	47.8, 53.5, 115.6, 134.2	87.8	42
10	4	45.3, 120.7	83.0	47

Координационные полимеры $M(II)$ с $chdc^{2-}$

На основе *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат-аниона получено 8 новых координационных полимеров с двухзарядными катионами переходных металлов. Информация о составе, строении и характеристике полученных координационных полимеров $M(II)$ с $chdc^{2-}$ суммирована в таблице 3. Заряд $2+$ на атомах Co в $[Co(H_2O)_4(chdc)]$ (**11**) и на атомах Mn в **13** и **14** подтвержден магнитными измерениями.

При синтезе соединений **11–14**, проводившемся в водных системах, использовалась добавка слабого многокислотного органического основания – уротропина или диазабиклооктана, которая фиксирует pH раствора и создает условия для кристаллизации продуктов в чистом виде. Например, образование близких по составу соединений марганца(II) $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{chdc})_4]$ (**13**) и $[\text{Mn}_2(\text{Hchdc})_2(\text{chdc})]$ (**14**) (см. рисунок 3) конкурирует в широком диапазоне условий, и выделить их чистые фазы удалось только путем варьирования pH уротропинового буфера. Соединение **14**, содержащее протонированные COO-группы, закономерно образуется в более кислой среде. В менее кислых условиях, при на 0.3 меньшем значении pH, чем при синтезе **14**, образуется соединение **13**, в котором депротонированы все карбоксильные группы (табл. 4). Данный пример демонстрирует эффективность контроля pH и буферизации системы как инструмента получения новых металл-органических координационных полимеров.

Т а б л и ц а 3

Информация о полученных соединениях 11–18

Обозначение соединения	Формула, установленная по данным РСА	Размерность	Выход	Методы характеристики
11	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{chdc})]$	1D	67%	РФА, СНН, ИК, ТГА, МИ
12	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{chdc})] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$	3D	52%	РФА, СНН, ИК, ТГА
13	$[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{chdc})_4]$	3D	51%	РФА, СНН, ИК, ТГА, МИ
14	$[\text{Mn}_2(\text{Hchdc})_2(\text{chdc})]$	3D	34%	РФА, СНН, ИК, ТГА, МИ
15	$[\text{Mn}_3(\text{DMF})_2(\text{NMP})_2(\text{chdc})_3]$	2D	33%	РФА, СНН, ИК, ТГА
16	$[\text{Zn}_3(\text{NMP})_2(\text{chdc})_3] \cdot 2\text{NMP}$	2D	-*	-
17	$[\text{Zn}_3(\text{DMF})_{0.5}(\text{ur})(\text{chdc})_3] \cdot \text{DMF}$	3D	66%	РФА, СНН, ИК, ТГА, ДО
18	$[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})] \cdot 2\text{NMP}$	3D	45%	РФА, СНН, ИК, ТГА, ДО, СИ
18_{open}	$[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})] \cdot 3\text{chox}$	3D	-	-

*Соединение **16** получено в виде монокристаллов в смеси с неизвестной фазой и охарактеризовано методом РСА.

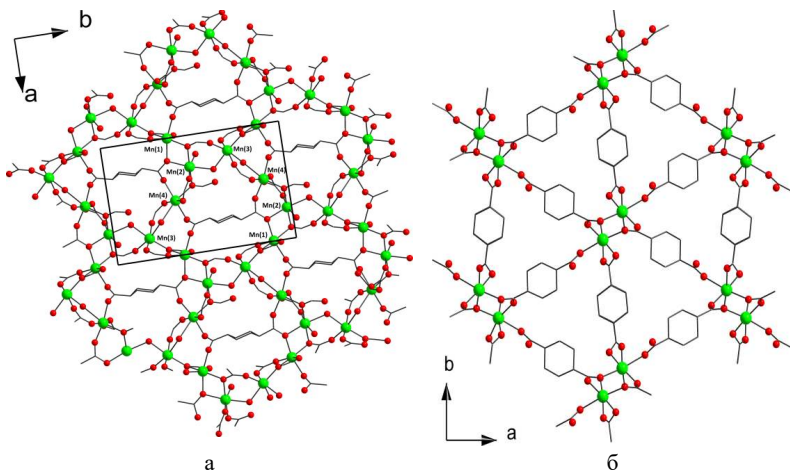


Рис. 3. Проекция трехмерного каркаса $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{chdc})_4]$ в **13** вдоль оси *c* (а). Проекция трехмерного каркаса $[\text{Mn}_2(\text{Hchdc})_2(\text{chdc})]$ в **14** вдоль оси *c* (б). Атомы водорода не показаны.

Детали синтетических условий для соединений 11–14

Соед.	Формула	M ²⁺ : H ₂ chdc : основание (отношение)	pH _{нач}	pH _{кон}
11	[Co(H ₂ O) ₄ (chdc)]	1 : 1 : 0.5	4.5	5.0
12	[Cd(H ₂ O)(chdc)]·0.5CH ₃ CN	1 : 1.3 : 1.2	4.8	4.5
13	[Mn ₄ (H ₂ O) ₅ (chdc) ₄]	1 : 0.8 : 1	4.9	5.2
14	[Mn ₂ (Hchdc) ₂ (chdc)]	1 : 2 : 1	4.6	4.9

Координационный полимер [Zn₂(chdc)₂(dabco)]·2NMP (**18**) с открытой структурой был получен реакцией нитрата цинка(II) с H₂chdc и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (dabco) в N-метилпирролидоне (NMP). Он построен на основе биядерных блоков вида «китайский фонарик» (рис. 4а), соединенных в четырех направлениях мостиковыми лигандами chdc²⁻ в слои. Примечательно, что половина *транс*-1,4-цилогександикарбоксилат-анионов находится в биекваториальной (*e,e*-chdc), а половина – в более короткой биаксиальной (*a,a*-chdc) конформации (рис. 4б). Координационные слои {–Zn₂(chdc)₂}_n соединены геометрически жесткими линкерами dabco с образованием трехмерного пористого каркаса, имеющего примитивную кубическую топологию *pcu*, с системой пересекающихся в трех направлениях каналов. Наибольшие каналы имеют диаметр около 5 Å (рис. 4в), а общий объем пустот составляет 43%. Строение металл-органического каркаса **18** допускает наличие у него обратимых структурных переходов (дыхания) за счет конформационной подвижности циклогексанового кольца в лиганде chdc²⁻, благодаря чему можно ожидать существования двух «конформационных изомеров» – более плотной фазы, содержащей chdc-лиганды только в биаксиальной (*a,a*)-конформации, и более открытой фазы, включающей только (*e,e*)-chdc. Фаза **18**, содержащая *транс*-1,4-цилогександикарбоксилаты в обеих возможных конформациях, может быть охарактеризована как промежуточная по пористости.

Выдерживанием монокристаллов **18** в жидком эпоксиде циклогексена удалось получить монокристаллы крупнопористой формы **18**_{ореп}, включающей мостики только в биекваториальной конформации (рис. 4г). Конформационный переход (*a,a*-) ↔ (*e,e*-) по типу монокристалл-монокристалл в координационных полимерах на основе *транс*-1,4-цилогександикарбоксилат-анионов наблюдается впервые. Раскрытие каркаса сопровождается закономерным увеличением удельного объема пустот до 48%. Активацией исходного **18**, проводившейся через замену гостевых молекул NMP на ацетон с последующим вакуумированием был получен десольватированный металл-органический каркас **18**_{акт}, формула которого [Zn₂(chdc)₂(dabco)] подтверждена данными элементного анализа. Для этой фазы не удалось установить структуру по данным РСА, однако другими методами доказано нахождение в ней циклогександикарбоксилат-анионных мостиков исключительно в биаксиальной конформации.

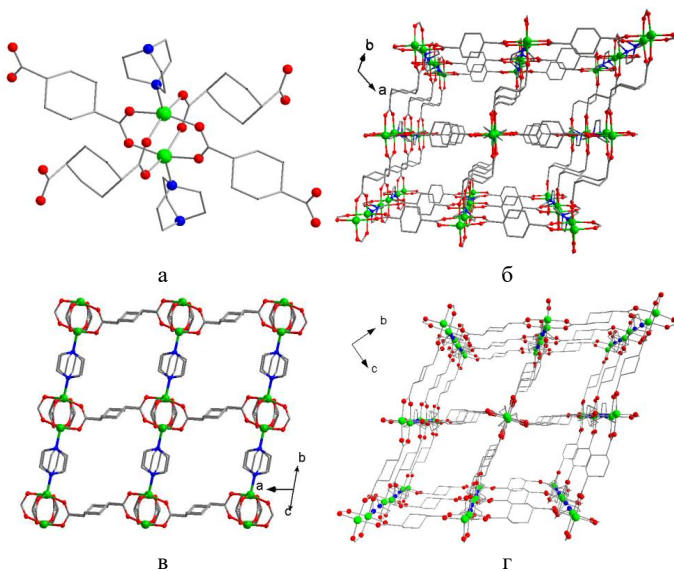


Рис. 4. Биядерный вторичный строительный блок вида «китайский фонарик» в **18** (а). Проекция трехмерного координационного каркаса в **18** вдоль оси *c* (б), вдоль наибольших каналов (в). Проекция трехмерного координационного каркаса в **18**_{ацетон} вдоль оси *a* (г).

Конформационный переход (дыхание) между исходной и активированной формами каркаса $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ был детально исследован методом РФА. Первые три наиболее выраженных пика на теоретической рентгенограмме **18** (рис. 5) соответствуют рефлексам кристаллографических плоскостей со следующими индексами Миллера: $(1\ 0\ 0)$ для $2\theta = 8.84^\circ$, $(0\ 1\ \bar{1})$ для $2\theta = 9.42^\circ$ и $(1\ \bar{1}\ \bar{1})$ для $2\theta = 10.19^\circ$. В кристаллической структуре **18** соответствующие этим индексам межплоскостные расстояния определяются длиной линкеров (*e,e*)-chdc, dabco и (*a,a*)-chdc соответственно. После замещения сольватных молекул NMP на ацетон рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию, определяемому длиной (*e,e*)-chdc при $2\theta = 8.84^\circ$, исчезает, а второй пик при $2\theta = 9.42^\circ$, соответствующий межплоскостному расстоянию, связанному с dabco, несколько смещается в сторону меньших углов $2\theta \approx 9.3^\circ$, что соответствует $d = 9.5\ \text{\AA}$. Это расстояние очень близко к ожидаемому расстоянию $d = 9.57\ \text{\AA}$ между слоями $\{\text{Zn}_2(\text{chdc})_2\}$, строго перпендикулярно соединенными линкерами dabco [2]. Третий пик при $2\theta = 10.19^\circ$ ($1\ \bar{1}\ \bar{1}$) также смещается, но не исчезает, что подтверждает предположение о нахождении всех линкеров chdc²⁻ только в (*a,a*)-конформации. Интенсивность рефлексов в области $2\theta > 11^\circ$ заметно падает, что свидетельствует о значительной аморфизации фазы, возникающей, по всей видимости, за счет сильных деформаций в кристаллитах при конформационном переходе. После удаления гостевых молекул из образца **18**_{ацетон} путем нагревания в вакууме, на порошковой дифрактограмме полученного соединения **18**_{акт} не наблюдается принципиальных изменений в области $2\theta < 11^\circ$, кроме уширения пиков, демонстрирующего дальнейшее снижение кристалличности. Таким образом, в активированной форме **18**_{акт} и аналогичной ей фазе **18**_{ацетон} показано отсутствие chdc-

лиганда в биекваториальной конформации. Следует отметить, что «схлопывание» металлоорганического каркаса в низкокristаллическую фазу является обратимым, так как нагревание активированной формы в NMP в течение 3 часов приводит к восстановлению кристаллической структуры исходной **18**, порошковая рентгенограмма которой отличается от синтезированной лишь уширением основных рефлексов. Таким образом, локальные деформации в кристаллической структуре $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ при конформационных переходах не приводят к полному нарушению связности координационной сетки. Похожее поведение с обратимой аморфизацией при активации было ранее описано в литературе для МОКП $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{chdc})_6]$, имеющего топологию UiO-66 [3].

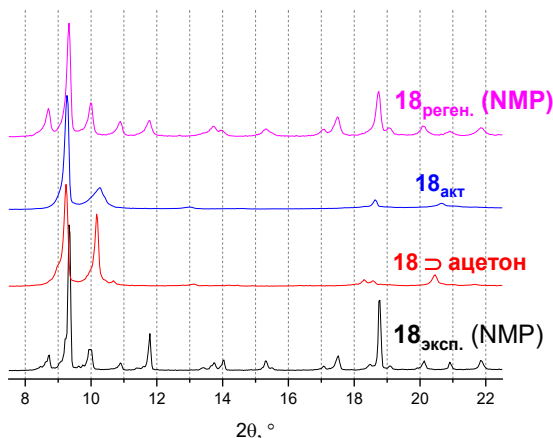


Рис. 5. Порошковые дифрактограммы образцов **18**, **18** в ацетон, **18**_{акт} и регенерированного **18**.

Текстурные характеристики активированной фазы **18**_{акт} исследовались методом низкотемпературной адсорбции азота. Объем пор, установленный по наиболее распространенной модели Гурвича, составил 0.31 мл/г. Он закономерно меньше, чем теоретическое значение 0.38 мл/г, рассчитанное для исходной формы **18**. Удельная площадь поверхности, рассчитанная по модели БЭТ, составляет 705 м²/г и более чем в два раза превосходит известные из литературы экспериментальные значения для других пористых МОКП на *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат-анионов [3 – 6]. Изотермы сорбции углекислого газа, метана и азота при 0°С имеют лэнгмюровскую форму, полностью обратимы и не содержат петель гистерезиса, что, по всей видимости, означает сохранение структуры активированной формы в этих процессах. Рассчитанные из сорбционных данных значения изостерических теплот адсорбции (табл. 5) невелики и типичны для взаимодействия данных газов с сорбентами по типу физической адсорбции. Факторы селективности, рассчитанные для бинарных газовых смесей по разным моделям (см. таблицу 5), также невелики, что демонстрирует достаточную инертность алифатической внутренней поверхности каркаса **18**.

Параметры адсорбции индивидуальных газов и бинарных газовых смесей для 18_{акт}

Индивидуальные газы				Бинарные газовые смеси (273 К)			
Газ	Т, К	V _{сорб} , см ³ /г	Q ⁰ _{ст} , КДж/моль	Смесь	V _{сорб1} /V _{сорб2}	K _{H1} /K _{H2}	IAST
CO ₂	273	83.2	25.5	CO ₂ /N ₂	11.1	21.4	4.74
	298	49.4					
CH ₄	273	31.1	18.6	CH ₄ /N ₂	4.15	6.27	2.45
	298	19.8					
N ₂	273	7.5	11.1	CO ₂ /CH ₄	2.68	3.42	1.97
	298	5.3					

V_{сорб} – адсорбируемый объем при давлении адсорбтива 1 бар.

Q⁰_{ст} – изостерическая теплота адсорбции при нулевом заполнении поверхности.

K_H – константа Генри

IAST – коэффициент селективности, рассчитанный по теории идеальных адсорбционных растворов для эквимольной газовой смеси

Изотерма сорбции паров бензола соединением **18_{акт}** при 298 К имеет более сложный вид. В области малых давлений бензол практически не сорбируется. При давлении паров бензола ~10 торр на изотерме (рис. 6) наблюдается первый скачок с объемом насыщения на данной ступени, равным 90 мл/г (2.3 молекулы C₆H₆ на ф.ед. каркаса). Данное значение адсорбции бензола хорошо соответствует ожидаемому для промежуточной формы **18** (2.5 молекулы C₆H₆ на ф.ед. каркаса), рассчитанному исходя из удельного объема пустот. Далее при давлении паров ~35 торр наблюдается второй выраженный скачок адсорбции с окончательным объемом насыщения, равным 125 мл/г (3.1 молекулы C₆H₆ на ф.ед. каркаса), который, в свою очередь, хорошо соответствует теоретически рассчитанному для открытой формы **18_{ореп}** (3.3 молекулы C₆H₆ на ф.ед. каркаса). Десорбция бензола сопровождается большой петлей гистерезиса. По всей видимости, по мере насыщения каркаса парами бензола происходит два конформационных перехода **18_{акт}** → **18** → **18_{ореп}**.

На изотерме сорбции паров циклогексана (рис. 6) имеется одна выраженная ступень адсорбции с объемом насыщения, равным 70 мл/г (1.8 молекулы C₆H₁₂ на ф.ед. каркаса), который снова хорошо соответствует теоретически для исходной формы **18** (2.1 молекулы C₆H₁₂ на ф.ед. каркаса), промежуточной по пористости. Десорбция циклогексана также сопровождается большим гистерезисом. Таким образом, включение крупных молекул бензола и циклогексана инициирует конформационные переходы в координационной решетке и приводит к раскрытию активированной формы **18_{акт}** в более пористые формы.

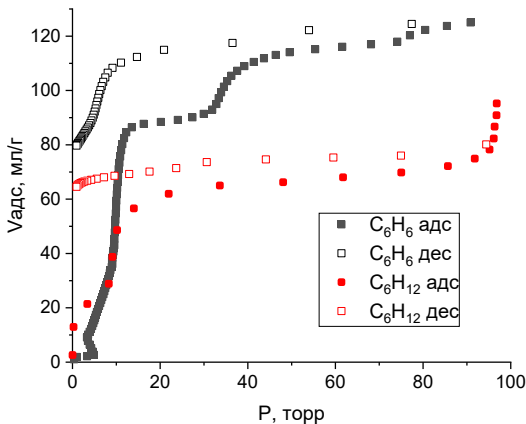


Рис. 6. Изотермы сорбции бензола и циклогексана для $18_{\text{акт}}$ при 298 К.

Оптическое поглощение пористых карбоксилатов цинка **17** и $18_{\text{акт}}$ было охарактеризовано методом спектроскопии диффузного отражения (ДО, рис. 7а). Для сравнения с ними был также записан спектр ДО для химически сходного терефталата цинка(II) с формулой $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ (H_2bdc = терефталевая кислота), изоретикулярного **18**. На спектре диффузного отражения $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$ наблюдается небольшое плечо в области 320 – 370 нм и интенсивный край поглощения при 300 нм. Аналогичные элементы наблюдаются и на спектре ДО для **17**, однако если в более длинноволновой области его поглощение ниже, чем у МОКП на основе ароматических терефталат-анионов примерно в два раза, то в коротковолновой области отличие в оптическом поглощении достигает одного порядка. Для активированного $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ ($18_{\text{акт}}$) оптическое поглощение ниже еще в несколько раз во всем исследованном диапазоне.

На спектрах ДО координационных полимеров цинка(II) **7–10**, построенных на основе лиганда odabco также наблюдается слабый пик поглощения в области 270 – 330 нм и практически полная прозрачность для УФ-излучения при больших длинах волн (см. рисунок 7б). Таким образом, оптическое поглощение катионных каркасов с odabco, которое также ранее не исследовалось, сравнимо с крайне низким поглощением МОКП на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат-анионов, что делает их перспективными для создания УФ-прозрачных матриц и материалов с регулируемыми оптическими свойствами.

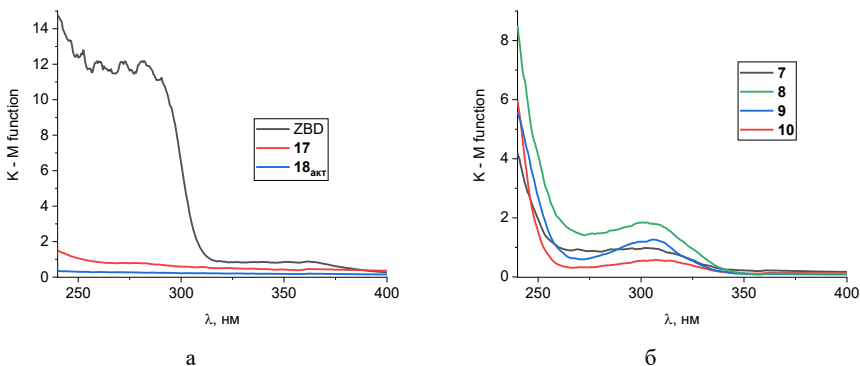


Рис. 7. Спектры диффузного отражения для *транс*-1,4-циклогександикарбоксилатов цинка **17** и **18_{акт}** в сравнении с **ZBD** (а). Спектры диффузного отражения для координационных полимеров цинка с odabco **7–10** (б).

Координационные полимеры с катионами РЗМ(III) и chdc²⁻

На основе *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат-анионов с трехзарядными катионами редкоземельных металлов Ln³⁺ получены координационные полимеры семи структурных типов. Информация о составе, строении и характеристике полученных координационных полимеров Ln(III) с chdc²⁻ суммирована в таблице 6. В основе МОКП **21_{Yb}** лежат биядерные карбоксилатные блоки {Yb₂(H₂O)₄(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂(RCOO-κ²)₄} (рис. 8а), содержащие по две координированные молекулы воды на каждый катион. Блоки являются шестисвязными узлами, которые соединены через мостиковые лиганды chdc²⁻ в трехмерный каркас, имеющий топологию *пси*. В одном из трех кристаллографических направлений (вдоль оси *c*) *транс*-1,4-циклогександикарбоксилат-анионы принимают биаксиальную конформацию (рис. 8б). При этом они формируют стенки каналов размерами около 5х6 Å², заполненных гостевыми молекулами воды (~7H₂O на ф.ед. каркаса). Общий объем пустот в **21_{Yb}** составляет 19%.

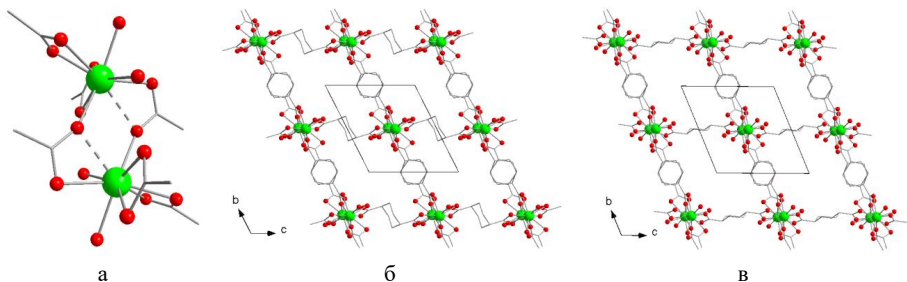


Рис. 8. Биядерный блок {Yb₂(H₂O)₄(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂(RCOO-κ²)₄} в **21_{Yb}** (а). Проекция трехмерного координационного каркаса вдоль оси *a* для **21_{Yb}** (б) и **21_{Yb}-ореп** (в). Атомы водорода и гостевые молекулы не показаны.

Информация о полученных соединениях 19–24

Соед.	Формула, установленная по данным PCA	Размерность	Выход	Методы характеристики
19 _{Ln}	[Ln ₂ (H ₂ O) ₄ (chdc) ₃] (Ln = Ce, Sm, Eu)	3D	60% (Ln = Ce)*	РФА, СНН, ИК, ТГА (Ln = Ce)
20	[Gd ₂ (H ₂ O) ₄ (chdc) ₃]	3D	-*	-
21 _{Ln}	[Ln ₂ (H ₂ O) ₄ (chdc) ₃]·7H ₂ O (Ln = Gd, Yb)	3D	71% (Ln = Gd) 95% (Ln = Yb)	РФА, СНН, ИК, ТГА
21 _{Yb-open}	[Yb ₂ (H ₂ O) ₄ (chdc) ₃]·11H ₂ O	3D	-*	-
22 _{Ln}	[Ln ₂ (bpy) ₂ (chdc) ₃]·H ₂ O (Ln = Eu, Tb, Y)	3D	55 – 68 %	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
23 _{Ln}	[Ln ₂ (phen) ₂ (chdc) ₃]·0.5DMF (Ln = Eu, Tb, Y)	3D	46 – 51 %	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ
24 _{Ln}	[Ln(phen)(NO ₃)(chdc)]·DMF (Ln = Eu, Tb, Y)	2D	71% - 81 %	РФА, СНН, ИК, ТГА, ТЛ

*Соединения 19_{Sm}, 19_{Eu}, 20 получены в виде единичных монокристаллов и охарактеризованы методом PCA. Соединение 21_{Yb-open} получено как примесь к 21_{Yb} и охарактеризовано методом PCA.

Такое строение металл-органического каркаса 21_{Yb} допускает возможность дыхания с переходом chdc-лигандов, лежащих вдоль оси *c*, из биаксиальной конформации в биэкваториальную. Реализовать такой переход при гостевом обмене не удалось, однако монокристаллы более пористой «открытой» формы 21_{Yb-open} (рис. 8в) были получены при повышении температуры синтеза со 160°C до 180°C с уменьшением времени выдерживания в печи с 48 ч до 12 ч, по всей видимости, в условиях кинетического контроля. Доступный для растворителя объем пустот в открытой форме закономерно увеличивается, и составляет 31%. Каналы также содержат только гостевые молекулы воды (11H₂O на ф.ед. каркаса). Синтез 21_{Yb} и 21_{Yb-open} является первым примером самосборки двух конформационных изомеров МОКП на основе *транс*-1,4-циклогександикарбоксилата при варьировании условий синтеза.

Попытка активации 21 приводит к разрушению кристаллической структуры, вероятно, из-за легкого удаления молекул воды из координационной сферы иона. Данные аква-лиганды координированы к иону РЗМ(III) в цисоидном расположении и потенциально могут быть замещены более прочно связывающимся хелатирующим лигандом для упрочнения координационной решетки. В качестве второго лиганда были использованы 2,2'-бипиридил (bpy) и 1,10-фенантролин (phen), которые, помимо прочного связывания с ионами Ln³⁺, часто обеспечивают интересные люминесцентные свойства за счет типичного для ионов лантаноидов эффекта антенны.

В результате данного «двухлигандного» подхода были получены серии координационных полимеров европия(III), тербия(III) и иттрия(III) 22_{Ln} и 23_{Ln}. В их основе лежат биядерные блоки {Ln₂(L)₂(RCOO-κ²)₂(μ-RCOO-κ¹,κ¹)₂(μ-RCOO-κ¹,κ²)₂}, где L = bpy или phen (рис. 9а) схожего с предыдущими (в 21_{Ln}) строения, в которых действительно два координационных места при каждом ионе металла заняты вместо молекул воды молекулой хелатирующего диимина. Примечательно, что в 23_{Ln} для молекулы фенантролина наблюдается разупорядочение по трем позициям (рис. 9в), которое, как будет показано далее, сильно влияет на люминесцентные свойства МОКП с иттрием(III). Карбоксилатные блоки {Ln₂(L)₂(RCOO)₆} соединены мостиковыми *транс*-

1,4-циклогександикарбоксилат-анионами в трехмерный каркас аналогичной топологии *psi* (рис. 9б), который содержит небольшие пустоты общим удельным объемом ~6%.

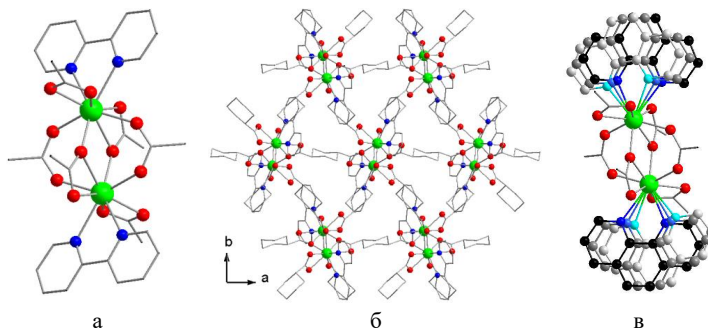


Рис. 9. Биядерный блок $\{Ln_2(bpy)_2(RCOO-k^2)_2(\mu-RCOO-k^1, k^1)_2(\mu-RCOO-k^1, k^2)_2\}$ в 22_{Ln} (а). Проекция трехмерного координационного каркаса 22_{Ln} вдоль оси *c* для (б). Биядерный блок $\{Ln_2(phen)_2(RCOO-k^2)_2(\mu-RCOO-k^1, k^1)_2(\mu-RCOO-k^1, k^2)_2\}$ в 23_{Ln} (в). Три позиции молекул phen показаны оттенками серого (С) и синего (N). Атомы водорода не показаны.

Соединения **22** и **23** в случае европия(III) и тербия(III) интенсивно люминесцируют в типичной для данных катионов красной и зеленой областях, соответственно, с квантовыми выходами от 46 до 59%. МОКП иттрия(III) люминесцируют в синей области, характерной для интралигандной эмиссии 2,2'-бипиридила и фенантролина, которая закономерно реализуется в данном случае, так как катион Y^{3+} имеет пустые *d*- и *f*-оболочки, и для него нехарактерен перенос энергии по какому-либо из типичных для люминесценции механизмов. При этом соединение **22y** с 2,2'-бипиридиллом люминесцирует с квантовым выходом до 63%, что является уникальной величиной для иттриевых координационных полимеров. Разупорядочение молекулы фенантролина в **23y** приводит к снижению квантового выхода более чем в 25 раз (см. таблицу 7), что также является необычным примером сильного влияния слабо выраженных структурных особенностей на люминесценцию практически изоструктурных соединений.

Т а б л и ц а 7

Квантовые выходы эмиссии 22_{Ln} и 23_{Ln}			
	22_y	22_{Eu}	22_{Tb}
QY, %	63	46	59
	23_y	23_{Eu}	23_{Tb}
QY, %	2.3	55	49

Высокие квантовые выходы эмиссии для изоструктурных соединений серии 22_{Ln} и наличие трех основных цветов RGB-матрицы позволили исследовать люминесценцию смешаннометаллических образцов для получения люминофоров с другими цветами эмиссии. При использовании смеси солей РЗМ(III) в синтезе и последующем анализе продуктов методом ИСП-МС (см. таблицу 8) было установлено, что ионы Ln(III) входят в гетерометаллические фазы без предпочтительного включения какого-либо из них. Исследование люминесцентных свойств биметаллических образцов показало (рис. 10а), что европий(III) и тербий(III) при возбуждении светом с длиной волны 320 нм

значительно тушат синюю компоненту эмиссии, что подразумевает перенос энергии по диполь-дипольному механизму не только внутри биядерного блока, но и между ними. Наблюдаемый относительный вклад в цветность $\text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+} \gg \text{Y}^{3+}$ (bpy) согласуется с литературными данными, из которых известно, что Eu^{3+} является наиболее сильным акцептором энергии среди катионов лантаноидов, а Tb^{3+} – вторым по силе [7,8]. Для иона d-элемента Y^{3+} данный перенос энергии нехарактерен. При этом с ростом длины волны возбуждения наблюдается увеличение вклада синей полосы, соответствующей интралигандной эмиссии, в цвет люминесценции биметаллических образцов.

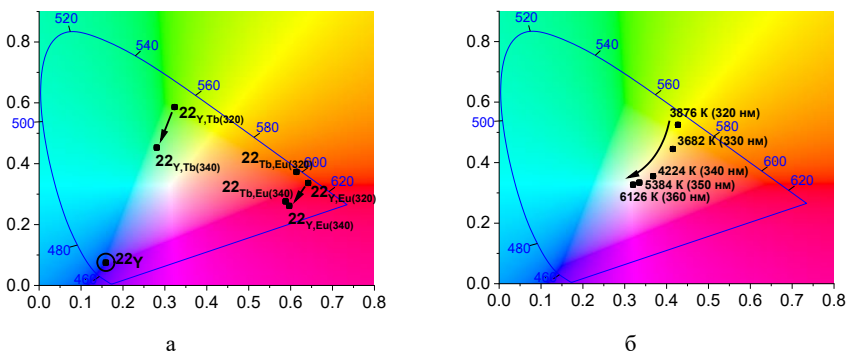


Рис. 10. Диаграммы цветности в координатах CIE 1931 для биметаллических образцов 22_{Ln} (а) и триметаллического образца $22_{\text{Y,Eu,Tb}}$ (б). В скобках указана длина волны возбуждающего света (нм).

Для достижения белого цвета эмиссии был синтезирован триметаллический образец. При мольном отношении солей иттрия, европия и тербия около 80:5:15, подобранном с учетом выявленного взаимного тушения полос, получено соединение $22_{\text{Y,Eu,Tb}}$. Тенденция на увеличение вклада синей полосы эмиссии с ростом $\lambda_{\text{возб}}$ наблюдается и для данного образца (рис. 10б), цвет эмиссии которого изменяется от желтого (при длине волны возбуждающего света 320 нм) до практически идеально белого (при $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм) с квантовым выходом 20% (табл. 9). Рассчитанное для $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм значение эффективной цветовой температуры составляет около 6100 К и практически совпадает с данным показателем для естественного солнечного света. Полученные результаты показывают универсальность соединений серии 22_{Ln} как многоцветных люминофоров, в том числе с белой эмиссией, пригодных для использования в люминесцентных источниках света.

Т а б л и ц а 8

Детали синтеза и состав смешаннометаллических образцов серии 22_{Ln}

Соед.	Соотношение Ln(III) при синтезе (мольн.)	Соотношение Ln(III) в твердом продукте (мольн.)*	Окончательный состав
$22_{\text{Y,Eu}}$	0.5 Y : 0.5 Eu	0.49 Y : 0.51 Eu	$[\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{1.03}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$
$22_{\text{Y,Tb}}$	0.5 Y : 0.5 Tb	0.51 Y : 0.49 Tb	$[\text{Y}_{1.03}\text{Tb}_{0.97}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$
$22_{\text{Eu,Tb}}$	0.5 Eu : 0.5 Tb	0.53 Eu : 0.47 Tb	$[\text{Eu}_{1.06}\text{Tb}_{0.94}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$
$22_{\text{Y,Eu,Tb}}$	0.80 Y + 0.05 Eu + 0.15 Tb	0.84 Y : 0.04 Eu : 0.12 Tb	$[\text{Y}_{1.68}\text{Eu}_{0.08}\text{Tb}_{0.24}(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$

*Установлено по данным ИСП-МС анализа.

Квантовые выходы эмиссии триметаллического образца 22_{Y.Eu.Tb} при различных длинах волны возбуждения

λ_{ex} , нм	QY(22 _{Y.Eu.Tb}), %
320	73
330	43
340	41
350	30
360	20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, алициклический или алифатический остов лиганда является источником уникальных свойств и структурных особенностей металл-органических координационных полимеров. Его повышенная гидрофобность влияет на строение кристаллизующихся продуктов через уменьшение сродства к воде, а опосредованно через строение – и на люминесцентные, сорбционные, магнитные свойства. Природа данных дигандов напрямую обеспечивает такие свойства, как низкое оптическое поглощение и конформационное дыхание полимерных решеток, при этом из последнего вытекают как сложность их синтеза, так и потенциальное огромное структурное многообразие. Перспективой развития темы, помимо широкого систематического скрининга условий синтеза и условий фазовых переходов, является применение к данным объектам современных физических методов спектроскопии ЯМР и ЭПР в твердом теле, *in situ* дифракции, рентгеновской абсорбционной и *in situ* ИК-спектроскопии. Информация, получаемая данными методами, позволит существенно улучшить понимание процессов кристаллизации из сложных систем с конформационно подвижными компонентами, фазовых переходов, в т.ч. с обратимой аморфизацией, процессов адсорбции на алифатической поверхности.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезирован 41 новый координационный полимер на основе мостиковых органических лигандов, содержащих алициклический остов. Для 36 полученных МОКП установлены кристаллические структуры методом РСА. Функциональные свойства соединений охарактеризованы широким набором физико-химических методов, включая спектры люминесценции и диффузного отражения, магнитные измерения, измерения изотерм адсорбции газов и паров.
2. Проанализированы факторы, влияющие на состав и структуру металл-органических каркасов с *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислотой (H₂chdc) и 1,4-диазабиикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксидом (odabco). Оптимизированы условия реакций (кислотность среды, природа и состав растворителя, температурный эффект) для направленного получения определенных топологических и конформационных изомеров в этих системах. Впервые осуществлена кристаллизация двух конформационных изомеров металл-органического каркаса на основе конформационно лабильной H₂chdc путём варьирования условий синтеза.

3. Впервые получен ряд координационных полимеров на основе odabco с цинком(II) и марганцем(II), не содержащих других мостиковых лигандов. Показано, что для соединений Zn(II) с odabco характерно тетраэдрическое окружение, искажающееся в сторону тригонально-бипирамидального при наличии в координационной сфере ацетат-иона, а для соединений Mn(II) с odabco характерно октаэдрическое окружение.
4. Проведено исследование координационных полимеров на основе Zn(II) с мостиковыми chdc²⁻ и odabco методом спектроскопии диффузного отражения. Показан минимальный уровень поглощения света в видимой и ближней УФ-областях вплоть до $\lambda = 270$ нм, слабо зависящее от кристаллического строения координационного каркаса.
5. Для соединений $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (bpy = 2,2'-бипиридил) и $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{chdc})_3] \cdot x\text{G}$ (phen = 1,10-фенантролин) выявлена интенсивная фотолюминесценция в синей ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}$), красной ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$) и зеленой ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}$) областях с высокими квантовыми выходами до 63%. В соединениях с Eu^{3+} и Tb^{3+} ароматический хелатный лиганд играет роль эффективного фотосенсибилизатора («антенны»), а для соединений с Y^{3+} — одновременно и поглощающим и излучательным центром, причем интенсивность и квантовый выход люминесценции связаны с наличием разупорядочения лиганда-антенны.
6. Путем анализа спектров люминесценции семейства соединений $[\text{Ln}_2(\text{bpy})_2(\text{chdc})_3]$ со смешанным гетерометаллическим составом ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) установлена зависимость относительного вклада катионов в излучаемый цвет ($\text{Eu}^{3+} > \text{Tb}^{3+} \gg \text{Y}^{3+}$) и продемонстрирована возможность целенаправленного варьирования цвета эмиссии соединения. Получен белый люминофор с цветовой температурой 6126 К и квантовым выходом 20% при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 360$ нм.
7. Для металл-органического каркаса $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ (dabco = диазабицикло[2.2.2]октан) исследована структурная динамика, сопровождающая процессы гостевого обмена, активации и адсорбции паров углеводородов. Обнаружены ступенчатые переходы, связанные с частичным или полным изменением конформации (*e,e*) ↔ (*a,a*) мостиковых лигандов chdc²⁻ с обратимым восстановлением кристалличности фазы. Количество адсорбированных паров бензола при 298 К достигает 125 мл/г (5.58 ммоль/г), что превосходит большинство известных значений для микропористых координационных полимеров.
8. В процессах адсорбции газов N₂, CO₂ и CH₄ активированное соединение $[\text{Zn}_2(\text{chdc})_2(\text{dabco})]$ проявляет свойства структурно жесткого и перманентно пористого сорбента с удельным объемом пор 0.31 мл/г и площадью поверхности 705 м²/г (модель БЭТ), что превышает другие известные значения для пористых МОКП на основе мостикового лиганда chdc²⁻. Рассчитанные значения теплоты адсорбции различных газов и факторов селективностей адсорбции бинарных смесей согласуются с алифатической природой соединения и отсутствием специфических адсорбционных центров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Demakov, P. A., Poryvaev, A. S., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Fedin, M. V., Fedin, V. P., Dybtsev, D. N., Structural Dynamics and Adsorption Properties of the Breathing Microporous Aliphatic Metal–Organic Framework // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59, No. 21. – P. 15724–15732.
2. Demakov, P. A. Bogomyakov, A. S., Urlukov, A. S., Andreeva, A. Y., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P. Transition Metal coordination polymers with trans-1,4-

- cyclohexanedicarboxylate: Acidity-controlled synthesis, structures and properties // *Materials*. – 2020. – V.13, No. 2. – P. 486.
- Demakov, P. A.; Romanov, A. S.; Samsonenko, D. G.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P., Synthesis and structure of manganese(ii) coordination polymers with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octaneN, N'-dioxide: solvent and template effects // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – V. 69, No. 8. – P. 1511–1519. [3. Демаков, П. А., Романов, А. С., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Синтез и строение координационных полимеров марганца(II) с N,N'-диоксидом 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана: влияние растворителя и темплатов // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2020. – Т. 69, № 8. – С. 1511–1519].
 - Demakov, P. A., Sapchenko, S. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Gadolinium Break in a Series of Three-Dimensional trans-1,4-Cyclohexane Dicarboxylates of Rare Earth Elements // *J. Struct. Chem.* – 2019. – V. 60, No. 5. – 815–822. [4. Демаков, П. А., Сапченко, С. А., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Гадолиниевый излом в ряду трехмерных транс-1,4-циклогександикарбоксилатов редкоземельных элементов // *Журн. Структур. Хим.* – 2019. – Т. 60, №5. – С. 849 – 856].
 - Demakov, P. A., Sapchenko, S. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Coordination polymers based on zinc(ii) and manganese(ii) with 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid // *Russ. Chem. Bull.* – 2018. – V. 67, No. 3. – P. 490–496. [5. Демаков, П. А., Сапченко, С. А., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Координационные полимеры на основе цинка(II) и марганца(II) с 1,4-циклогександикарбоновой кислотой // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2018. – Т. 67, № 3. – С. 490–496].
 - Demakov, P. A., Yudina, Yu. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P., Crystal Structure of Zinc Coordination Polymers Based on 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane N,N'-dioxide: Effect of Hydrophobicity of Carboxylate Ligands // *J. Struct. Chem.* – 2021. – V. 62. – P. 403–411. [6. Демаков, П. А., Юдина, Ю. А., Самсоненко, Д. Г., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П., Кристаллическая структура координационных полимеров цинка на основе N,N'-диоксида 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана: влияние гидрофобности карбоксилатных лигандов // *Журн. Структур. Хим.* – 2021. – Т. 62, №3. – С. 429 – 438].
 - Демаков П.А. Координационные полимеры на основе транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты – строение, структурная динамика и свойства // *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»*. 9-13 апреля 2018 г. – Москва, 2018.
 - Демаков П.А. Координационные полимеры лантаноидов с транс-1,4-циклогександикарбоновой кислотой – строение, эффекты дыхания и функциональные свойства // *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»*. 8-12 апреля 2019. – Москва, 2019. С. 451.
 - Pavel A. Demakov, Danil. N. Dybtsev. Functional Trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate Metal-Organic Frameworks // *14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry «ISMSC-2019»*. 2-6 June 2019. – Lecce, Italy, 2019. P. P108.
 - P.A. Demakov, A.S. Romanov, D.N. Dybtsev. 1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTANE DI-N-OXIDE AS A PERSPECTIVE LIGAND FOR CATIONIC METAL-ORGANIC FRAMEWORKS // *XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev – 2019»*. 9-13 September 2019. – Saint-Petersburg, 2019. P. 52.

11. Pavel A. Demakov, Danil. N. Dybtsev. Functional Trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate MOFs // 3rd International Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers «EuroMOF-2019», 27- 30 October 2019. – Paris, France, 2019. P. P37.
12. Демаков П.А. Люминесцентные металл-органические каркасы с алифатическими дикарбоксилатными мостиками // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021». 12-23 Апреля 2021. – Москва, 2021.

Список использованной литературы:

- [1] Hon, P. K., Mak, T. C. W., Isolation and crystal structures of 1:3 molecular complexes of triethylenediamineN,N'-dioxide with hydrogen peroxide and water // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. – 1987. – V. 17. – P. 419–429.
- [2] Dybtsev, D. N., Chun, H., Kim, K., Rigid and flexible: A highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – V. 43, No. 38. – P. 5033–5036.
- [3] Bueken, B., Vermoortele, F., Cliffe, M. J., Wharmby, M. T., Foucher, D., Wieme, J., Vanduyfhuys, L., Martineau, C., Stock, N., Taulelle, F., Van Speybroeck, V., Goodwin, A. L., De Vos, D., A Breathing Zirconium Metal-Organic Framework with Reversible Loss of Crystallinity by Correlated Nanodomain Formation // Chem. Eur. J. – 2016. – V. 22, No. 10. – P. 3264–3267.
- [4] Niekief, F., Ackermann, M., Guerrier, P., Rothkirch, A., Stock, N., Aluminum-1,4-cyclohexanedicarboxylates: High-Throughput and Temperature-Dependent in Situ EDXRD Studies // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52, No. 15. – P. 8699–8705.
- [5] Bueken, B., Vermoortele, F., Vanpoucke, D. E. P., Reinsch, H., Tsou, C.-C., Valvekens, P., De Baerdemaeker, T., Ameloot, R., Kirschhock, C. E. A., Van Speybroeck, V., Mayer, J. M., De Vos, D., A Flexible Photoactive Titanium Metal-Organic Framework Based on a [TiIV3(μ -3-O)(O)2(COO)6] Cluster // Angew. Chem. Int. Ed. – 2015. – V. 54, No. 47. – P. 13912–13917.
- [6] Lannoeye, J., Van de Voorde, B., Bozbiyik, B., Reinsch, H., Denayer, J., De Vos, D., An aliphatic copper metal-organic framework as versatile shape selective adsorbent in liquid phase separations // Microporous Mesoporous Mater. – 2016. – V. 226. – P. 292–298.
- [7] Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1330–1352.
- [8] Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B., Luminescent functional metal-organic frameworks // Chem. Rev. – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1126–1162.

Благодарности. Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров и всех соавторов за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Дыбцеву Данилу Николаевичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций. Центру коллективного пользования ИИХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристизации образцов. В заключение, автор глубочайше признателен учителю химии Гимназии №1 Ю.В. Лапиной за не слишком строгое следование рамкам школьной программы, которое позволило на раннем этапе осознать удивительную внутреннюю красоту и упорядоченность этой науки.

ДЕМАКОВ Павел Андреевич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С
АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ МОСТИКАМИ: СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И
СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 23.06.2021 г. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. 1,5 л
Тираж 150 экз. Заказ № 659

Отпечатано в типографии «АЛЕКСПРЕСС»
ИП Малыгин Алексей Михайлович
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 6/1, оф.104
Тел. (383) 217-43-46