

На правах рукописи

ЧЕПЛАКОВА Анастасия Михайловна

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ,  
СТРОЕНИЕ, АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2020

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, член-корреспондент РАН,  
главный научный сотрудник

**Федин Владимир Петрович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

**Фурсова Елена Юрьевна**

ФГБУН Институт «Международный томографический центр»,  
г. Новосибирск

кандидат химических наук, научный сотрудник

**Заломаева Ольга Вадимовна**

ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук»,  
г. Новосибирск

**Ведущая организация**

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук», г. Москва

Защита диссертации состоится «25» марта 2020 года в 12-00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
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 «30» января 2020г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП, с англ. Porous Coordination Polymer, Metal-Organic Framework) образуют новый важный класс среди пористых материалов. Данные соединения привлекают всё большее внимание исследователей в связи с перспективностью их применения в различных областях, например, таких как разделение, очистка и хранение газов, люминесценция и изменение люминесцентных свойств при включении гостевых молекул, гетерогенный катализ, создание лекарств пролонгированного действия, проводящих материалов. Стоит отметить и богатство синтетической и структурной химии МОКП, обусловленное возможностью широкого варьирования как катионов металлов, так и мостиковых органических лигандов. В свою очередь, это приводит к получению определённого набора свойств получаемых МОКП и контролю этих свойств. К таким свойствам относятся удельная площадь поверхности, пористость, возможность постсинтетической модификации каркаса. На сегодня известно уже несколько тысяч представителей МОКП [1]. Одним из подходов к получению МОКП с заданными свойствами является введение определённых функциональных групп в состав мостикового органического лиганда. Наличие атомов фтора в составе мостикового органического лиганда может приводить к повышению интенсивности фотолюминесценции [2], повышению стабильности координационного полимера и его адсорбционной ёмкости [3], появлению гидрофобных свойств [4], что было показано в единичных публикациях.

Получение новых МОКП, проявляющих улучшенные адсорбционные свойства, является важной задачей химии координационных полимеров. Наиболее широко используемыми мостиковыми органическими лигандами для построения МОКП являются анионы ароматических ди- и поликарбоновых кислот, например, терефталевой ( $H_2BDC$ ) и бифенил-4,4'-дикарбоновой ( $H_2BPDC$ ) кислот. Переход от этих анионов к анионам соответствующих перфторированных кислот  $H_2tFBDC$  и  $H_2oFBPDC$  позволит получать МОКП с отличающимися поверхностными свойствами вследствие того, что внутренняя поверхность такого адсорбента декорирована атомами фтора. Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза, установление кристаллической структуры новых металл-органических координационных полимеров, содержащих в своём составе анионы перфторированных ароматических дикарбоновых (терефталевая, бифенил-4,4'-дикарбоновая) кислот, и изучение их адсорбционных свойств.

**Степень разработанности темы.** Несмотря на существенные достижения в химии МОКП, содержащих в своём составе анионы нефторированных карбоновых кислот, химия МОКП с их фторированными аналога-

ми существенно менее развита. Это объясняется в первую очередь ограниченной коммерческой доступностью, дороговизной фторированных органических соединений и сложными методами их синтеза. Во-вторых, наличие множества атомов фтора в структуре органического лиганда существенно изменяет реакционную способность таких соединений и их координационные возможности. Описанные в литературе примеры координационных соединений с анионами тетрафтортерефталевой кислоты подтверждают, что условия синтеза таких комплексов отличаются от условий синтеза комплексов с их нефторированными аналогами. Как правило, изоструктурные МОКП не образуются. Кристаллические упаковки многих МОКП с перфторированными лигандами плотные и не содержат полостей или каналов, которые заполнены легко удаляемыми гостевыми молекулами растворителя. О возможности образования полимерных комплексов с анионом октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты было известно крайне мало. На момент начала нашей работы число структурно охарактеризованных комплексов с этим анионом ограничивалось только двумя примерами [4].

МОКП на основе анионов перфторированных дикарбоновых кислот, демонстрирующие перманентную пористость, весьма немногочисленны, что не даёт в полной мере оценить потенциал таких систем для реального применения в процессах адсорбции и разделения.

**Целью настоящей работы** являлся синтез новых МОКП, в том числе перманентно пористых, на основе анионов тетрафтортерефталевой ( $t\text{FBDC}^{2-}$ ) и октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты ( $o\text{FBPDC}^{2-}$ ), установление их кристаллической структуры и изучение поверхностных свойств таких МОКП: адсорбция газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводороды) и паров летучих жидкостей (вода, бензол, циклогексан), селективность адсорбции, гидрофобность.

**Научная новизна.** Разработаны методики синтеза 20 новых координационных соединений, которые образованы анионами перфторированных терефталевой  $t\text{FBDC}^{2-}$  и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот  $o\text{FBPDC}^{2-}$  и определены закономерности синтеза таких соединений. Установлено, что образование МОКП на основе перфторированных лигандов происходит при температурах до  $80^\circ\text{C}$  в растворителях с координирующей способностью, меньшей чем у *N,N*-диметилформамида (**DMF**) (спирты, ацетон, тетрагидрофуран (**THF**), ацетонитрил). Показано, что введение в реакционную смесь бензола, воды, этиленгликоля, DMF влияет на образование координационного полимера, степень его кристалличности или приводит к МОКП с другим химическим составом и кристаллической структурой. Кристаллические структуры новых координационных соединений установлены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Присутствие атомов фтора в структуре органического лиганда придаёт гидрофобные свойства и повышает устойчивость цинковых МОКП с анионами  $\text{oFBPDC}^{2-}$  к действию воды. Перманентно пористые МОКП на основе перфторированных дикарбоксилатных лигандов проявляют селективность адсорбции по отношению к газам и парам летучих жидкостей. Микропористый МОКП  $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$  (**dabco** – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан) проявляет селективную адсорбцию по отношению к бинарным газовым смесям  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , бензол/циклогексан. На примере адсорбции  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , C2-углеводородов изоструктурными циркониевыми МОКП UiO-67 и UiO-67-F8, образованными анионами нефторированной и перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот, продемонстрировано, что введение атомов фтора в состав органического лиганда незначительно изменяет селективность адсорбции при сохранении такой же высокой гидролитической стабильности и сопоставимой пористости.

**Практическая значимость.** Установление условий и закономерностей синтеза координационных полимеров, содержащих анионы перфторированных карбоновых кислот, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Также эти сведения могут быть впоследствии использованы для направленного получения новых материалов с заданными функциональными свойствами. Полученные в рамках диссертационной работы перманентно пористые координационные полимеры, образованные перфторированными дикарбоксилатными лигандами, проявляют селективность адсорбции, что потенциально может быть использовано в промышленных процессах разделения и очистки газообразных веществ.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Данная работа выполнена в области синтетической химии координационных соединений, имеющих полимерное строение. Значительную часть исследования представляет собой установление условий синтеза новых координационных полимеров, установление их кристаллической структуры методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа (**РСА**), масштабирование и оптимизация условий синтеза с целью получения образцов МОКП в необходимых количествах. Для подтверждения фазового и химического состава использовали следующие физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (**РФА**), инфракрасная спектроскопия (**ИК**), элементный CHNF анализ и термогравиметрия. Текстуальные характеристики образцов МОКП изучались методом низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ . По данным однокомпонентных изотерм адсорбции газов ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , этан, этилен, ацетилен) и паров жидкостей (вода, бензол, циклогексан) при температурах, близких к комнатной температуре, рассчитывались изостерические теплоты адсорбции и факторы селективности. Изостерические теплоты адсорбции рассчитывались вириальным методом.

Значения факторов селективности были получены тремя различными способами: 1) как отношение адсорбционных ёмкостей; 2) как отношение констант Генри на начальных участках однокомпонентных изотерм адсорбции; 3) по теории идеального адсорбционного раствора (**IAST** – ideal adsorbed solution theory).

**На защиту выносятся:**

- методики синтеза и данные о составе и строении новых координационных соединений, содержащих анионы  $t\text{FBDC}^{2-}$  и  $o\text{FBPDC}^{2-}$ ;
- методики активации и результаты измерений адсорбционных свойств новых координационных полимеров, образованных катионами  $\text{Sc(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  и анионами  $t\text{FBDC}^{2-}$  и  $o\text{FBPDC}^{2-}$  по отношению к  $\text{N}_2$  при 77К и  $\text{CO}_2$  при 195К;
- результаты измерений адсорбционных свойств координационных полимеров  $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(o\text{FBPDC})_2]$ , циркониевых МОКП, образованных анионами  $\text{BPDC}^{2-}$  и  $o\text{FBPDC}^{2-}$  ( $\text{UiO-67}$  и  $\text{UiO-67-F8}$ ), по отношению к  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2$ -углеводородам, парам воды, бензола и циклогексана в диапазоне температур 273–298К;
- результаты расчётов изостерических теплот и факторов селективности адсорбции пористыми координационными полимерами  $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(o\text{FBPDC})_2]$ ,  $\text{UiO-67}$  и  $\text{UiO-67-F8}$  в диапазоне температур 273–298К.

**Личный вклад автора.** Автором диссертационной работы самостоятельно проводились разработка методик синтеза новых координационных соединений и выращивание монокристаллов, пригодных для исследования методом РСА, отбор монокристаллов большинства полученных соединений для РСА, оптимизация условий их синтеза и наработка образцов МОКП для дальнейшего описания физико-химическими методами и исследования адсорбционных свойств. Интерпретация данных РФА, ИК-спектроскопии, элементного СННФ и термогравиметрического анализа (**ТГА**) проводилась автором. Измерение адсорбционных свойств и интерпретация их данных проводились совместно с к.х.н. К.А. Коваленко. Обсуждение полученных результатов, подготовка статей и докладов на конференциях осуществлялась автором диссертационной работы совместно с научным руководителем и другими соавторами.

**Апробация работы.** Результаты, полученные в рамках выполнения работы, представлялись на 12 конференциях, из них лично соискателем в виде устных и стендовых докладов на 10 конференциях: 3<sup>rd</sup> International Conference on Metal-Organic Frameworks and Porous Polymers “EuroMOF2019” (2019, Paris, France); 7<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry “ACCC7” (2019, Kuala Lumpur, Malaysia); V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM 2019 (2019, Новосибирск); 5<sup>th</sup> EuChemS Inor-

ganic Chemistry Conference “EICC 5” (2019, Moscow, Russia); Конференция молодых учёных, посвящённая 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана (2018, Новосибирск); 43rd International Conference on Coordination Chemistry “ICCC2018” (2018, Sendai, Japan); PhD-run symposium on Metal-Organic Frameworks “docMOF 2018” (2018, Raitenhaslach, Germany); Конференция молодых учёных, посвящённая 60-летию ИХ СО РАН (2017, Новосибирск); XVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2017, Нижний Новгород); IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM 2017 (2017, Новосибирск).

**Публикации.** Результаты работы представлены в 4 статьях, из них 2 статьи в российских рецензируемых журналах и 2 статьи в рецензируемых международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и тезисах 12 докладов на зарубежных и российских конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов подтверждается их воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, полученных с помощью различных независимых физико-химических методов. Основные результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы, опубликованы в рецензируемых отечественных и международных журналах и обсуждались на научных конференциях.

**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.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 141 странице, содержит 58 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), описания и обсуждения полученных результатов (гл. 3), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (143 наименования) и приложения. Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), в рамках проектов РФФИ 17-03-00027 (руководитель В.П. Федин) и РФФИ 18-43-543028 совместно с Правительством Новосибирской области (руководитель А.М. Чеплакова). Исследование было поддержано премией на Конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой 60-летию ИХ СО РАН, и премией компании Haldor Topsoe.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

**Первая глава** диссертации представляет собой обзор литературы, посвящённой реакционной способности перфторированных ароматических карбоновых кислот, координационным соединениям с анионами этих кислот и свойствам таких координационных соединений. В первой части показаны отличия в реакционной способности перфторированных ароматических карбоновых кислот по сравнению с их нефторированными аналогами. В последующих частях представлены наиболее интересные примеры координационных соединений с анионами перфторированных фталевой, изофталевой, терефталевой и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот, обсуждается их синтез, строение и функциональные свойства. На основе анализа литературных данных приводится заключение об актуальности данной тематики и определяются основные направления исследования.

Во **второй главе** приведены методики синтеза новых координационных соединений, образованных катионами Sc(III), Zn(II), Zr(IV) и анионами tFBD<sup>2-</sup> и oFBPDC<sup>2-</sup> (Табл. 1), методики активации потенциально пористых МОКП, методики экспериментов по изучению гидролитической стабильности, описаны используемые реактивы, оборудование и физико-химические методы исследования.

**Третья глава** посвящена описанию полученных результатов и их обсуждению. Эта глава разделена на несколько частей, в которых описываются и обсуждаются методики синтеза новых координационных соединений, образованных катионами Sc(III) и анионами tFBD<sup>2-</sup>, катионами Zn(II) и анионами oFBPDC<sup>2-</sup>, циркониевых МОКП на основе анионов перфторированной и нефторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот, их кристаллическая структура, результаты физико-химических методов исследования и изучения устойчивости к гидролизу, а также результаты измерения адсорбционных свойств по отношению к газам (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> углеводороды) и парам летучих жидкостей (вода, бензол, циклогексан) тех МОКП, для которых была подтверждена стабильность на воздухе и перманентная пористость.

В **заключении** сделано обобщение полученных результатов и указана перспективы дальнейшего развития данной тематики.

**Приложение** содержит все первичные экспериментальные данные физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопия, РФА, ТГА) соединений, полученных в данной работе.



## Полученные в работе соединения

№	Химическая формула	Методы характеристики
1	$[\text{Sc}(\text{C}_6\text{F}_4\text{HCO}_2)_3]$	РСА
2	$[\text{Sc}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	РСА, РФА, ИК
3	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{tFBDC})_{1,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
4	$[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РСА
5	$[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tFBDC})_3] \cdot \text{tBuOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА
6	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{tFBDC})]$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
7	$[\text{Sc}(\text{OH})(\text{tFBDC})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
8	$[\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3](\text{oFBPDC})$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
9	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{oFBPDC})]$	РСА
10	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{ur})(\text{oFBPDC})]$	РСА
11	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{ur})(\text{oFBPDC})]$	РСА
12	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$	РСА
13	$[\{\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{oFBPDC})_2] \cdot [\{\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})_2] \cdot 13\text{CH}_3\text{OH}$	РСА, ИК
14	$[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
15	$[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
16	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
17	$[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)(\text{oFBPDC})]$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
18	$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{thf})_{1,5}(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{THF}$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
19	$[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4,5\text{CH}_3\text{OH}$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
20	$(\text{H}_2\text{bpy})[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{oFBPDC})_3]$	РСА, РФА, ИК, СНФ, ТГА
21	$[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{oFBPDC})_5(\text{OH})_2(\text{dmf})]$ Zr-UiO-67-F8	РФА, ИК, СНФ, ТГА

МОКП, образованные катионами Sc(III) и анионами tFBDC<sup>2-</sup>

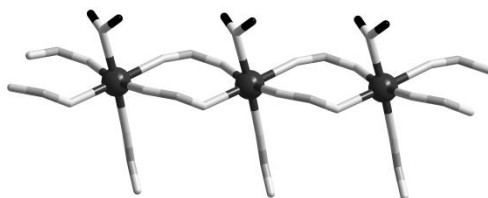
Скандиевые МОКП с O-донорными лигандами характеризуются высокой термической и химической стабильностью и возможностью образования координационно ненасыщенных центров на атомах металла, что важно для разработки эффективных катализаторов и адсорбентов [5], в связи с чем

нами исследовались реакции образования скандиевых МОКП с анионами tFBDC<sup>2-</sup>.

### ***Синтез, строение, взаимные превращения и гидролитическая стабильность МОКП***

Продолжительное нагревание смеси, содержащей Sc(OH)<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>tFBDC в метаноле, в интервале 60–130°C приводит к образованию комплекса **1** полимерного цепочечного строения. Важно отметить, что в его состав входят анионы 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты, которая является продуктом декарбоксилирования исходной H<sub>2</sub>tFBDC. Последующие реакции проводились при более низкой температуре во избежание нежелательных процессов декарбоксилирования. Реакция между теми же исходными веществами в этиленгликоле при 40°C приводит к цепочечному МОКП **2**.

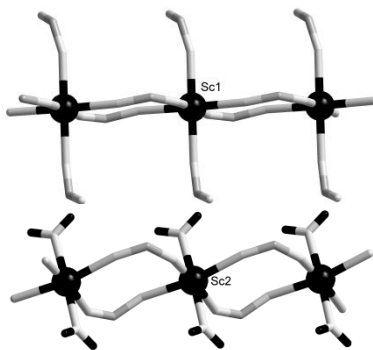
При взаимодействии Sc(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> или ScCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с H<sub>2</sub>tFBDC в воде при 60°C образуются два типа кристаллов, которые соответствуют трёхмерным МОКП **3** и **4**. Эти МОКП являются супрамолекулярными изомерами и отличаются распределением карбоксилатных и аква-лигандов в координационной сфере катионов Sc(III) (Рис. 1, 2). Было установлено, что МОКП **3** образуется в фазово чистом виде при взаимодействии свежесозданного Sc(OH)<sub>3</sub> с H<sub>2</sub>tFBDC в мольном соотношении 2:3 в воде при 40°C. При попытке получения **4**



**Рис. 1.** Координационное окружение катионов Sc(III) в МОКП **3**.

в фазово чистом виде были выделены кристаллы трёхмерного МОКП **5**. МОКП **3**, **4** и **5** за вычетом гостевых молекул воды и трет-бутилового спирта также являются супрамолекулярными изомерами.

При взаимодействии Sc(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с H<sub>2</sub>tFBDC и NH<sub>3</sub> в водном растворе при 50°C образуется слоистый МОКП **6**. В его кристаллической структуре содержатся цепочки, образованные катионами Sc(III), объединёнными мостиковыми гидроксо- и карбоксилатными группами. Если в точно такую же по составу реакционную смесь добавить бензол, то образуется трёхмерный МОКП **7** с топологией MIL-53, содержащий гостевые молекулы бензола.



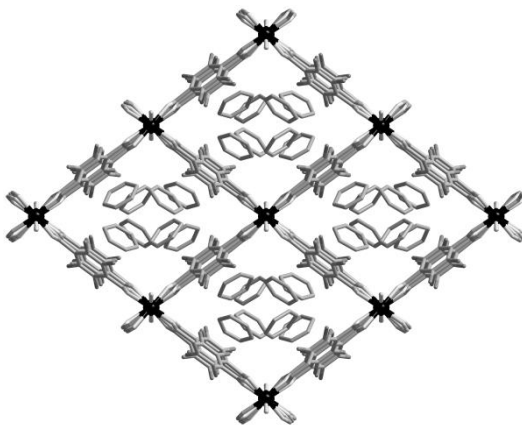
**Рис. 2.** Координационное окружение двух типов катионов Sc(III) в МОКП **4**.

Многие скандиевые МОКП, содержащие анионы карбоновых кислот, проявляют высокую гидролитическую стабильность. Однако, несмотря на полимерное строение и наличие гидрофобных фрагментов  $C_6F_4$ , МОКП **2** растворяется в воде с образованием прозрачного раствора. Кристаллы МОКП **3** и **4** растворяются в маточном растворе при комнатной температуре, однако образуются вновь при повторном выдерживании смеси при  $60^\circ C$ . При обработке комплекса **3** водным раствором  $H_2SO_4$  с pH 1 происходит растворение МОКП. Согласно данным РФА, твёрдый остаток после обработки МОКП **3** растворами  $H_2SO_4$  и NaOH с pH 2–11 представляет собой смесь МОКП **3** и МОКП **6**. При выдерживании МОКП **7** во влажной атмосфере в течение нескольких часов происходит его превращение в МОКП **6**.

В литературе описано несколько МОКП на основе Sc(III) и анионов нефторированной терефталевой кислоты [6–7], однако их топология отличается от топологии МОКП **1–6**. МОКП **7** и МОКП семейства MIL-53 имеют одинаковую топологию. Важно отметить, что синтезы упомянутых МОКП с нефторированным терефталат-анионом осуществляются в сольво-термальных условиях в воде, DMF или *N,N*-диэтилформамиде (DEF) в диапазоне температур  $100–190^\circ C$ . Эти экспериментальные условия недоступны для синтеза МОКП с фторированной терефталевой кислотой ввиду слабой донорной способности  $tFBDC^{2-}$  и возможных нежелательных процессов декарбоксилирования.

#### *Адсорбционные свойства [Sc(OH)(tFBDC)]·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (7)*

МОКП **7** (Рис. 3) изоретикулярен описанному в литературе MIL-53, образованному анионами нефторированной терефталевой кислоты и трёхзарядными катионами металлов. В структуре таких МОКП содержатся цепочки из катионов металлов, объединённых между собой мостиковыми карбоксилат- и гидроксид-анионами. Далее цепочки объединяются друг с другом фрагментами  $C_6F_4$  терефталатных лигандов с образованием каналов ромбической формы. МОКП с топологией MIL-53 проявляют эффекты «дыхания» при адсорбции-десорбции гостевых молекул, связанные с изменением размера четырёхугольных каналов. Sc-MIL-53



**Рис. 3.** Фрагмент кристаллической упаковки МОКП **7**. Вид вдоль каналов ромбической формы.

синтезируется в смеси DMF/пиридин при 190°C. При удалении гостевых молекул Sc-MIL-53 превращается в непористую, плотную фазу, которая не адсорбирует N<sub>2</sub> при 77К [7]. В противоположность этому, прогретый в вакууме для удаления гостевых молекул бензола МОКП **7** хорошо адсорбирует N<sub>2</sub> при 77К и демонстрирует следующие характеристики пористой структуры:  $S(BET) = 476 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_p = 0,294 \text{ мл/г}$ ,  $V_{ads} = 212,4 \text{ мл/г}$ , а профиль изотермы соответствует микропористому адсорбенту.

### **МОКП, образованные катионами Zn(II) и анионами oFBPDC<sup>2-</sup>**

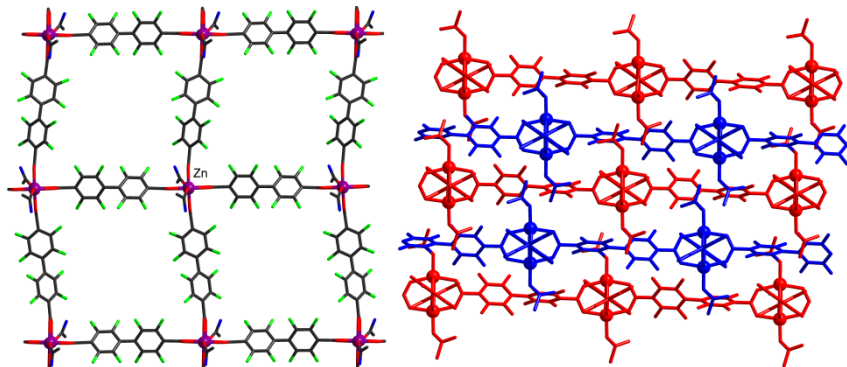
#### *Синтез и строение*

В этой части диссертационной работы подробно изучалось образование МОКП на основе oFBPDC<sup>2-</sup> и Zn(II), поскольку для этого металла известно образование карбоксилатных МОКП самого разнообразного строения. Варьируя источники цинка, растворители и температурный режим, мы установили условия образования новых координационных соединений, в том числе имеющих полимерное строение.

Реакция свежесозданного Zn(OH)<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>oFBPDC в этиленгликоле при 40°C приводит к комплексу **8** неполимерного строения, хотя аналогичная реакция с Sc(OH)<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>tFBDC приводит к образованию цепочечного МОКП **2**. Катион Zn(II) находится в окружении 3 молекул этиленгликоля, а анион oFBDC<sup>2-</sup> выступает в качестве внешнесферного противоиона.

Реакция Zn(OH)<sub>2</sub> с H<sub>2</sub>oFBPDC в смеси растворителей 2-метоксиэтанол/метанол при 40°C приводит к цепочечному координационному полимеру **9**. Взаимодействие Zn(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>oFBPDC и уротропина (ur) в мольном соотношении 1:1:1 даёт цепочечные координационные полимеры разного состава в зависимости от растворителя. Реакция в метаноле приводит к образованию [Zn(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(ur)(oFBPDC)] (**10**), реакция в ректифицированном этаноле – к [Zn(H<sub>2</sub>O)(ur)(oFBPDC)] (**11**). В первом комплексе КЧ(Zn) = 6, искажённое октаэдрическое координационное окружение представлено 2 атомами О карбоксилатных групп, 1 атомом N уротропина и 3 атомами О координированных молекул метанола. Во втором комплексе КЧ(Zn) = 4, искажённое тетраэдрическое координационное окружение представлено 2 атомами О карбоксилатных групп, 1 атомом N уротропина и 1 атомом О молекулы воды. В обоих соединениях уротропин выступает как терминальный лиганд. Проведение реакции между Zn(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>oFBPDC в метаноле при 40–60°C приводит к образованию слоистого МОКП **12** с химической формулой [Zn(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(oFBPDC)]. Важно отметить, что если в точно такую же реакционную смесь добавить небольшое количество этиленгликоля (~3% по объёму) и выдерживать её продолжительное время при 60°C, то кристаллы соединения **12** не образуются. Продукт представляет собой аморфный осадок неизвестного состава и кристаллы нового комплекса. Это соединение представляет собой

слоистый МОКП  $[\{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}(CH_3OH)_4(oFBPDC)_2] \cdot [\{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}(H_2O)(CH_3OH)_3(oFBPDC)_2] \cdot 13CH_3OH$  (**13**), который образован кубоидальным строительным блоком  $\{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}$ . Такой блок характерен для металлоорганических соединений, которые получают при контролируемом окислении алкильных производных цинка. МОКП **13** является первым примером координационного полимера на основе строительного блока  $\{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}$  и карбоксилатных лигандов.



**Рис. 4.** Полимерный слой в МОКП **14** (слева).  
Упаковка полимерных слоёв в МОКП **14** (справа).

Продолжительное нагревание раствора  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $H_2oFBPDC$  в  $CH_3CN$  при  $80^\circ C$  приводит к формированию МОКП **14** слоистого строения (Рис. 4). Слой представляет собой искаженную квадратную сетку, образованную биядерными строительными блоками  $\{Zn_2(RCOO)_4L_2\}$  и анионами  $oFBPDC^{2-}$ . В качестве аксиального лиганда  $L$  биядерного строительного блока выступает ацетамид. Образование ацетамида можно объяснить кислотно-катализируемым гидролизом ацетонитрила. Установлено наличие гостевых молекул растворителя. Добавление в реакционную смесь бензола приводит к формированию другого координационного полимера. Нагревание раствора, содержащего  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $H_2oFBPDC$  в смеси ацетонитрил/бензол (2:1 по объему), при  $80^\circ C$  в течение суток приводит к образованию комплекса **15**. В отличие от МОКП **14**, он также содержит гостевые молекулы бензола, а аксиальным лигандом  $L$  биядерного строительного блока  $\{Zn_2(RCOO)_4L_2\}$  является ацетонитрил. Аналогичные слои в виде искаженной квадратной сетки присутствуют в кристаллической структуре МОКП **16**. Этот МОКП образуется в реакции  $Zn(OH)_2$  с  $H_2oFBPDC$  в мольном соотношении 1:1 в ацетоне с небольшим добавлением воды при  $40^\circ C$ . Если реакцию проводить в ацетоне, выдержанном над прокаленными молекулярными ситами  $3\text{ \AA}$ , и использовать избыток кислоты по отношению к  $Zn(OH)_2$ , то уже при комнатной температуре в течение нескольких дней образуются кристаллы комплекса **17**.

Катионы  $Zn(II)$  и мостиковые карбоксилатные группы образуют бесконечные цепочки (Рис. 5). Координационная сфера катиона  $Zn(II)$  дополняется атомом  $O$  ацетона. Далее эти цепи объединяются фторированными бифенильными фрагментами с образованием трёхмерной полимерной структуры с большими каналами шестиугольной формы. Диаметр каналов составляет около  $18\text{\AA}$  (Рис. 6). Реакция между теми же веществами в THF при  $40^\circ\text{C}$  даёт трёхмерный потенциально пористый координационный полимер **18** с размером каналов приблизительно  $2,5 \times 6,5\text{\AA}$ .

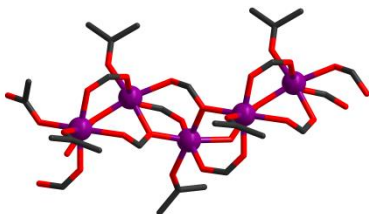


Рис. 5. Фрагмент полимерной цепи, образованной катионами  $Zn(II)$  и мостиковыми карбоксилатными группами в кристаллической структуре МОКП **17**.

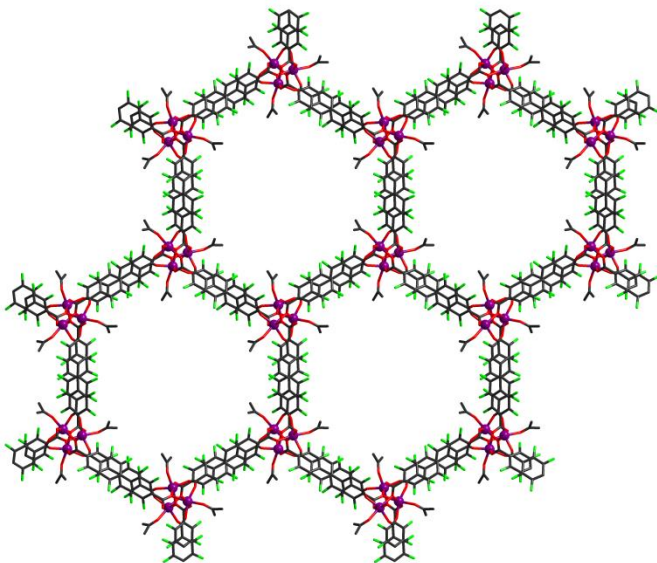
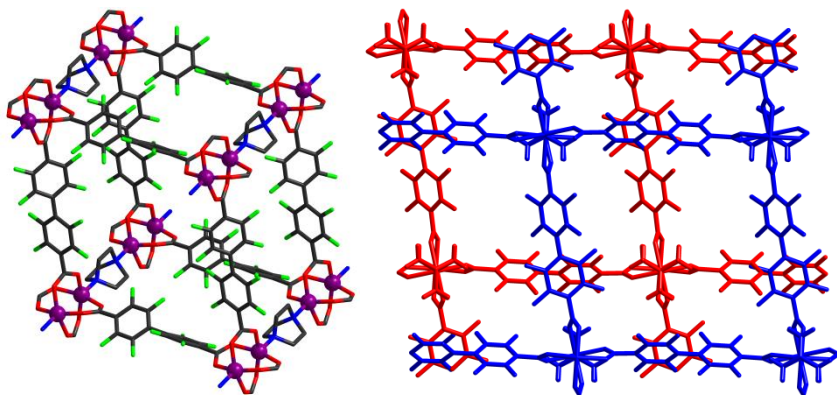


Рис. 6. Кристаллическая структура  $[Zn(CH_3COCH_3)(oFBPDC)]$  (**17**). Вид вдоль шестиугольных каналов.

В качестве дополнительных  $N$ -донорных лигандов также использовались 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (*dabco*) и 4,4'-бипиридил (*bpy*). Нагревание смеси  $Zn(OH)_2$ ,  $H_2oFBPDC$  и *dabco* в метаноле при  $80^\circ\text{C}$  приводит к образованию трёхмерного МОКП **19**. В его структуре присутствуют слои, связанные между собой *dabco* с образованием дважды взаимопрослойной структуры (Рис. 7). Нагревание смеси  $Zn(OH)_2$ ,  $H_2oFBPDC$  и *bpy* в воде при  $80^\circ\text{C}$  приводит к образованию трёхмерного МОКП **20** с совершенно другим строением. Каркас является анионным, и его отрицательный заряд уравнивается катионами  $H_2bpy^{2+}$ . Структура являет-

ся непористой из-за наличия катионов  $H_2bpy^{2+}$  и пятикратного взаимопороса.

Таким образом, синтез МОКП с анионами  $oBPDC^{2-}$  происходит при относительно низких температурах (20–80°C) в среде растворителей с более низкой координирующей способностью, чем у растворителей, типичных для химии МОКП с нефторированными лигандами (DMF, DEF, диметилсульфоксид), а именно в спиртах, ацетонитриле, ацетоне, тетрагидрофуране. Добавление бензола в реакцию смесь в ряде случаев приводит к формированию МОКП с другим химическим составом и кристаллической структурой за счёт того, что молекулы бензола выступают в качестве темплата. Небольшие добавки воды или этиленгликоля оказывают существенное влияние на продукт реакции, что иллюстрируют пары комплексов **10** и **11**, **16** и **17**, **12** и **13**.



**Рис. 7.** Связывание слоёв в МОКП **19** мостиковым лигандом *dabco* (слева). Упаковка дважды взаимопоросшего МОКП **19**. Фрагменты кристаллической структуры, относящиеся к разным каркасам, выделены синим и красным цветом (справа).

Сравнение МОКП **9–20** с представленными в литературе МОКП, образованными  $Zn(II)$  и нефторированным бифенил-4,4'-дикарбоксилат-анионом  $BPDC^{2-}$ , привело к следующим результатам. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о МОКП с анионами  $BPDC^{2-}$ , в которых катион  $Zn(II)$  был бы дополнительно координирован молекулами метанола, ацетона, THF или ацетонитрила. Соединение  $[Zn_2(BPDC)_2(dmsO)_2] \cdot 4DMSO$  [8] содержит такие же по топологии слои в виде квадратной сетки, образованной блоками  $\{Zn_2(RCOO)_4L_2\}$  и дикарбоксилат-анионами, как и МОКП **14–16**, однако растворители, в которых осуществляется синтез МОКП с нефторированным и фторированным лигандом, принципиально отличаются по своей донорной способности. МОКП **19** и  $Zn_2(dabco)(BPDC)_2$  (DMOF-1-bpdc) [9] имеют аналогичный химический состав и топологию каркаса, но последний МОКП не является взаимопоросшим.





адсорбции  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$  при 273К и 298К показали, что МОКП 19 адсорбирует больше  $\text{CO}_2$ , чем  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Факторы селективности при 273К, рассчитанные по теории идеального адсорбционного раствора из данных однокомпонентных изотерм адсорбции, составляют 11,3 и 4,9 для бинарных смесей  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  соответственно. Теплота адсорбции  $\text{CO}_2$  составляет 23,4 кДж/моль, что свидетельствует об отсутствии сильных сайтов связывания  $\text{CO}_2$ . Измерения изотерм адсорбции паров бензола и циклогексана показали, что адсорбционные ёмкости отличаются более чем в 2 раза в пользу бензола. Расчёт факторов селективности IAST даёт значение более чем 6 во всем диапазоне составов для смеси бензол/циклогексан при 293К.

Полученные значения факторов не являются рекордными и соответствуют умеренной селективности. Тем не менее, МОКП 19 является достаточно перспективным адсорбентом, поскольку он устойчив к действию паров воды и проявляет гидрофобные свойства, обусловленные наличием множества атомов фтора в структуре органического лиганда. О гидрофобном характере  $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$  свидетельствует низкая ёмкость и вогнутый профиль изотермы адсорбции паров воды.

### **Циркониевые МОКП семейства UiO-67**

Вопрос о влиянии атомов фтора в составе органического лиганда на адсорбционные свойства рассматривался в литературе на примере нескольких пар изоструктурных соединений, однако подобные исследования для МОКП, образованных исключительно перфторированным и нефторированным мостиковым органическим лигандом, не проводились. В качестве модельной системы нами были выбраны МОКП на основе Zr(IV) и дикарбоксилатных лигандов из-за того, что они характеризуются высокой термической, химической и механической стабильностью [10].

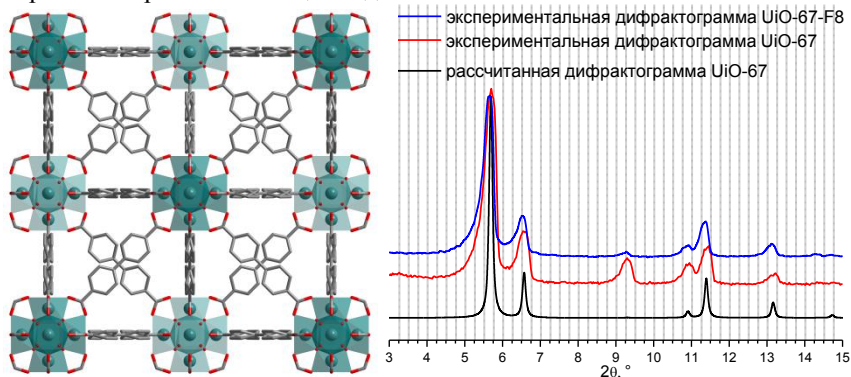
#### ***Синтез UiO-67-F8 и его стабильность в различных средах***

UiO-67 является трёхмерным МОКП, неорганический строительный блок которого представлен координационным фрагментом  $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{RCOO})_{12}\}$ . Атомы Zr(IV) расположены в вершинах октаэдра, на гранях которого расположены мостиковые  $\mu_3\text{-O}$  или  $\mu_3\text{-OH}$  группы. Координационное число Zr(IV) дополняется до 8 атомами O мостиковых карбоксилатных групп бифенил-4,4'-дикарбоксилат-аниона, причём каждый анион связывает друг с другом два циркониевых строительных блока. Циркониевые строительные блоки располагаются в узлах гранецентрированной кубической решетки (Рис. 10, *слева*).

Показано, что циркониевый МОКП UiO-67-F8, содержащий перфторированный бифенил-4,4'-дикарбоксилат-анион, образуется в реакции  $\text{ZrCl}_4$  с  $\text{H}_2\text{oFBPDC}$  в смеси растворителей

iPrOH/DMF/HNO<sub>3(конц.)</sub> при 70°C, о чём свидетельствует совпадение порошковых дифрактограмм (Рис. 10, *справа*). Существуют оптимальные концентрации DMF и HNO<sub>3</sub> в реакционной смеси, при отклонении от которых образуются рентгеноаморфные осадки. Если реакцию проводить в смеси DMF/HNO<sub>3(конц.)</sub> в отсутствие изопропилового спирта в интервале температур 70–90°C, образование каких-либо нерастворимых продуктов не наблюдалось. В 2018 году был опубликован альтернативный способ получения этого МОКП, который заключается в нагревании ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O с H<sub>2</sub>OFBPDC в смеси THF/HCl<sub>(конц.)</sub> при 80°C [11].

Термическое разложение UiO-67-F8 в инертной атмосфере происходит при температуре 300°C, в то время как немодифицированный UiO-67 разлагается в диапазоне 500–600°C. UiO-67-F8 устойчив в среде сильно координирующих растворителей (DMF, DMA, NMP и DMSO) при комнатной температуре, однако при 80°C происходит разложение МОКП. UiO-67-F8 сохраняет свою кристаллическую структуру и высокую пористость при выдерживании в водных растворах кислот и щелочей в диапазоне pH от 1 до 12 при комнатной температуре, а также при обработке горячей и кипящей водой.



**Рис. 10.** Кристаллическая упаковка UiO-67 (*слева*). Сравнение данных рентгенофазового анализа: *синяя кривая* – экспериментальная дифрактограмма UiO-67-F8; *красная кривая* – экспериментальная дифрактограмма UiO-67; *чёрная кривая* – дифрактограмма, рассчитанная по монокристалльным данным для UiO-67 (*справа*).

### **Текстуальные характеристики UiO-67-F8**

Текстуальные характеристики МОКП исследовались методом адсорбции N<sub>2</sub> при 77K (Табл. 2). По сравнению с немодифицированным UiO-67, его фторированный аналог UiO-67-F8 демонстрирует более низкую адсорбционную ёмкость и *S(BET)*. Такое понижение связано с большей плотностью фторированного МОКП и меньшим объёмом пор за счёт большего размера атомов фтора и большего угла разворота фенильных колец в дикарбоксилатном лиганде. Тем не менее, полученное нами зна-

чение  $S(BET) = 1629 \text{ м}^2/\text{г}$  превосходит опубликованное ранее значение  $1148 \text{ м}^2/\text{г}$  [11] и является максимально достигнутым для пористых МОКП, образованных анионами перфторированных дикарбоновых кислот.

Для UiO-67-F8 и UiO-67 исследовалась адсорбция паров воды при 298К. Заполнение полостей как модифицированного, так и немодифицированного МОКП молекулами воды происходит при достаточно высокой и одинаковой относительной влажности (>50%), что свидетельствует об одинаковой гидрофобности обоих МОКП.

Т а б л и ц а 2

**Характеристики пористой структуры UiO-67 и UiO-67-F8**

Образец	$S(BET)$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_p$ , $\text{мл}/\text{г}$	$V_{ads}$ , $\text{мл}/\text{г}$
UiO-67	2476	1,290	834
UiO-67-F8	1629	0,661	428

**Сравнение адсорбционных свойств UiO-67-F8 и UiO-67**

Адсорбционные свойства UiO-67 и UiO-67-F8 изучались при 273К и 298К в диапазоне давлений до 1 атм. Гравиметрические адсорбционные ёмкости фторированного МОКП в 1,3–1,9 раза меньше, чем таковые для нефторированного МОКП. Адсорбционные ёмкости обоих образцов изменяются в ряду:  $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4 \approx \text{C}_2\text{H}_2 > \text{CO}_2 \gg \text{CH}_4 > \text{N}_2$ . Теплоты адсорбции для фторированного и нефторированного каркаса практически одинаковые, за исключением  $\text{CO}_2$  и метана (Табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Адсорбционные ёмкости и теплоты адсорбции UiO-67-F8 и UiO-67**

Газ	Образец	273К		298К		$Q_{ad}(0)$ , кДж/моль
		мл/г (н.у.)	моль/моль $Z_{г_6}$	мл/г (н.у.)	моль/моль $Z_{г_6}$	
$\text{C}_2\text{H}_6$	UiO-67-F8	72,3	8,74	33,6	4,06	20,1
	UiO-67	126,4	10,79	70,7	6,04	19,8
$\text{C}_2\text{H}_4$	UiO-67-F8	51,9	6,28	28,1	3,38	17,5
	UiO-67	84,8	7,25	45,8	3,90	18,2
$\text{C}_2\text{H}_2$	UiO-67-F8	49,1	5,93	28,9	3,49	17,6
	UiO-67	76,3	6,53	46,2	3,94	17,1
$\text{CO}_2$	UiO-67-F8	41,6	5,04	25,1	3,03	15,2
	UiO-67	53,6	4,57	31,3	2,68	18,7
$\text{CH}_4$	UiO-67-F8	9,8	1,19	6,1	0,73	13,0
	UiO-67	14,7	1,26	10,4	0,88	9,3
$\text{N}_2$	UiO-67-F8	4,7	0,57	3,2	0,38	9,5
	UiO-67	6,0	0,52	4,0	0,34	10,8

Результаты расчётов факторов селективности (Табл. 4) для различных бинарных газовых смесей показывают, что введение множества атомов фтора в структуру МОКП не сказывается существенным образом на селективности адсорбции. Тем не менее, мы ожидаем, что значимые различия в ад-

сорбционных свойствах UiO-67-F8 и UiO-67 проявятся при переходе к более высоким давлениям, а также другим веществам-адсорбтивам.

Т а б л и ц а 4

**Факторы селективности разделения бинарных газовых смесей  
UiO-67 и UiO-67-F8 (IAST)**

Газовая смесь	UiO-67		UiO-67-F8	
	273К	298К	273К	298К
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,8	1,5	1,5	1,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,7	1,4	1,1	1,1
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,1	1,1	1,4	1,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /CH <sub>4</sub>	10,2	5,9	7,3	5,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /CH <sub>4</sub>	5,9	4,1	5,0	4,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	6,4	4,3	6,9	5,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	1,4	1,5	1,8	1,5
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	4,8	3,0	4,0	4,0
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	11,2	7,4	7,5	5,9

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Описанные в данной диссертационной работе результаты подтверждают перспективность дальнейшего исследования МОКП на основе перфторированных карбоксилатных лигандов. Это исследование может подразумевать как синтез комплексов на основе других катионов металлов (например, лантаниды, Al, Fe, In, Ga), так и синтез и изучение координационных возможностей ароматических карбоновых кислот с большим числом карбоксильных групп и/или фторированных фенильных фрагментов. Исследование каталитических и фотолюминесцентных свойств таких МОКП и соединений включения на их основе позволит расширить круг потенциальных областей применения этих систем.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Синтезированы и охарактеризованы современными физико-химическими методами 20 новых координационных соединений, содержащих анионы перфторированных терефталевой и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот. Кристаллическая структура соединений определена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Для ряда соединений установлена перманентная пористость, изучены адсорбционные свойства по отношению к газам и парам летучих жидкостей.

2. Показано, что образование МОКП на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот происходит при относительно низкой температуре (20–80°C) в среде спиртов, ацетона, THF, CH<sub>3</sub>CN. Добавление бензола в реакционную смесь может приводить к образованию МОКП с другим составом и кристаллической структурой за счёт того, что бензол выступает в качестве темплата. Введение небольших коли-

честв воды, этиленгликоля, DMF существенным образом влияет на образование координационного полимера, степень его кристалличности или приводит к другому продукту.

**3.** Образование изоструктурных МОКП на основе нефторированного или перфторированного дикарбоксилатного лиганда затруднено как из-за большего угла между плоскостями карбоксилатной группы и фенильного фрагмента в случае фторированного лиганда, так и вследствие принципиально отличающихся условий синтеза. [Sc(OH)(tFBDC)] и Sc-MIL-53, а также UiO-67-F8 и UiO-67 являются редкими примерами МОКП с изоретикулярной структурой, которые образованы перфторированным и нефторированным лигандом.

**4.** Показано, что слабая донорная способность лиганда tFBDC<sup>2-</sup>, различные способы координации карбоксилатной группы, а также влияние супрамолекулярных взаимодействий приводят к структурному разнообразию комплексов Sc(III), лёгкости их взаимных превращений в водной среде и низкой гидролитической стабильности.

**5.** Получен ряд перманентно пористых МОКП. В отличие от непористого Sc-MIL-53, его перфторированный аналог [Sc(OH)(tFBDC)] является микропористым адсорбентом с  $S(BET) = 476 \text{ м}^2/\text{г}$ . Микропористый МОКП [Zn<sub>2</sub>(dabco)(oFBPDC)<sub>2</sub>] с  $S(BET) = 441 \text{ м}^2/\text{г}$  проявляет умеренную селективную адсорбцию по отношению к бинарным газовым смесям CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, бензол/циклогексан, а также устойчив к действию паров воды.

**6.** Разработан альтернативный способ синтеза и методика активации UiO-67-F8 с  $S(BET) = 1629 \text{ м}^2/\text{г}$ , характеристики пористости которого превосходят опубликованные ранее значения. На примере изоструктурных циркониевых МОКП UiO-67 и UiO-67-F8 продемонстрировано, что введение атомов фтора в состав лиганда незначительно изменяет селективность адсорбции по отношению к N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C2-углеводородам при сохранении такой же высокой гидролитической стабильности, гидрофобности и сопоставимой пористости.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Чеплакова А.М., Федосеев И.С., Дороватовский П.В., Лазаренко В.А., Зубавичус Я.В., Хрусталеv В.Н., Федин В.П. Кристаллическая структура трис-(2,3,5,6-тетрафторбензоато)скандия [Sc(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>HCO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] // Журн. структур. химии. – 2018. – Т. 59, № 2. – С. 505-508.

2. Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fedin V.P. Metal-organic frameworks based on octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylate: synthesis, crystal structure, and surface functionality // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 3283-3297.

3. Чеплакова А.М., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. Синтез и кристаллическая структура металл-органического координационного полимера  $[\text{Sc}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  // Журн. структур. химии. – 2019. – Т. 60, № 2. – С. 301-305.
4. Cheplakova A.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Vinogradov A.S., Karpov V.M., Platonov V.E., Fedin V.P. Structural diversity of Zn(II) coordination polymers with octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylate based on mononuclear, paddle wheel and cuboidal units // CrystEngComm. – 2019. – V. 21. – P. 2524-2533.

### Список использованной литературы:

- [1] Silva P., Vilela S. M. F., Tome J. P. C., Almeida Paz F. A. Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – N. 19. – P. 6774-6803.
- [2]. Chen B., Yang Y., Zapata F., Qian G., Luo Y., Zhang J., Lobkovsky E. B. Enhanced near-infrared-luminescence in an erbium tetrafluoroterephthalate framework // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – N. 22. – P. 8882-8886.
- [3]. Zhang D.-S., Chang Z., Li Y.-F., Jiang Z.-Y., Xuan Z.-H., Zhang Y.-H., Li J.-R., Chen Q., Hu T.-L., Bu X.-H. Fluorous metal-organic frameworks with enhanced stability and high  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  storage capacities // Sci. Rep. – 2013. – V. 3. – P. 3312.
- [4]. Chen T.-H., Popov I., Zenasni O., Daugulis O., Miljanić O. Š. Superhydrophobic perfluorinated metal-organic frameworks // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – N. 61. – P. 6846-6848.
- [5]. Барсукова М. О., Сапченко С. А., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Скандий-органические координационные полимеры: прогресс и перспективы // Успехи химии. – 2018. – Т. 87, № 11. – P. 1139-1167.
- [6]. Miller S. R., Wright P. A., Serre C., Loiseau T., Marrot J., Férey G. A microporous scandium terephthalate,  $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ , with high thermal stability // Chem. Commun. – 2005. – N. 30. – P. 3850-3852.
- [7]. Mowat J. P. S., Miller S. R., Slawin A. M. Z., Seymour V. R., Ashbrook S. E., Wright P. A. Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks // Microporous Mesoporous Mater. – 2011. – V. 142. – N. 1. – P. 322-333.
- [8]. Tao J., Yin X., Huang R., Zheng L., Weng Ng, S. Assembly of a microporous metal-organic framework  $[\text{Zn}(\text{bpdc})(\text{DMSO})]$  (bpdc=4,4'-biphenyldicarboxylate) based on paddle-wheel units affording guest inclusion // Inorg. Chem. Commun. – 2002. – V. 5. – N. 11. – P. 975-977.
- [9]. Dau P. V., Kim M., Garibay S. J., Münch F. H. L., Moore C. E., Cohen S. M. Single-atom ligand changes affect breathing in an extended metal-organic framework // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51. – N. 10. – P. 5671-5676.

[10]. Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – N. 42. – P. 13850-13851.

[11]. Ji P., Drake T., Murakami A., Oliveres P., Skone J. H., Lin W. Tuning Lewis acidity of metal–organic frameworks via perfluorination of bridging ligands: spectroscopic, theoretical, and catalytic studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – N. 33. – P. 10553-10561.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю чл.-к. РАН, профессору В.П. Федину, своим коллегам: к.х.н. А.С. Виноградову, д.х.н. В.М. Карпову, д.х.н. В.Е. Платонову – за синтез и предоставление перфторированных ароматических карбоновых кислот, к.х.н. Д.Г. Самсоненко, В.А. Лазаренко, П.В. Дороватовскому, д.х.н. В.Н. Хрусталеву, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичусу – за выполнение рентгеноструктурного анализа, Н.П. Короткевич и к.х.н. И.В. Королькову – за запись порошковых дифрактограмм, Н.И. Алферовой – за запись ИК-спектров, к.х.н. П.Е. Плюснину – за термогравиметрический анализ, Н.Н. Комардиной и к.х.н. А.П. Зубаревой – за выполнение элементного CHN анализа, Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН – за выполнение элементного CHNF анализа фторсодержащих соединений. Отдельно хочется поблагодарить к.х.н. К.А. Коваленко за большую помощь в исследовании адсорбционных свойств пористых координационных полимеров и анализе полученных данных.

ЧЕПЛАКОВА Анастасия Михайловна

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ,  
СТРОЕНИЕ, АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

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

---

Подписано к печати и в свет 23.01. 2020  
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 5  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090