

На правах рукописи

САПЬЯНИК Александр Александрович

**ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

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

Научный руководитель
член-корреспондент РАН, директор
Федин Владимир Петрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник
Нечаев Михаил Сергеевич
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Кузнецова Ольга Васильевна
ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «30» мая 2018 года в 12-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

Автореферат разослан «5» апреля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) – это новый перспективный класс соединений, построенных на основе неорганических строительных блоков, состоящих из одного или нескольких катионов металлов, соединенных друг с другом посредством органических линкеров. Этот класс соединений привлекает особое внимание исследователей благодаря практически неограниченным возможностям структурного дизайна новых соединений, а значит и широкому спектру функциональных свойств. На основе МОКП разрабатываются функциональные материалы нового поколения, например, для хранения различных газов, для разделения сложных смесей веществ, в качестве химических источников тока, сенсоров, катализаторов.

Химия координационных полимеров интенсивно развивалась в течение последних двух десятилетий, благодаря чему было получено множество перспективных пористых соединений. Дальнейшие исследования в этой области проходят в сфере функционализации полученных соединений за счет использования специфических строительных блоков, которые определяют возможные области применения материалов на основе полученных МОКП. Традиционный подход к синтезу координационных полимеров подразумевает использование различных солей в качестве источников металлических центров, а полиядерные вторичные строительные блоки в подавляющем большинстве случаев получают самосборкой в процессе роста кристаллов. Использование предсинтезированных полиядерных комплексов в качестве источников вторичных строительных блоков позволяет вести синтез МОКП более рационально.

Органические линкеры разного размера и геометрии, а также содержащие функциональные группы позволяют получать изоретикулярные МОКП, отличающиеся размерами пор/каналов, или же тем, что внутренняя поверхность в них декорирована функциональными группами различной природы. Таким образом, полученные соединения могут быть использованы для разделения сложных смесей не только за счет размер-селективного фактора, но и благодаря взаимодействию адсорбата с внутренней поверхностью, что позволяет делить очень близкие по своим свойствам молекулы.

Распознавание близких по свойствам молекул необходимо и для разработки сенсоров на различные взрывоопасные, токсичные и загрязняющие вещества. Одним из наиболее эффективных способов детекции является люминесцентный отклик на включение необходимого аналита (тушение, разгорание люминесценции, изменение положения полосы испускания). Поиск и изучение новых люминесцирующих МОКП для обнаружения различных соединений, является одной из важнейших задач химии МОКП.

Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза, установление строения новых пористых металл-органических координационных полимеров, полученных с использованием молекулярных карбоксилатных гетерометаллических комплексов, и изучение их сорбционных, люминесцентных и других свойств.

Степень разработанности темы. Несмотря на все преимущества использования полиядерных молекулярных комплексов в качестве источника вторичных строительных блоков для получения координационных полимеров, на сегодняшний день такой подход получил недостаточное развитие. Представленные в литературе работы являются единичными примерами. Одной из главных особенностей подхода является возможность получения гетерометаллических вторичных строительных блоков, которые трудно синтезировать, исходя из смеси солей выбранных металлов. Тем не менее, на сегодняшний день гетерометаллические координационные полимеры, которые были получены на основе предсинтезированных комплексов, известны только для одного типа карбоксилатного ядра $\{Fe_2M(COO)_6\}$. Демонстрация возможности использования других молекулярных гетерометаллических комплексов для получения новых МОКП является важной задачей для дальнейшего развития синтетических подходов к получению координационных полимеров, а уникальные свойства, присущие гетерометаллическим МОКП позволят расширить области применения материалов на их основе.

Целью данной работы является демонстрация возможности получения новых металл-органических координационных полимеров на основе предсинтезированных гетерометаллических комплексов различной геометрии и ядерности и изучение функциональных свойств полученных соединений.

Для этого были поставлены **задачи**:

- разработка методик синтеза новых полимеров из гетерометаллических пивалатных комплексов $[Li_2M_2(piv)_6(py)_2]$ и $[M_2LnX(piv)_6L_2]$ (где М – катион переходного металла, Ln – катион лантанида, X – противоион, **Hpiv** – пивалиновая кислота, а L – растворитель или N-донорный лиганд);
- определение кристаллической структуры и характеристика полученных соединений (РСА, РФА, элементный, термогравиметрический анализы, ИК-спектроскопия);
- изучение перманентной пористости соединений, сорбции и разделения газов;
- исследование люминесцентных свойств пористых координационных полимеров и соединений включения на их основе.

Научная новизна. Экспериментально доказано, что выбранные гетерометаллические пивалатные комплексы могут выступать в качестве прекурсоров для получения МОКП, которые невозможно получить традиционными методами синтеза координационных полимеров, исходя из простых

солей соответствующих металлов. Показано, что изоретикулярные координационные полимеры $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R-bdc})_3(\text{bpy})]$ ($\text{H}_2\text{R-bdc}$ = терефталевая кислота с различными функциональными группами в бензольном кольце, $\text{R} = \text{H}$, Br , NO_2 , NH_2 ; bpy = 4,4'-бипиридил) являются перманентно пористыми материалами с высокой удельной площадью поверхности. Изучение сорбции газов показало, что эти координационные полимеры обладают высоким сродством к углекислому газу. Координационный полимер, где $\text{R} = \text{NO}_2$, обладает наибольшей емкостью по отношению к диоксиду углерода, а так же высокой селективностью для разделения промышленно важной смеси бензол/циклогексан. Получен ряд соединений включения на основе гетерометаллических каркасов $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{solv})_4]$ $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$ (dmf = N,N-диметилформамид, H_3bpdc = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, H_3btc = тримезиновая кислота, H_3btb = 1,3,5-бензолтрибензойная кислота, dabco = диазобикаклооктан, solv = диметилацетамид или N-метилпирролидон), изучены их фотолюминесцентные свойства. Показана зависимость интенсивности люминесценции каркаса хозяина от природы гостя, в частности, обнаружены все три типа люминесцентного отклика с тушением, разгоранием и изменением положения полосы эмиссии. В рамках проведенных исследований получены и охарактеризованы 25 новых координационных полимеров и соединений включения на их основе, строение 20 из них установлено методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость. Продемонстрированная селективность серии координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R-bdc})_3(\text{bpy})]$ при сорбции углекислого газа по отношению к метану показывает перспективность использования координационных полимеров в практических приложениях для улавливания CO_2 из газовых смесей, в частности для очистки природного газа.

Полученные нами данные по селективному разделению промышленно важной смеси бензол/циклогексан координационным полимером $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ сопоставимы с наилучшими результатами известными в литературе и представляют большой интерес для промышленного процесса получения циклогексана гидрированием бензола.

Обнаружение зависимости фотолюминесценции координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$ от природы гостевых молекул показывает перспективность применения данных материалов для разработки новых сенсоров.

Методология и методы диссертационного исследования. Данная работа выполнена в области синтетической химии координационных полимеров. Основной частью работы является получение и характеристика новых металл-органических координационных полимеров, выращивание их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа – **РСА** и приготовление

образцов для аналитических процедур, а также изучение физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались следующие методы: РСА, рентгенофазовый – **РФА** и элементный анализы, термогравиметрический анализ – **ТГА**, ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах ^1H . Для подтверждения перманентной пористости изучалась сорбция азота или диоксида углерода; по изотермам сорбции углеводородов рассчитывались факторы селективности разделения газовых смесей. Были получены спектры люминесценции соединений и определены квантовые выходы. Расчёты констант селективности проводились по теории идеального адсорбционного растворения (**IAST**).

На защиту выносятся:

- методики синтеза и данные о составе и строении новых координационных полимеров;
- результаты по изучению сорбционного поведения серии изоретикулярных микропористых координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R-bdc})_3(\text{bpy})]$;
- методики синтеза и данные о составе и строении соединений включения на основе пористых координационных полимеров $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$;
- результаты по изучению фотолюминесцентных свойств $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$ и соединений включения на их основе;
- результаты по изучению селективного разделения бензол/циклогексан за счет адсорбции паров бензола из смесей с различным соотношением бензол:циклогексан координационным полимером $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно проводил все описанные в экспериментальной части синтеза соединений, интерпретацию их ИК-спектров, спектров люминесценции, термограмм, дифрактограмм, пробоподготовку для элементного анализа, измерения сорбции газов, пробоподготовку для ЯМР спектроскопии и интерпретацию всех полученных данных, а также отбор кристаллов и непосредственно РСА большей части образцов и предварительную расшифровку полученных данных. Уточнение кристаллических структур полученных соединений выполнено совместно с к.х.н. Д.Г. Самсоненко. Обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 8 конференциях: 2nd European Conference on Metal-Organic Frameworks and

Porous Polymers (Делфт, 2017); 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (Мельбурн, 2017); IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2017); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Е.В. Соболева (Новосибирск, 2016); International Workshop on Porous Coordination Polymers (Алтай, 2016); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная чл.-к. АН, профессору Г.Б. Бокию (Новосибирск, 2015); Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Бердск, 2015); Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Сендай, 2015).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 5 статьях, из них 2 в российских рецензируемых журналах, и 3 в рецензируемых зарубежных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и тезисах 8 докладов на российских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Экспериментальные данные получены комплексом независимых физико-химических методов, признанных в литературе достаточными для достоверной характеристики подобных систем. Основные результаты работы докладывались на российских и зарубежных конференциях, где получили высокую оценку. Кроме того, полученные данные были опубликованы в рецензируемых журналах, что также свидетельствует о признании их достоверности.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Результаты, полученные в ходе работы, соответствуют области исследования специальности п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 82 рисунка и 4 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл. 3), выводов, списка цитируемой литературы (154 наименования).

Диссертационная работа выполнена в ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии»; программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе», номер гос.регистрации: 0300-2014-0010, а также при поддержке грантов РФФИ (17-53-16015), РФФ (14-23-00013) и Мегагранта (14.Z50.31.0006). Исследование было поддержано премиями и стипендией им. академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава посвящена обзору литературы по использованию предсинтезированных полиядерных комплексов, в том числе гетерометаллических, в качестве источников вторичных строительных блоков для получения МКОП. Обзор состоит из двух частей: (i) полиядерные гомо- и гетерометаллические комплексы в качестве строительных блоков для синтеза МОКП, (ii) другие примеры использования предсинтезированных соединений для получения пористых каркасов. В первом разделе изложение идет с увеличением нуклеарности исходных комплексов: полиядерные строительные блоки $\{M_2(COO)_4\}$, $\{M_3O(COO)_6\}$, $\{Zn_4O(COO)_6\}$, $\{M_3(COO)_6\}$, $\{Zr_6O_8(COO)_{12}\}$. В представленном обзоре обобщены примеры успешного дизайна металл-органических каркасов из дискретных полиядерных комплексов, и показана перспективность и значимость разрабатываемого метода для получения пористых материалов с желаемой функциональностью.

Во **второй главе** приведен перечень применяемого в работе оборудования и реактивов, приведены методики синтеза 25 новых МОКП (см. табл. 1) из предсинтезированных молекулярных комплексов $[Co_2Gd(NO_3)(piv)_6(py)_2]$, $[Cd_2Eu(piv)_7(H_2O)_2]$, $[Zn_2Eu(OH)(piv)_4(NO_3)_2(phen)_2]$ и $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$, $[Li_2Co_2(piv)_4(py)_2]$, предоставленных д.х.н. М.А. Кискиным (Институт общей и неорганической химии РАН), и соединений включения на их основе. ИК-спектры в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$ регистрировали в таблетках с KBr на фурье-спектрометре Vertex 80 в лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИХХ СО РАН. Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере He на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов со скоростью $10^\circ/\text{мин}$. Элементный анализ выполнен в аналитической лаборатории ИХХ СО РАН на приборе Eurovector 600. Данные РФА получены на порошковых дифрактометрах Shimadzu XRD 7000S (излучение Cu-K α , $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$). Спектры флуоресценции записаны на приборе Varian Cary Eclipse. Сорбция газов измерена на волнометрическом сорбтометре Quantochrome Autosorb IQ, паров – Quantochrome Autosorb IQ с приставкой для измерения сорбции паров. Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1–10**, **15**, **16**, **18–21**, **23–25** получены при 130K на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$, ω -сканирование), для соединения **22** при 120K на автоматическом дифрактометре Agilent GV1000 оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (вращающийся анод, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184\text{ \AA}$). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров

элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro.

Т а б л и ц а 1

Полученные в работе соединения

№	Формула	Методы исследования
1	$[Zn(Hibdc)_2] \cdot DMF$	РСА
2	$(H_2NMe_2)[Li_2Zn_3(H_2O)(dmf)(Hbtc)_3(btc)] \cdot 6DMF \cdot H_2O$	РСА
3	$[CoGd(dma)_3]_2(bdc)_5 \cdot 2DMA$	РСА, РФА, ИК, ЭА
4	$[ZnEu(dma)_2]_2(bdc)_5 \cdot 4DMA$	РСА, РФА, ИК, ЭА
5	$[CdEu(dma)_3]_2(bdc)_5 \cdot 2DMA$	РСА, РФА, ИК, ЭА
6	$[LiZn]_2(bpdc)_3(dma)_4 \cdot 3DMA \cdot H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
7	$[LiZn]_2(bpdc)_3(nmp)_4 \cdot 4DMA$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
8	$[Li_2Zn_2(H_2O)_2(bpp)(bpdc)_3] \cdot 7DMF$	РСА
9	$[LiCo(btc)(dma)_2] \cdot 2DMA$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
10	$[LiZn(btc)(dma)_2] \cdot DMA$	РСА
11	$[LiZn(btc)(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5DMF$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
12	$[LiZn(btc)(dma)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
13	$[LiZn(btc)(nmp)_2(H_2O)_2] \cdot 2NMP$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
14	$[LiCo(btb)(dmf)_2] \cdot 2DMF$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
15	$[LiCo(btb)(dma)_2] \cdot 2DMA$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
16	$[LiZn(btb)(dmf)_2] \cdot 2DMF \cdot H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
17	$[LiZn(btb)(dma)_2] \cdot 2DMA$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
18	$(H_2NMe_2)[LiZn(tdc)_2(dmf)] \cdot 2DMF$	РСА, РФА, ЭА, ТГА
19	$[LiZn]_2Li_2Zn_2(tdc)_6(dmf)_6 \cdot 8DMF$	РСА, РФА, ЭА, ТГА
20	$[Li_2Zn_2(fdc)_3(dmf)_2] \cdot 2DM \cdot H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
21	$[Li_2Zn_2(bpdc)_3(dabco)] \cdot 9DMF \cdot 4H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
22	$[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)] \cdot 3DMF \cdot CH_3CN \cdot H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
23	$[Li_2Zn_2(Br-bdc)_3(bpy)] \cdot 2DMF \cdot CH_3CN \cdot H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
24	$[Li_2Zn_2(NO_2-bdc)_3(bpy)] \cdot 2DMF \cdot H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
25	$[Li_2Zn_2(NH_2-bdc)_3(bpy)] \cdot DMF \cdot CH_3CN \cdot 3H_2O$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разделена на три части, а именно, синтез и структура полученных соединений, изучение люминесцентных свойств МОКП и соединений включения, сорбционное поведение перманентно пористых каркасов.

Гетерометаллические пивалатные комплексы $\{Li_2M^{II}_2\}$ и $\{M^{II}_2Ln\}$ в качестве прекурсоров для синтеза МОКП

Сложная фрагментация исходного $\{Li_2Zn_2\}$ фрагмента

При взаимодействии гетерометаллического карбоксилатного комплекса состава $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ с изофталевой кислотой (**H₂ibdc**) или тримезиновой кислотой (**H₃btc**) при нагревании в диметилформамиде, получены два новых металл-органических координационных полимера $[Zn(Hibdc)_2] \cdot DMF$

(1), $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})(\text{Hbtc})_3(\text{btc})] \cdot 6\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2). Эти соединения получены в виде небольшого количества пластинчатых кристаллов, структура полученных соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, состав установлен также по данным РСА. В изучаемых реакциях структура исходного $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$ фрагмента не сохраняется. Происходит сложная фрагментация этого четырехъядерного блока, в том числе с образованием биядерных гетерометаллических димеров $\{\text{LiZn}\}$.

Синтез и строение МОКП на основе биядерных гетерометаллических $\{\text{LiM}^{\text{II}}(\text{COO})_3\}$ и $\{\text{M}^{\text{II}}\text{Ln}(\text{COO})_3\}$ вторичных строительных блоков

В качестве исходных соединений были выбраны два типа пивалатных гетерометаллических комплексов состава $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) и $[\text{M}_2\text{Ln}(\text{X})(\text{piv})_4(\text{L1})_2(\text{L2})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}$; $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{X} = \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{piv}^-$; $\text{L1} = \text{piv}^-, \text{NO}_3^-$, $\text{L2} = \text{phen}, \text{py}, \text{H}_2\text{O}$). Основной принцип синтеза заключается в замещении монотопных лигандов политопными для получения протяженной структуры полимеров. Такими заместителями могут служить ди- и трикарбоксилат-анионы, которые могут замещать как пивалат-анион в экваториальном положении, так и пиридин (**py**) или L2 в аксиальном, а также N-донорные лиганды, которые могут замещать только пиридин или L2 в аксиальном положении.

Рассмотрение полученных МОКП начнем с примеров, когда геометрия исходного комплекса сохраняется частично. В случае трехъядерного лантанидного исходного комплекса, образование координационных полимеров на основе такого фрагмента может быть затруднено низкой симметрией вторичного строительного блока из исходного комплекса. Тем не менее, биядерный гетерометаллический 5-связный фрагмент, который образуется при удалении одного из катионов d -металла, представляет не меньший интерес для синтеза МОКП

(рис. 1). Нам удалось получить три изоструктурных координационных полимера, где такой строительный блок $\{\text{MLn}(\mu\text{-RCOO})_3(\text{RCOO})_2\}$ образуется из трех разных исходных пивалатных комплексов при реакции с терефталевой кислотой в сольвотермальных условиях:

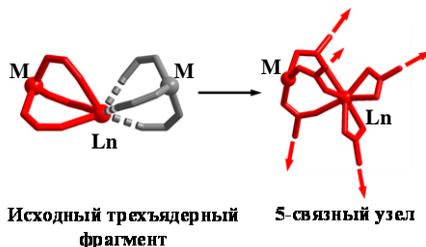
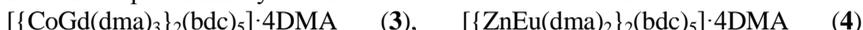


Рис. 1. Фрагментация трехъядерного комплекса $\{\text{M}_2\text{Ln}\}$

двух терефталатных лигандов. В трехмерной структуре каркаса присутствует система пересекающихся каналов, заполненных координированными и гостевыми молекулами диметилацетамида. Рассчитанный доступный для растворителя объем с учетом координированных молекул DMA составляет 20%.

У пивалатного тетраядерного комплекса $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ в координационном окружении центральных катионов лития присутствуют μ_3 -атомы кислорода карбоксильных групп, связанных с двумя катионами лития. Разрыв одной такой связи приводит к образованию идентичных биядерных $\{\text{LiM}\}$ трикарбоксилатных фрагментов. Такие фрагменты могут образовывать 3-х и 4-х связные узлы в структуре полимера при замещении сначала трех исходных пивалатных фрагментов, а затем пиридина в аксиальном положении (рис. 2). В частности, в реакциях молекулярных комплексов

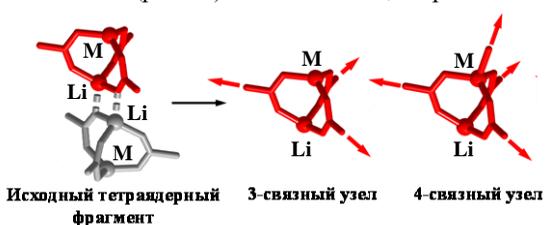


Рис. 2. Фрагментация четырехядерного комплекса $\{\text{Li}_2\text{M}_2\}$

строительного блока (6, 7, 9–17), а также координационный полимер на основе четырехсвязного узла (8) за счет дополнительного замещения пиридина дитопным бис(пиридил)пропаном. Рассмотрим подробнее некоторые наиболее интересные примеры.

В реакции тетраядерного пивалатного комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с бифенилдикарбоновой кислотой (H_2bpdc) в различных растворителях было получено два изоструктурных координационных полимера на основе биядерного $\{\text{LiZn}\}$ гетерометаллического фрагмента $[\text{LiZn}(\text{bpdc})_{3/2}(\text{dma})_2] \cdot 3\text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) и $[\text{LiZn}(\text{bpdc})_{3/2}(\text{nmp})_2] \cdot 4\text{DMA}$ (7). В структуре соединений вторичные строительные блоки связаны друг с другом бифенилдикарбоксилатными линкерами в слое с топологией пчелиных сот, которые переплетаются друг с другом, образуя новые двойные слои, упакованные по типу АВАВ. В такой трехмерной упаковке присутствует 2D система каналов, а рассчитанный доступный для растворителя объем составляет 33%. Если в реакцию исходного комплекса с бифенилдикарбоновой кислотой в DMF добавить дитопный мостиковый бис(пиридил)пропан, то кроме замещения всех пивалат-

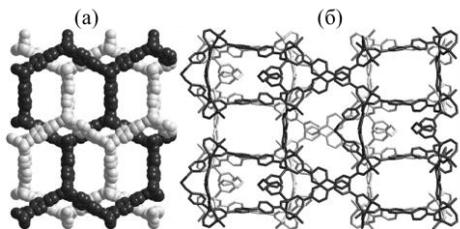


Рис. 3. Структура слоя в 6, 7 (а); взаимопорастание в 8 (б)

анионов происходит также замещение пиридина. Полученные четырехсвязные вторичные строительные блоки связываются в трехмерную взаимопропоршную структуру с алмазной топологией $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpp})(\text{bpdc})_3] \cdot 7\text{DMF}$ (**8**). Не смотря на такое взаимопрорастание двух независимых сеток, в структуре остается порядка 43% доступного для растворителя объема и система пересекающихся каналов.

Для получения каркасных структур были взяты трикарбоновые кислоты: тримезиновая (**H₃btc**) и 1,3,5-бензолтрибензойная (**H₃btb**). В реакции $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ или $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ пивалатного комплекса с тримезиновой кислотой были получены два изоструктурных координационных полимера с трехмерной структурой $[\text{LiCo}(\text{btc})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**9**) и $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2] \cdot \text{DMA}$ (**10**) в хиральной паре пространственных групп $P4_32_12$ и $P4_12_12$. В биядерном гетерометаллическом фрагменте пивалат анионы замещаются тримезат-анионами, а тетраэдрическое окружение обоих катионов металлов дополняют координированные молекулы DMA. Полученная трехмерная структура имеет топологию силицида стронция. Система полостей занимает 42% от объема ячейки. Координационный полимер **9** всегда воспроизводится с хорошим выходом, в то время как каркас **10**

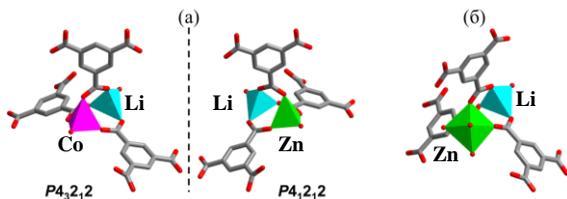


Рис. 4. Вторичный строительный блок в **9, 10** (а); и **11–13** (б).

Координационное окружение катионов металлов показано полиэдрами

не является основным продуктом реакции. Основным и практически всегда единственным продуктом реакции является соединение, которое имеет так же трехмерный каркас с топологией силицида стронция $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**), в котором несколько искажается координационное окружение цинка (рис. 4), за счет чего меняется система полостей в структуре. Кроме того, изоструктурные этому соединению каркасы были получены в DMF и NMP $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5\text{DMF}$ (**11**), $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{nmp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NMP}$ (**13**), соответственно. Интересно, что при взаимодействии с 1,3,5-бензолтрибензойной кислотой, которая является геометрическим аналогом тримезиновой, получают только слоистые координационные полимеры $[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (**14**), $[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**15**), $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**), $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (**17**). Здесь гетерометаллические трикарбоксилатные вторичные строительные блоки связываются в структуру с топологией пчелиных сот. Слои упаковываются в ABCD манере и в получившейся трехмерной упаковке есть небольшие каналы, занимающие 25% от объема ячейки. Было получено 4 изоструктурных координационных полимера (**14–17**) на основе литий-цинкового

и литий-кобальтового биядерного фрагмента, отличающихся координированными молекулами растворителя DMA или DMF.

Синтез и строение координационных полимеров на основе $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ и гетероциклических карбоксилатных лигандов – переход от биядерных к тетраядерным узлам

Согласно структурным данным, рассмотренным выше для соединений **6–8**, полученных при взаимодействии линейных дикарбоксилатных линкеров с тетраядерным комплексом, можно сделать вывод, что при такой комбинации реагентов невозможно получить трехмерные структуры, а наиболее вероятным исходом является разрыв тетраядерного $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$ фрагмента с образованием биядерного $\{\text{LiZn}\}$, что в свою очередь приводит к получению слоистых структур с топологией пчелиных сот. В то же время использование нелинейных, например, трикарбоксилатных линкеров, в некоторых случаях позволяет получать трехмерные структуры **9–13** без использования дополнительного линкера. Гетероциклические фуран- и тиофендикарбоновые кислоты с одной стороны удовлетворяют требованию о нелинейной геометрии для получения каркасов, с другой стороны имеют гетероатом в структуре лиганда.

Три соединения $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{LiZn}(\text{tdc})_2(\text{dmf})] \cdot 2\text{DMF}$ (**18**), $[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{tdc})_6(\text{dmf})_6] \cdot 8\text{DMF}$ (**19**) и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{fdc})_3(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**20**) синтезировали нагреванием комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с одной из гетероциклических кислот (тиофен- или фурандикарбоновой) в DMF. Координационный полимер **18** имеет в структуре биядерный $\{\text{LiZn}\}$ 4-связный узел (рис. 5) и состоит из двух трехмерных алмазоподобных взаимопроросших сеток. В структуре есть сеть каналов, занимающая 50% от объема ячейки. Следующий координационный полимер **19** на основе двух типов вторичных строительных блоков $\{\text{LiZn}\}$ и $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$ является каркасной структурой, в которой можно идентифицировать два типа каналов $5 \times 10 \text{ \AA}$ и $7 \times 9 \text{ \AA}$. Еще один координационный полимер **20** содержит в своей структуре только исходный гетерометаллический фрагмент в качестве шестисвязного вторичного строительного блока. Структура является каркасной и имеет 2D-систему каналов.

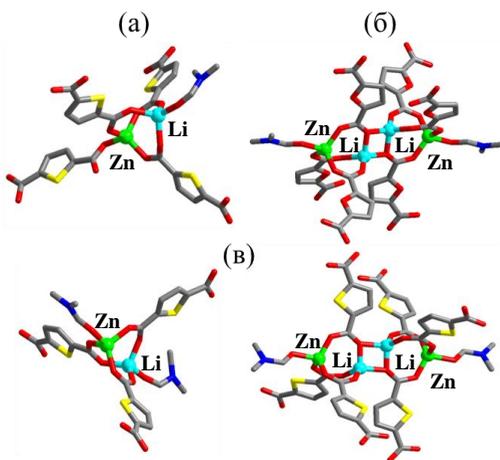


Рис. 5. Вторичный строительный блок в **18** (а); **20** (б). Два типа блоков в **19** (в)

Синтез и строение координационных полимеров на основе $\{Li_2Zn_2\}$ тетраэдерного фрагмента

На основании представленных выше результатов, можно сделать вывод о том, что сохранение тетраэдерной структуры исходного вторичного строительного блока возможно.

В настоящем разделе рассматриваются реакции молекулярного гетерометаллического комплекса $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$, в которых происходит замещение не только пивалатных лигандов на дитопные карбоксилаты, но и замещение координированного пиридина на дитопные мостиковые N-донорные лиганды. В качестве таких азотсодержащих

лигандов использовали стерически жесткие лиганды dabco и bpy, которые широко распространены в химии пористых металл-органических координационных полимеров. Соединение $[Li_2Zn_2(bpdc)_3(dabco)] \cdot 9DMF \cdot 4H_2O$ (**21**) получено в реакции $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ с бифенилдикарбоновой кислотой и азотсодержащим лигандом dabco в DMF в сольвотермальных условиях. Вторичный строительный блок содержит исходный тетраэдерный фрагмент (рис. 6). Металл-органическая каркасная структура является потенциально высокопористой с системой пересекающихся каналов большого диаметра и доступным для растворителя объемом порядка 65%. Важно еще раз отметить, что мы показали, что в случае тетраэдерного исходного комплекса

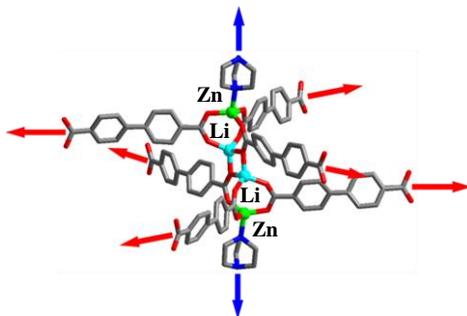


Рис. 6. Направления роста структуры в **21** за счет шести дикарбоксилатных линкеров и двух мостиковых лигандов dabco

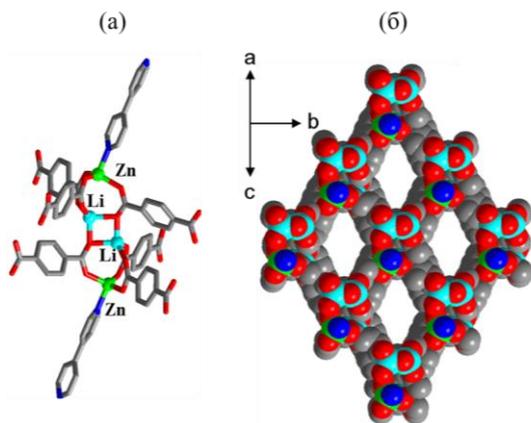


Рис. 7. Вторичный строительный блок (а) / и проекция структуры в **22** (б)

можно достичь не только сохранения исходного гетерометаллического фрагмента, но и добиться замещения как пивалат-анионов, так и пиридина дитопными линкерами различной природы с образованием восьмилчленного гетерометаллического узла, что потенциально важно для создания более жестких каркасов, способных сохранять структуру после активации. Наиболее уникальным примером такого полного

замещения является серия изоретикулярных соединений, полученная нами на основе бипиридила и терефталевой кислоты с различными заместителями в бензольном кольце ($H_2R\text{-bdc}$, где $R = H, Br, NO_2, NH_2$). Полученные каркасные структуры имеют сложную трехмерную самопроросшую топологию и систему полостей порядка 7\AA в диаметре, соединенных по четырем направлениям окошками (рис. 7), диаметр которых уменьшается при увеличении заместителя в бензольном кольце терефталата. Доступный для растворителя объем варьируется в диапазоне от 37%, когда заместитель – нитрогруппа, до 45%, когда заместитель водород (рис. 8).

Таким образом, было показано, что гетерометаллические пивалатные комплексы могут служить источниками предсинтезированных вторичных [Li₂Zn₂(Br-bdc)₃(bpy)] [Li₂Zn₂(NO₂-bdc)₃(bpy)] [Li₂Zn₂(NH₂-bdc)₃(bpy)] строительных блоков для получения МОКП на их основе.

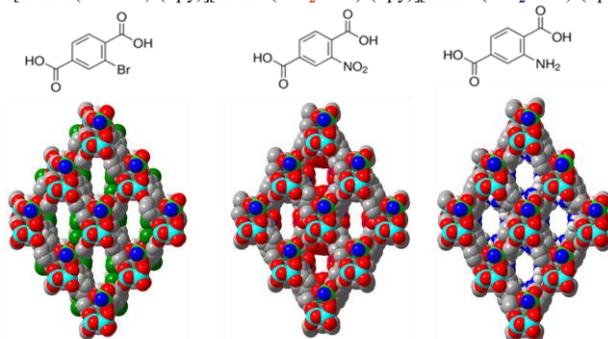


Рис. 8. Проекция структуры в 23–25 перпендикулярно каналам

при использовании жестких дитопных линейных карбоксилатов можно получать слоистые координационные полимера на основе биядерного {LiM} фрагмента. Использование тритопных линкеров приводит к большому разнообразию вариантов, как слоистых координационных полимеров, так и трехмерных каркасов, а в реакциях с нелинейными дитопными карбоксилатами получены трехмерные структуры, в том числе и с сохранением исходного тетраядерного фрагмента {Li₂Zn₂}.

Использование двух типов линкеров – дитопных карбоксилатов и дитопных мостиковых азотсодержащих линкеров для замещения пивалат-анионов и пиридина, соответственно, позволяет сохранить структуру исходного четырехядерного фрагмента {Li₂Zn₂}, при этом связность узлов оказывается максимальной (8), что потенциально важно для создания более жестких каркасов, способных сохранять структуру после активации.

Изучение люминесцентных свойств полученных координационных полимеров

В работе люминесцентные свойства изучены для МОКП, содержащих катионы Li(I), Zn(II) и Eu(III). Как известно, Li(I) и Zn(II) не участвуют

в люминесценции с переносом заряда на лиганд [1], поэтому соответствующие комплексы металлов демонстрируют преимущественно лигандцентрированное люминесцентное поведение. Для координационных полимеров на основе катионов Eu(III) характерна люминесценция с переносом энергии с фотовозбужденного органического линкера на катион лантанида.

Для исследования люминесцентных свойств соединения $\{[ZnEu(dma)_2]_2(bdc)_5\} \cdot 4DMA$ (**4**), были записаны твердотельные спектры флуоресценции при комнатной температуре. Поскольку в структуре соединения присутствуют два типа терефталатных линкеров, можно было ожидать в спектре люминесценции два типа полос. Первая обусловлена внутрилигандной люминесценцией терефталатного мостика, соединяющего катионы цинка и европия, вторая полоса – переносом заряда с лиганда, координированного только к европию, на катион лантанида. Действительно, при возбуждении на длине волны 290 нм в спектре люминесценции присутствует два типа полос, первая в области 380 нм характеристичная полоса для внутрилигандной люминесценции терефталатного линкера, второй набор полос в красной области спектра соответствует люминесценции лантанид-иона Eu (рис. 9). Квантовый выход составил 7% для обоих типов люминесценции.

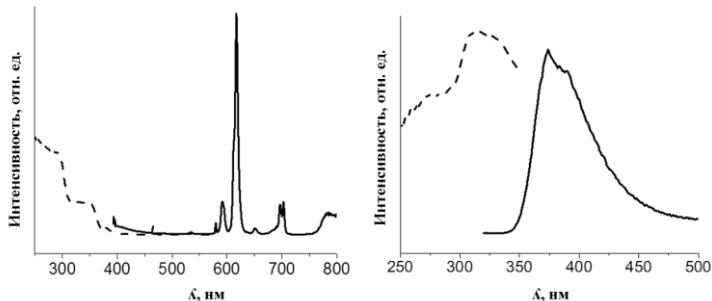


Рис. 9. Спектры возбуждения (пунктиром) и испускания образца соединения **4** в разных областях спектра

Было изучено люминесцентное поведение литий-цинковых МОКП, содержащих остатки тримезиновой и бензолтрибензойной кислот $[LiZn(btc)(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5DMF$ (**11**), $[LiZn(btb)(dmf)_2] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ (**16**). Люминесценция в обоих случаях имеет лигандцентрированную природу ($\lambda_{Em} = 370$ нм при $\lambda_{Ex} = 300$ для **11**, $\lambda_{Em} = 350$ нм при $\lambda_{Ex} = 300$ для **16**). Показано, что включение различных нитроароматических молекул в такие пористые структуры приводит к интересному изменению люминесцентных свойств. Кроме ожидаемого [1] тушения люминесценции по механизму переноса заряда на электронно-дефицитную ароматическую систему в результате электроноакцепторного эффекта нитрогруппы, происходит так же смещение полосы очень слабой люминесценции соединений включения в красную область, что связано с образованием, так называемых, эксимеров,

что меняет энергию перехода между возбужденным и невозбужденным состоянием в люминесцирующей молекуле. Выбор самих гостевых молекул обусловлен желанием изучить возможность детекции потенциально взрывоопасных веществ, поэтому нитробензол (**NB**), 2-нитро-м-ксилол (**NX**) и 2,6-диметилнитробензол (**DMNB**) являются подходящими модельными соединениями.

Слоистые соединения на основе бифенилдикарбоновой кислоты $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4] \cdot 3\text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4] \cdot 4\text{NMP}$ (**7**), как и в предыдущем случае демонстрируют лигандцентрированную люминесценцию ($\lambda_{\text{Em}} = 370$ нм при $\lambda_{\text{Ex}} = 345$ нм), тушение которой ожидаемо, происходит при включении нитробензола. Более интересное люминесцентное поведение было обнаружено для каркасного полимера на основе аниона этой кислоты и гетероциклического лиганда dabco $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 9\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**). Активированный каркас **21** (без гостевых молекул в порах) демонстрирует максимум эмиссии $\lambda_{\text{Em}} = 395$ нм, тогда как свежесинтезированный **21** характеризуется пиком $\lambda_{\text{Em}} = 340$ нм. Для **21** с включенными бензиловым спиртом, ацетофеноном и анизолом положение полосы испускания заметно изменяется и составляет $\lambda_{\text{Em}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{Em}} = 400$ нм и $\lambda_{\text{Em}} = 400$ нм, соответственно. Интересно, что интенсивность люминесценции соединений включения в несколько раз выше, чем для активированного соединения, что является редким примером разгорания люминесценции при включении гостевых молекул в пористые каркасы. Измеренные квантовые выходы люминесценции составляют 6.4% для активированного **21**, 2.4% для свежесинтезированного, 2.0%, 14.5% и 37% для образцов с ацетофеноном, бензиловым спиртом и анизолом, соответственно. Значительные сдвиги максимумов люминесценции, существенное изменение интенсивностей излучения, а также подтвержденная устойчивость пористого каркаса **21** при включении различных гостевых молекул показывают потенциал для возможного использования этого соединения для детекции ароматических молекул и других сенсорных применений.

Для каркасного координационного полимера на основе аниона терефталевой кислоты и бипиридила $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**22**) была обнаружена похожая зависимость. Для данного координационного полимера характерны два типа внутрелигандных переходов на терефталатном линкере (возбуждение на 320 нм) и бипиридилном (на 380 нм). Включение различных ароматических молекул влияет только на интенсивность люминесценции бипиридилной системы, в то время как положение полосы люминесценции, соответствующей терефталату зависит от природы гостевых молекул (рис. 10), поскольку в структуре координационного полимера π -электронная система bdc^{2-} доступна для взаимодействия с ароматическими гостевыми молекулами с образованием эксиплексов, в отличие от бипиридила.

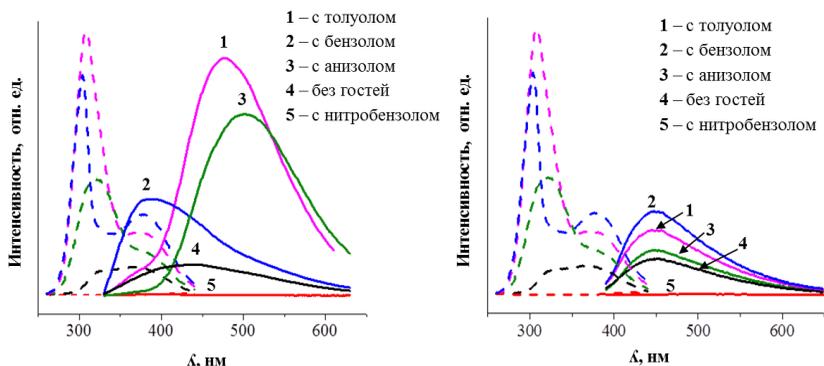


Рис. 10. Спектры возбуждения (пунктиром, $\lambda_{\text{Ex}} = 320$ справа, $\lambda_{\text{Ex}} = 380$ нм слева) и испускания образцов соединения **22**, его соединений включения

Таким образом, было показано, что МОКП на основе $\{\text{LiZn}\}$ вторичных строительных блоков являются хорошими кандидатами для создания сенсоров для детекции широкого спектра аналитов. В частности, большинство $\{\text{LiZn}\}$ координационных полимеров могут использоваться для детекции нитроароматических соединений при полном тушении люминесцентного отклика. Возможна селективная детекция ароматических молекул в зависимости от природы заместителей в бензольном кольце при изменении интенсивности, квантового выхода и длины волны эмиссии.

Сорбция и разделение газов

Для пористых металл-органических координационных полимеров, полученных в настоящей диссертации, выполнены эксперименты по сорбции таких газов как азот, диоксид углерода, метан, а также паров бензола и циклогексана.

Среди полученных соединений наиболее интересной для изучения сорбционных свойств является серия соединений на основе бипиридила и терефталат-анионов с различными заместителями. Вначале были получены образцы соединений после удаления гостевых молекул – $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$ (**22**), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Br-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**23**), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**24**), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**25**). Перманентная пористость этих соединений была показана при измерении изотерм сорбции азота при 77К. Три соединения показывают изотермы с существенными петлями гистерезиса, тогда как соединение с нитрогруппой (**24**) демонстрирует изотерму с незначительным гистерезисом между кривыми адсорбции-десорбции. Согласно данным РФА гистерезис может быть обусловлен обратимыми структурными перестройками (дыханием) каркасов при увеличении давления газа. Нитрогруппы блокируют некоторые из боковых окон каналов, тем самым изолируя 1D-каналы в пористой структуре. Эта структурная особенность приводит к сорбции без гистерезиса в изотерме по сравнению с дру-

гими соединениями, которые имеют трехмерные пористые структуры с пересекающимися каналами. Вычисленные значения удельной площади поверхности и параметров пористой структуры показаны в табл. 2. Полученные данные для площади внутренней поверхности и объема пор коррелирует с объемом заместителей в бензольном кольце терефталатного линкера.

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные параметры пористости структур

Соединение	Площадь поверхности/ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ БЭТ	$V_{\text{пор}} / \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{адс}}(\text{N}_2)^a / \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
22 (R = H)	1052 ^b	0.466	301
23 (R = Br)	655 ^b	0.310	200
24 (R = NO ₂)	742	0.354	229
25 (R = NH ₂)	876 ^b	0.392	253

^a измерено или рассчитано при $P/P_0 = 0.95$;

^b рассчитано по изотермам десорбции.

Для соединений **22–25** была изучена сорбция CH₄ и CO₂ при 273K (табл. 3). Интересно, что обнаружена обратная корреляция в этом эксперименте между сорбционной способностью CO₂ и CH₄ по отношению к размеру/объему пор, а именно, материалы, имеющие больший объем пор и площадь поверхности показывают самые низкие емкости CO₂ и CH₄. Это объясняется тем, что в отсутствие сильных взаимодействий между молекулами газа и поверхностью слабые ван-дер-Ваальсовы взаимодействия должны играть ключевую роль в связывании субстрата при нормальных условиях. Высокополярные NO₂-группы могут образовывать сильные диполь-дипольные взаимодействия с квадруполем в CO₂ или наведенным диполем в CH₄ (емкость по CO₂ составила 106 см³·г⁻¹, по CH₄ – 23 см³·г⁻¹ для **24**). Коэффициенты селективности для разделения смеси CO₂/CH₄ были оценены тремя стандартными методами: i) как отношение объемов адсорбированных газов, ii) как отношение констант Генри и iii) согласно теории идеального адсорбционного растворения (IAST). Селективность разделения CO₂/CH₄ для соединений **22, 23, 24** слабо зависит от состава газовой смеси, в то время как для соединения **25** она растет с увеличением доли CO₂ в газовой смеси ($p = 1$ бар: $\alpha = 5$ при $x(\text{CO}_2) = 0.1$; $\alpha = 6$ при $x(\text{CO}_2) = 0.5$; $\alpha = 7$ при $x(\text{CO}_2) = 0.9$, где α – фактор селективности, рассчитанный по отношению мольных долей компонентов смеси в адсорбированной и газовой фазе, x – мольная доля CO₂ в газовой фазе). Значения фактора селективности выше для **25**, тогда как селективность нефункционализированного **22** является самой низкой среди изученных пористых каркасов.

**Объем адсорбированного газа, рассчитанные константы Генри
и факторы селективности**

№	$V_{\text{адс}}^a / \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		Константа Генри $K_H, \text{мл} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$		Фактор селективности α		
	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	$V(\text{CO}_2)/V(\text{CH}_4)$	$K_H(\text{CO}_2)/K_H(\text{CH}_4)$	IAST ^b
22	33	9	47.44	6.93	3.7	6.8	3.3
23	59	14	106.96	17.90	4.2	6.0	4.6
24	106	23	224.8	29.48	4.6	7.6	4.2
25	29	5	54.62	5.836	5.8	9.3	6.0

^a измерено или рассчитано при $P/P_0 = 0.95$;

^b рассчитано при $x(\text{CO}_2) = 0.5$.

Следующим этапом в исследовании сорбционных свойств серии изоретикулярных соединений **22–25** было изучение возможности разделения смеси бензола и циклогексана. Для этого были получены изотермы сорбции обоих углеводородов при комнатной температуре и давлении насыщенных паров каждого из них. Оказалось, что для всех четырех изоструктурных каркасов наблюдается определенная разница в сорбции бензола и циклогексана – во всех случаях емкость по бензолу была выше (табл. 4). Наибольшее значение фактора селективности, можно ожидать в случае соединения **24**.

Таблица 4

Объем адсорбированного газа, и факторы селективности

№	Бензол, $V_{\text{адс}}^a / \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Циклогексан, $V_{\text{адс}}^a / \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Фактор селективности α , $V(\text{CO}_2)/V(\text{CH}_4)$
22	87	62	1.4
23	60	42	1.4
24	65	5	13
25	74	45	1.6

^a измерено или рассчитано при $P/P_0 = 0.95$;

По методу теории идеального адсорбционного растворения были рассчитаны теоретические факторы селективности. Как и предполагалось, наилучшую селективность демонстрирует соединение с нитротерефталатным линкером, причем фактор селективности достигает рекордных значений порядка десятков тысяч. Дальнейшее изучение селективного разделения проводили для реальных смесей паров бензол:циклогексан состава 9:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:9, соответственно. После выдерживания образца в атмосфере такой смеси для определения соотношения бензола и циклогексана в адсор-

бирова́нной фазе образец выдерживали в d_7 -DMF:DMF (1:1) и определяли соотношение бензола и циклогексана по ЯМР спектрам. Показано, что даже при соотношении бензол:циклогексан 1:9 доля бензола в адсорбированной фазе составляет порядка 80% и растет вплоть до 97% при соотношении 9:1 (рис. 11). Полученные результаты сопоставимы с рекордными известными значениями для МОКП. В приведенной работе проф. Китагавы [2] соотношение бензол:циклогексан в адсорбированной фазе составило 96:4 при соотношении в газовой фазе – 1:1, в нашей работе эта цифра составила 95:5.

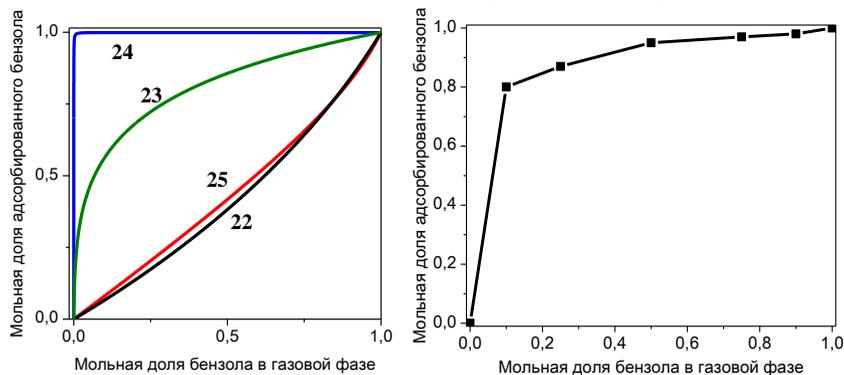


Рис. 11. Рассчитанные селективности для **22–25** (слева).

Построенная по данным ЯМР-спектроскопии зависимость мольной доли бензола в адсорбированном состоянии от мольной доли бензола в исходной газовой смеси (справа)

Подводя итог изучения сорбционного поведения серии соединений **22–25**, важно еще раз отметить, что основное влияние на особенности сорбции оказывают заместители терефталатного линкера, которыми декорирована внутренняя поверхность пор. Благодаря такой функционализации внутренней поверхности удалось добиться не только неплохих значений площади поверхности, но и высокой емкости для сорбции диоксида углерода, в случае соединения $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**), хорошей селективности для разделения смесей CO_2/CH_4 благодаря наличию аминогрупп в соединении $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**25**), а так же одной из лучших на сегодняшний день селективностей для разделения бензола и циклогексана, что было подтверждено для реальных газовых смесей с различным соотношением компонентов для соединения **24**.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что молекулярные гетерометаллические пивалатные комплексы $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Cd}_2\text{Eu}(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{piv})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$ и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ являются удобными исходными соединениями для получения гетерометал-

лических металл-органических координационных полимеров. Найдены примеры полного сохранения исходного гетерометаллического фрагмента, так и примеры их сложной фрагментации. Получено 25 новых металл-органических координационных полимеров, 24 из которых построены на основе гетерометаллических карбоксилатных фрагментов. Показано, что использование молекулярного гетерометаллического комплекса является необходимым условием для получения МОКП.

2. Показано, что изоретикулярные $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Br-bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ координационные полимеры являются перманентно пористыми. Заместители в терефталатных лигандах оказывают решающее влияние на объем пор полученных соединений, следовательно, и на сорбционную способность. Перманентная пористость доказана при измерении изотерм сорбции азота; площадь поверхности, определенная методом БЭТ уменьшается при увеличении размера заместителя. Продемонстрирована высокая селективность полученных координационных полимеров по отношению к сорбции диоксида углерода. Емкость по CO_2 для $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ при стандартных условиях составляет 20.76%. Соединение $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ показало высокую селективность (фактор селективности > 6000) для разделения смеси паров бензола/циклогексана.

3. Изучены люминесцентные свойства пористых координационных полимеров на основе бифенилдикарбоновой кислоты $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$ и терефталевых кислот $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Br-bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$. Экспериментально доказано, что при включении гостевых молекул меняется как положение полосы эмиссии, так и интенсивность, и квантовый выход люминесценции. Показана возможность детекции нитроароматических соединений за счет тушения люминесценции для координационных полимеров $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4]$, $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2]$, $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$ и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Sapianik A. A., Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Sidorov A. A., Eremenko I. L., Samsonenko D. G., Dybtsev D. N., Fedin V. P., Heterometallic molecular complex $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ and coordination polymer $[\{\text{CoGd}(\text{dma})_2\}_2(\text{bdc})_5] \cdot 4\text{DMA}$: the synthesis, structure, and properties // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. – 2016. – V. 65, No. 11. – P. 2601-2606.

2. Sapianik A.A., Zorina-Tihonova E.N., Kiskin M.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Dybtsev D.N., Blake A.J., Argent S.P., Schröder M., Fedin V.P., Rational Synthesis and Investigation of Porous Metal–Organic Framework Materials from a Preorganized Heterometallic Carboxylate Building Block // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56, No. 3. – P. 1599-1608.

3. Dybtsev D.N., Sapiyanik A.A., Fedin V.P., Pre-synthesized secondary building units in the rational synthesis of porous coordination polymers // *Mendeleev Commun.* – 2017. – No. 4. – P. 321-331.

4. Сапьяник А. А., Семенов Е. Э., Самсоненко Д. Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П., Кристаллическая структура координационных полимеров полученных на основе гетерометаллического карбоксилатного комплекса // *Журн. структур. химии.* – 2018. – Т. 59, №. 2. – С. 503-508.

5. Sapiyanik A.A., Kiskin M.A., Samsonenko D.G., Ryadun A.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P., Luminescence detection by coordination polymers derived from a pre-organized heterometallic carboxylic building unit // *Polyhedron* – 2018. – No. 145. – P. 147-153.

6. Sapiyanik A., Fedin V. New approach of obtaining of functional metal-organic framework materials for gas storage and separation // *Материалы The 2nd European Conference on Metal-Organic Frameworks and Porous Polymers.* – Делфт, 2017. – PS1-085.

Список использованной литературы:

[1] Hu Z., Deibert B.J., Li J., Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5815-5840.

[2] Shimomura S., Horike S., Matsuda R., Kitagawa S., Guest-Specific Function of a Flexible Undulating Channel in a 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane Dimer-Based Porous Coordination Polymer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 129, No. 36. – P. 10990-10991.

Благодарности. В заключение автор выражает искреннюю признательность и благодарность всем своим соавторам, коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров ИХ СО РАН за помощь в подготовке статей к печати и в повседневной работе. Автор выражает благодарность научному руководителю чл.-к. РАН, профессору Владимиру Петровичу Федину за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Автор благодарит центр коллективного пользования ИХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов полученных металл-органических координационных полимеров и их соединений включения. Автор благодарит лабораторию химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН за предоставленные исходные гетерометаллические комплексы.

САПЬЯНИК АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 28.03.2018

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

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 81
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090