

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

САПЬЯНИК Александр Александрович

**Пористые металл-органические координационные полимеры на основе
гетерометаллических комплексов: синтез, строение и свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-к. РАН, профессор
Владимир Петрович Федин

Новосибирск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Введение	11
1.2. Биядерные M_2 строительные блоки	13
1.3. Треугольные M_3 строительные блоки	21
1.4. Линейные M_3 строительные блоки	29
1.5. M_4 тетраэдрические блоки	30
1.6. Строительный блок M_6	32
1.7. Некарбоксилатные комплексы в качестве строительных блоков	34
1.8. Заключение	37
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	60
3.1. Гетерометаллические пивалатные комплексы $\{Li_2M^{II}_2\}$ и $\{M^{II}_2Ln\}$ в качестве прекурсоров для синтеза МОКП	60
3.2. Синтез пористых координационных полимеров на основе гетерометаллических карбоксилатных комплексов	61
3.2.1. Синтез и строение $[Zn(Hibdc)_2] \cdot DMF$ (1), $(H_2NMe_2)[Li_2Zn_3(H_2O)(dmf)(Hbtc)_3(btc)] \cdot 6DMF \cdot H_2O$ (2)	64
3.2.2. Синтез и строение МОКП на основе биядерных гетерометаллических $\{LiM^{II}(COO)_3\}$ и $\{M^{II}Ln(COO)_5\}$ вторичных строительных блоков	67
3.2.3. Синтез и строение координационных полимеров на основе $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ и гетероциклических карбоксилатных лигандов – переход от биядерных к тетраядерным узлам	77
3.2.4. Синтез и строение координационных полимеров на основе $\{Li_2Zn_2\}$ тетраядерного фрагмента	82
3.3. Изучение люминесцентных свойств полученных координационных полимеров	89
3.3.1. Люминесценция $[\{ZnEu(dma)_2\}_2(bdc)_5] \cdot 4DMA$	90
3.3.2. Люминесценция соединений на основе трикарбоксилатных лигандов	91
3.3.3. Люминесценция соединений на основе бифенилдикарбоксилатов	94
3.3.4. Люминесценция соединений на основе терефталатов	97
3.3.5. Люминесцентные свойства МОКП на основе гетероциклических дикарбоксилатов при включении катионов тяжелых металлов	102

3.4 Сорбция и разделение газов	103
3.4.1 Изучение пористости соединений на основе треугольных дикарбоксилатов.....	104
3.4.2 Изучение пористости соединения на основе бифенилдикарбоксилата и dabco	105
3.4.3 Изучение пористости соединений 22-25. Сорбция и разделение газов CO ₂ и CH ₄ , C ₆ H ₆ и C ₆ H ₁₂	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	116
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
БЛАГОДАРНОСТИ	133

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Химические соединения

МОКП	металл-органический координационный полимер
H ₂ bdc	терефталевая кислота (1,4-бензолдикарбоновая кислота)
H ₂ Br-bdc	бромотерефталевая кислота
H ₂ NO ₂ -bdc	нитротерефталевая кислота
H ₂ NH ₂ -bdc	аминотерефталевая кислота
H ₂ ibdc	изофталевая кислота (1,3-бензолдикарбоновая кислота)
H ₂ ndc	2,6-нафталиндикарбоновая кислота
H ₂ indc	1,4-нафталиндикарбоновая кислота
H ₂ fdc	2,5-фурандикарбоновая кислота
H ₂ tdc	2,5-тиофендикарбоновая кислота
bpy	4,4'-бипиридил
H ₂ bpdc	4,4'-бифенилдикарбоновая кислота
bpp	4,4'-бипиридилпропан
H ₃ btc	тримезиновая кислота (1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота)
H ₃ btb	1,3,5-бензолтрибензойная кислота
dabco	диазабициклооктан
dma/DMA	диметилацетамид
dmf/DMF	N,N-диметилформамид
nmp/NMP	N-метилпироллидон
NB	нитробензол
NX	4-нитро- <i>m</i> -ксилол
DMNB	2,6-диметилнитробензол
BA	бензиловый спирт
AP	ацетофенон

Методы исследования

БЭТ	модель адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера.
ИК	инфракрасная спектроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
ТГА	термогравиметрический анализ
ЯМР	спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

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, в качестве химических источников тока, сенсоров, катализаторов.

Химия таких 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 так же 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 из молекулярных карбоксилатных гетерометаллических комплексов, и изучение их сорбционных, люминесцентных и других свойств.

Степень разработанности темы исследования.

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.

Цель работы.

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

Научная новизна.

Экспериментально доказано, что гетерометаллические пивалатные комплексы состава $[Li_2M_2(piv)_6(py)_2]$ и $[M_2LnX(piv)_6L_2]$ (где M – катион переходного металла, Ln – катион лантанида, X – противоион, $Hpiv$ – пивалиновая кислота, а L – растворитель или N-донорный лиганда) могут выступать в качестве удобных исходных комплексов для получения МОКП, которые невозможно получить традиционными методами синтеза координационных полимеров, исходя из простых солей соответствующих металлов.

Показано, что изоретикулярные координационные полимеры $[Li_2Zn_2(R-bdc)_3(bpy)]$ (H_2R-bdc = терефталевая кислота с различными функциональными группами в бензольном

кольце, R = H, Br, NO₂, NH₂; 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 R = NO₂, 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 [Li₂Zn₂(bdc)₃(bpy)], [Li₂Zn₂(bpdc)₃(dabco)], [{LiZn}₂(bpdc)₃(solv)₄] [LiZn(btc)(H₂O)₂] и [LiZn(btb)(dmf)₂] (dmf = N,N-диметилформамид, H₂bpdc = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, H₃btc = тримезиновая кислота, H₃btb = бензолтрибензойная кислота, dabco = диазобициклооктан, 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.

Разработка методов синтеза, установление строения координационных полимеров и соединений включения на их основе является вкладом в фундаментальные знания в области неорганической и супрамолекулярной химии.

Определение сорбционных характеристик пористых координационных полимеров [Li₂Zn₂(R-bdc)₃(bpy)] по отношению к диоксиду углерода и метану позволило рассчитать константы селективности для разделения этой газовой смеси. Продемонстрированная селективность координационных полимеров по отношению к углекислому газу показывает перспективность использования координационных полимеров в практических приложениях для выделения CO₂ из газовых смесей, в частности для очистки природного газа.

Полученные нами данные по селективному разделению промышленно важной смеси бензол/циклогексан на координационном полимере [Li₂Zn₂(NO₂-bdc)₃(bpy)] сопоставимы с наилучшими результатами известными в литературе и представляют большой интерес для промышленного процесса получения циклогексана гидрированием бензола.

Обнаружение зависимости фотолюминесценции координационных полимеров [Li₂Zn₂(bdc)₃(bpy)], [Li₂Zn₂(bpdc)₃(dabco)], [LiZn(btc)(H₂O)₂] и [LiZn(btb)(dmf)₂] от природы гостевых молекул показывает перспективность применения данных материалов для разработки новых сенсоров.

Методология работы.

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 рассчитывалась селективность разделения газовых смесей. Были получены спектры люминесценции соединений и определены квантовые выходы. Расчеты констант селективности проводились по теории адсорбции идеальных растворов **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 $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2]$;
- результаты по изучению фотолюминесцентных свойств $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]$, $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 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.

Диссертант 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 так же 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 по-

лученных результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация.

Основные результаты работы докладывались на 8 конференциях: 2nd European Conference on Metal-Organic Frameworks and Porous Polymers, г. Делфт, Нидерланды, 29 октября – 1 ноября 2017 г. (стендовый доклад); 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, г. Мельбурн, Австралия, 23 – 28 июля 2017 г. (стендовый доклад); IV Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», г. Новосибирск, Россия, 21 – 26 мая 2017 г. (устный доклад); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию со дня рождения Е.В. Соболева, г. Новосибирск, Россия, 23-26 декабря 2016 г. (устный доклад, 1 место); International Workshop on Porous Coordination Polymers, Алтай, Россия, 19 – 23 сентября 2016 г. (устный доклад); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная чл.-к. АН, профессору Г.Б. Бокию, г. Новосибирск, Россия, 24-25 декабря 2015 г. (устный доклад, 3 место); Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», г. Бердск, Россия, 5 – 10 октября 2015 г. (устный доклад); Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, г. Сендай, Япония, 9 – 10 марта 2015 г. (устный доклад, 1 место).

Публикации.

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

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 (17-53-16015), РНФ (14-23-00013) и Мегагранта (14.Z50.31.0006). Исследование было поддержано премиями и стипендией им. академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Предсинтезированные вторичные строительные блоки в рациональном синтезе пористых координационных полимеров

1.1. Введение

Пористые координационные полимеры (porous coordination polymers, PCPs) или металл-органические координационные полимеры (metal-organic frameworks, MOFs) были обозначены как отдельный класс неорганических соединений два десятилетия назад и в кратчайшие сроки стали одной из самых интенсивно развивающихся областей современной химии и материаловедения. Эти кристаллические твердые вещества построены на основе катионов металла в качестве неорганического ядра и соединены органическими лигандами, образуя координационный полимер. Потенциально количество возможных структур МОКП практически не ограничено, как и количество их функциональных свойств. Наиболее важные области применения соединений такого рода обусловлены рекордно высокой пористостью, а так же возможностью направленного варьирования структуры полимеров. За последнее десятилетие было опубликовано множество ценных обзоров, посвященных функциональным свойствам полученных МОКП, таких как хранение газов [1–5], селективное разделение газов и других молекул [6–9], адресная доставка лекарств [10], ионный транспорт [11–13], катализ [14,15], люминесценция [16,17], другие виды сенсорных материалов [18,19], оптические свойства [20], магнитные свойства [21,22], проводимость [23–25], электрохимическое применение [26]. Как и в случае многих других материалов, структура оказывает решающее влияние на функциональность полученных МОКП, что в свою очередь, делает направленный синтез пористых координационных полимеров фундаментально необходимым для создания материалов с заданными свойствами. Концепция строительных блоков, введенная и разработанная Ж. Фереем [27], М. Шродером [28], О. Яги и М. О'Киффом [29], позволяет провести упрощение и топологически визуализировать достаточно сложные координационные соединения. Более того, такой подход позволяет рационализировать синтез новых соединений на основе уже известных вторичных строительных блоков.

Неорганические строительные блоки часто состоят из нескольких катионов металлов, соединенных политопными органическими лигандами [30–32]. Подавляющее большинство таких полиядерных металлических строительных блоков получается самосборкой из солей металлов в процессе кристаллизации МОКП при определенных условиях

проведения реакции. Однако, во многих случаях такие строительные блоки известны в качестве дискретных полиядерных комплексов с монотопными лигандами; такие комплексы хорошо растворимы в различных растворителях и достаточно стабильны, для того чтобы сохранить структуру в процессе замещения монотопного лиганда политопным для создания полимерной структуры соединения. Таким образом, синтез определенных координационных полимеров можно рационализировать посредством выбора соответствующего предсинтезированного растворимого полиядерного комплекса с установленной геометрией металлического ядра и окружающих его лигандов в качестве стартового соединения. Тем не менее, такой двухступенчатый подход к синтезу может оказаться достаточно трудоемким, хотя он и является более рациональным и позволяет точнее предсказывать структуру полученных координационных полимеров, по сравнению со стандартной подходом, когда все исходные реагенты смешиваются в одном реакционном сосуде, в надежде на последующую самосборку в процессе роста кристаллов. Одним из главных преимуществ пошагового подхода является возможность получения соединений на основе таких строительных блоков, которые невозможно получить ни одним из известных традиционных подходов к синтезу МОКП. Так же использование полиядерных предсинтезированных комплексов особенно важно для получения гетерометаллических строительных блоков в структуре пористых каркасов, поскольку простая смесь исходных реагентов, содержащая катионы разных металлов, только в исключительных случаях позволяет получать соединения с регулярной структурой.

С момента открытия первых высокопористых тримезата меди (II) (HKUST-1) и оксотерефталата цинка (II) (MOF-5) в 1999 году [33,34], каркасы на основе карбоксилатов металлов доминируют среди остальных видов координационных полимеров [35,36]. Карбоксилат-анион имеет два донорных атома кислорода, а каждый из них в свою очередь обладает как минимум двумя свободными электронными парами, что позволяет координировать несколько катионов металла каждой карбоксильной группой. В результате, большое число координационных полимеров имеет в своей структуре молекулярные полиядерные карбоксилатные комплексы в качестве строительных блоков. Во многих случаях полиядерные карбоксилатные комплексы хорошо известны из классической координационной химии монокарбоксилатных лигандов, таких как ацетат-, пивалат-, бензоат-анионы и т.д. Несмотря на то, что такие полиядерные комплексы хорошо известны и в большинстве случаев могут быть легко получены, пошаговый синтез координационных полимеров на основе предсинтезированных полиядерных комплексов встречается крайне редко. Данный обзор является оригинальным и анализирует существующие примеры пошагового подхода к синтезу МОКП на основе предсинтезированных полиядерных ком-

плексов, который несмотря на очевидные преимущества по сравнению с традиционными подходами к синтезу пористых структур не получил должного внимания исследователей на данный момент.

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 (рис. 1).

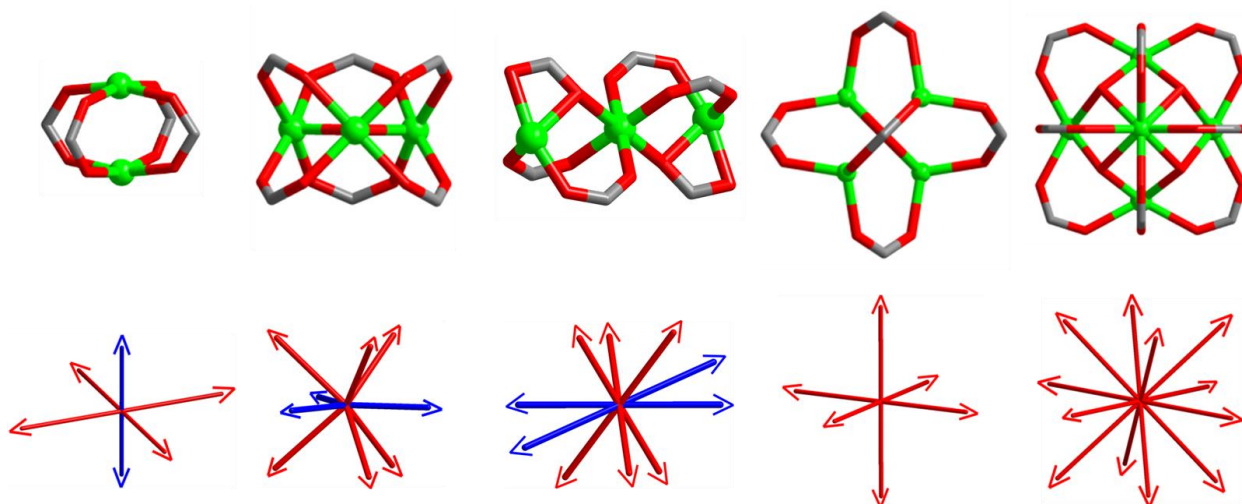


Рис. 1. Распространенные в химии МОКП полиядерные строительные блоки (слева направо – $\{M_2(CO_2)_4\}$, $\{M_3O(CO_2)_6\}$, $\{Zn_4O(CO_2)_6\}$, $\{M_3(CO_2)_6\}$, $\{Zr_6O_8(CO_2)_{12}\}$) и возможные направления роста полимерных структур: красным – за счет карбоксилатных линкеров, синим – за счет электрон донорных линкеров

1.2. Биядерные M_2 строительные блоки

Биядерные карбоксилаты металлов $[M_2(RCOO)_4(L)_2]$ часто встречаются в структуре МОКП. Множество ацетатов металлов с приведенной выше формулой ($M = Cr^{2+}$, Cu^{2+} , Mo^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} , и др.) известны из классической координационной химии и имеют структуру типа «китайский фонарик». Геометрия $[M_2(RCOO)_4(L)_2]$ молекулярного комплекса представляет собой октаэдр с четырьмя карбоксилатными лигандами, направленными по углам квадрата, и двумя аксиальными лигандами (L), перпендикулярными плоскости квадрата. Все четыре карбоксилатных мостика координируют по два катиона металла, в то время как L являются монодентатными лигандами, обычно за счет N- или O- донорных атомов. В результате, в комплексе китайский фонарик $[M_2(RCOO)_4(L)_2]$ рост регулярной периодической структуры может идти по нескольким направлениям (рис. 2): (i) за счет координации в аксиальном положении; (ii) через поликарбоксилатные лиганды и (iii) замещение как монокарбоксилатных, так и L лигандов [37].

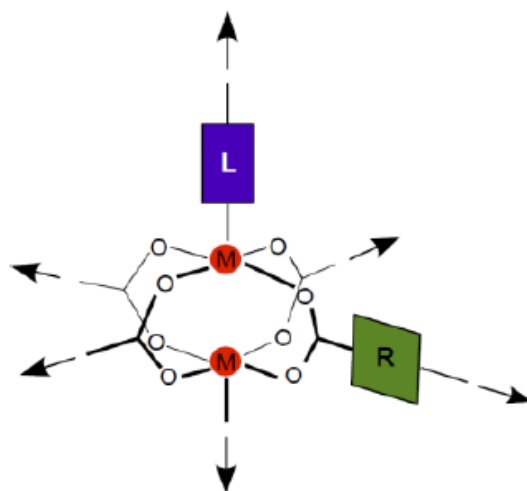


Рис. 2. Общая схема строительного блока «китайский фонарик»

Первый способ выглядит наиболее простым, так как он не затрагивает структуры карбоксилатного ядра комплекса, в то время как замещение карбоксилатного лиганда должно включать образование менее стабильных интермедиатов с искаженным координационным окружением. Еще в 1974 году Зус с сотрудниками получили одномерный цепочный координационный полимер, в котором биядерные медные ацетаты типа китайский фонарик $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ соединяются друг с другом с помощью пиразина (pz – рис. 3) [38]. Похожего типа структуры были позже получены другими исследовательскими группами [39–42]. Обсуждение структур, имеющих более сложные топологии, на основе китайского фонарика и политопных органических лигандов приведено ниже.

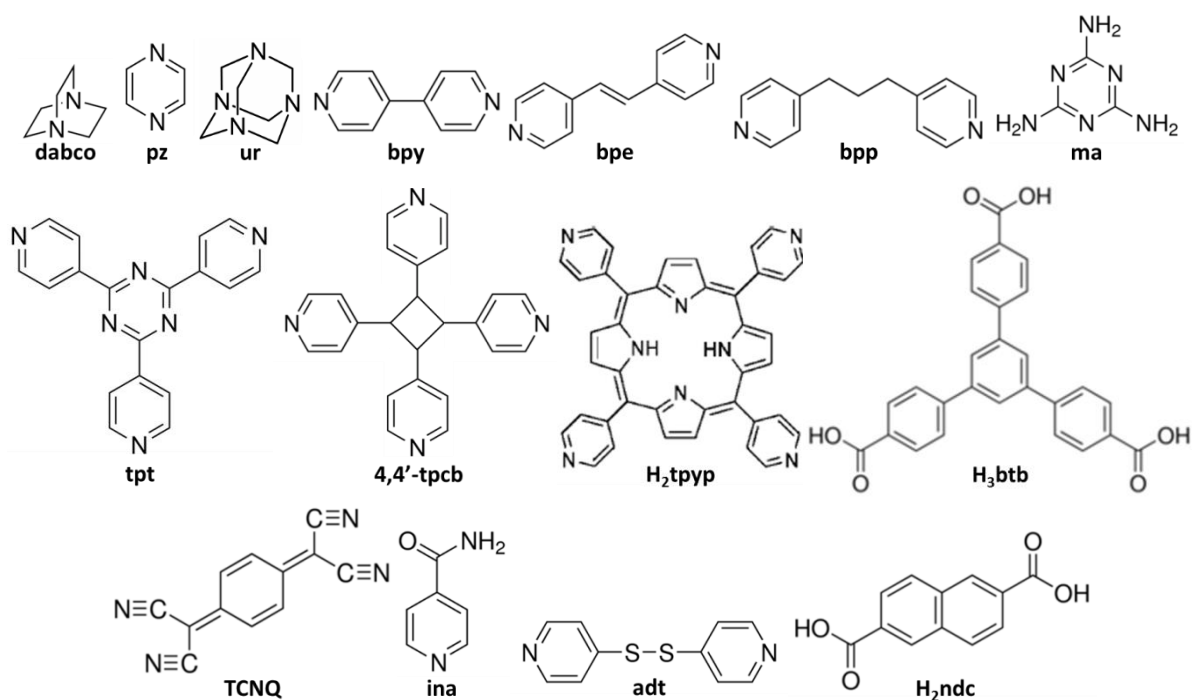


Рис. 3. Структурные формулы органических соединений, упоминаемых в диссертации и их сокращения

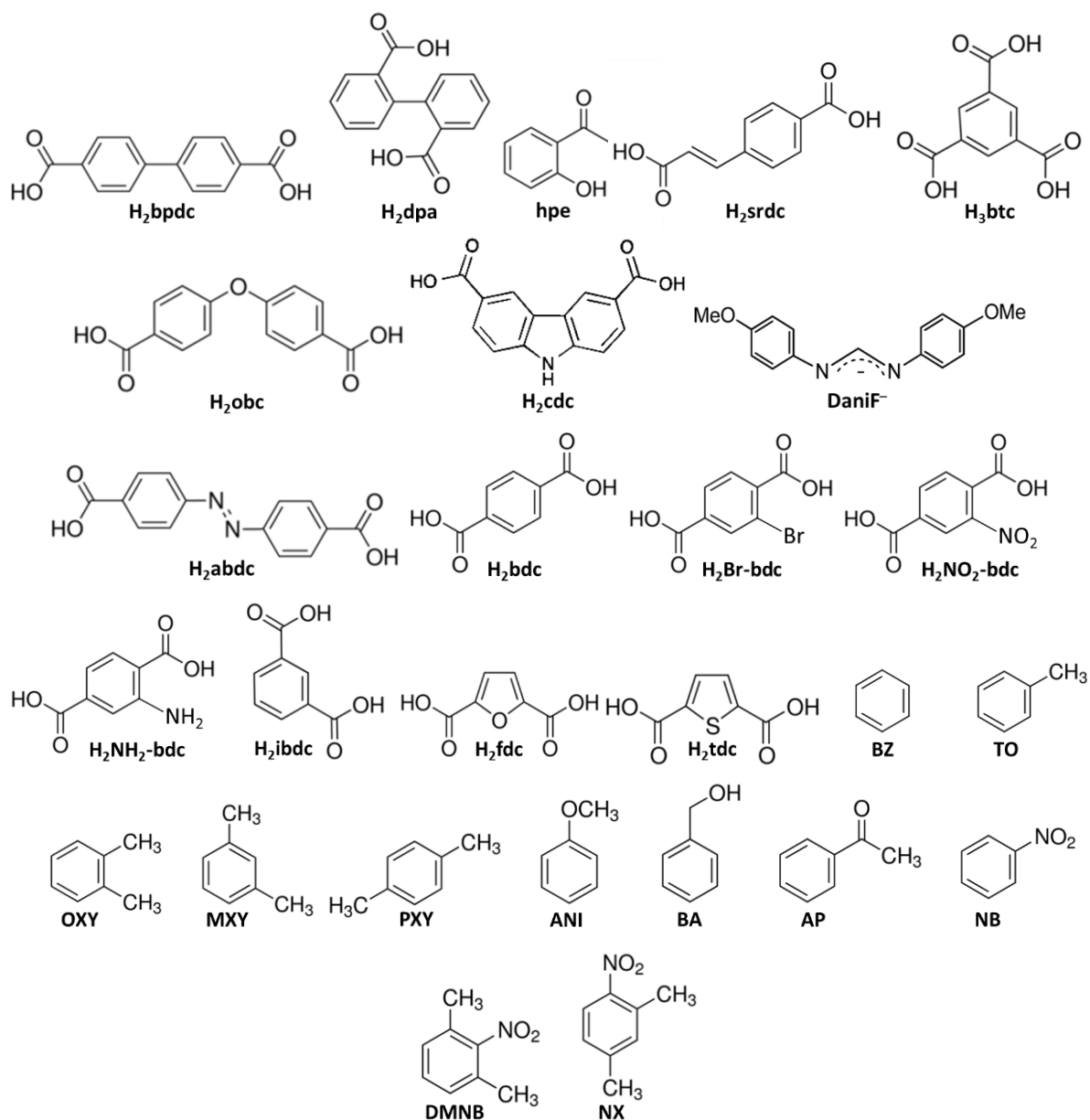


Рис. 3. (окончание) Структурные формулы органических соединений, упоминаемых в диссертации и их сокращения

В 2000 году Робсон с сотрудниками получили слоистый координационный полимер с топологией пчелиных сот (hcb) в реакции метанольного раствора $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ с 2,4,6-три(4-пиридил)-1,3,5-триазином (tpt) в растворе бензилового спирта (рис. 4) [43]. МакГиливри с сотрудниками использовали тетракис-(4-пиридил)циклобутан (4,4'-tpcb) в качестве аксиального линкера в реакции с $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4]$ и в результате получили 2D координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(4,4'\text{-tpcb})_{1/2}]$ с открытой структурой и одномерными каналами, образованными за счет стеккинга слоев каркаса друг на друга [44]. В 2006 группой Омара получен 2D МОКП на основе пиридилпорфирина (H_2tprp) и биядерного ацетатного комплекса меди (II). Как и в предыдущем случае, структура $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4\{\text{Cu}(\text{tprp})\}_{1/2}]$ образована из наложенных друг на друга слоев [45]. Перманент-

ная пористость этого соединения была в дальнейшем подтверждена измерением изотерм сорбции, оказавшимися обратимыми изотермами сорбции I типа, что характерно для микropористых материалов.

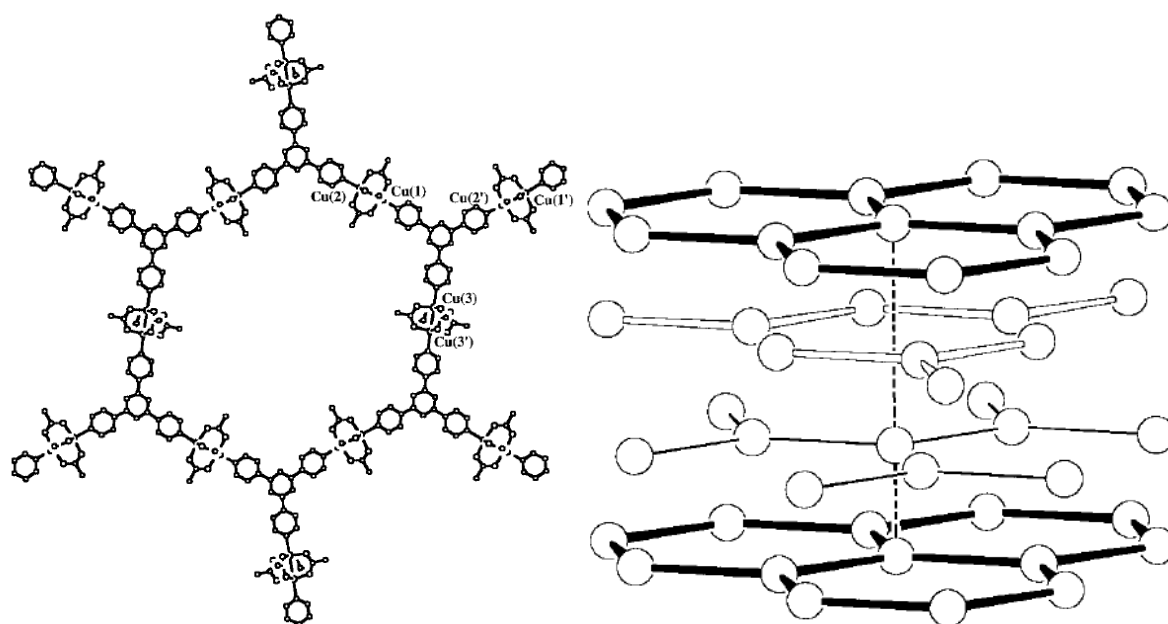


Рис. 4. Структура слоя на основе медного китайского фонарика и trp линкера (*слева*), упаковка слоев в структуре координационного полимера (*справа*) [43]

Первый пример периодической координационной сетки на основе пентагонального связывания был получен группой Заворотко [46]. МОКП структуре $[\{Cu_2(\mu-O_2CEt)_4\}_5[ur]_3]$ получен медленной диффузией раствора уротропина в метаноле в раствор $[Cu_2(EtCOO)_4(MeOH)_2]$. Биядерные медные карбоксилатные узлы соединяются трех- и четырехсвязными линкерами уротропина в (5,4/3)-сетку как показано на рисунке 5. Авторы подчеркивают два основных фактора влияющих на образование соответствующей координационной топологии в данной системе: природа карбоксилатного аниона в исходном биядерном блоке $[Cu_2(RCOO)_4]$ и соотношение между $\{Cu_2\}$ комплексом и уротропином. Например, 1D зигзагообразные структуры [47] могут быть получены, когда уротропин координируется к двум $[Cu_2(RCOO)_4]$ узлам ($R = Me$ или $t-Bu$), а структуры с топологией алмаза образуются при координации четырех $\{Cu_2\}$ фрагментов к одной молекуле уротропина [48].

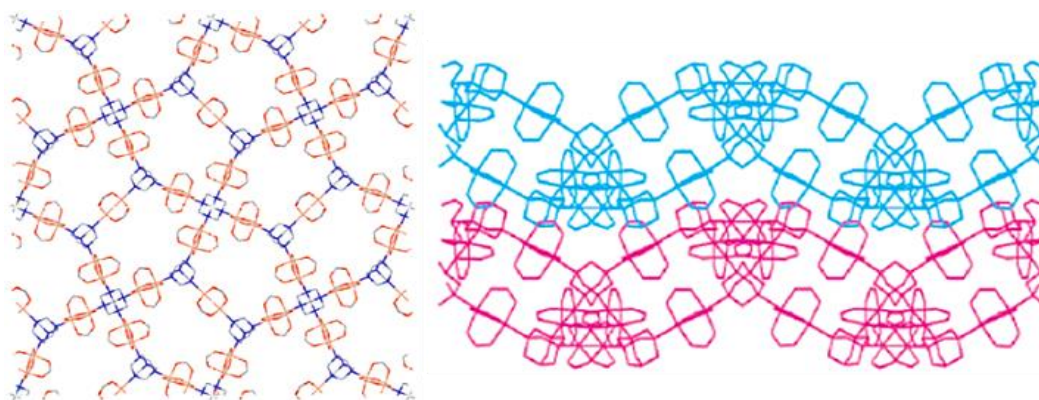


Рис. 5. Вид перпендикулярно каналам (*слева*) и проекция перпендикулярно слоям (*справа*) для (5,4/3)-сетки (атомы водорода не показаны) в кристаллической структуре $[\{\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CEt})_4\}_3[\text{ur}]_3]$ [46]

В 2010 Данбар с сотрудниками получили серию слоистых координационных полимеров на основе родиевых(III) и рутениевых(II) карбоксилатных комплексов по типу китайского фонарика, соединенных TCNQ лигандом (рис. 6) [49,50]. Полученные материалы обладают интересными магнитными и электропроводящими свойствами.

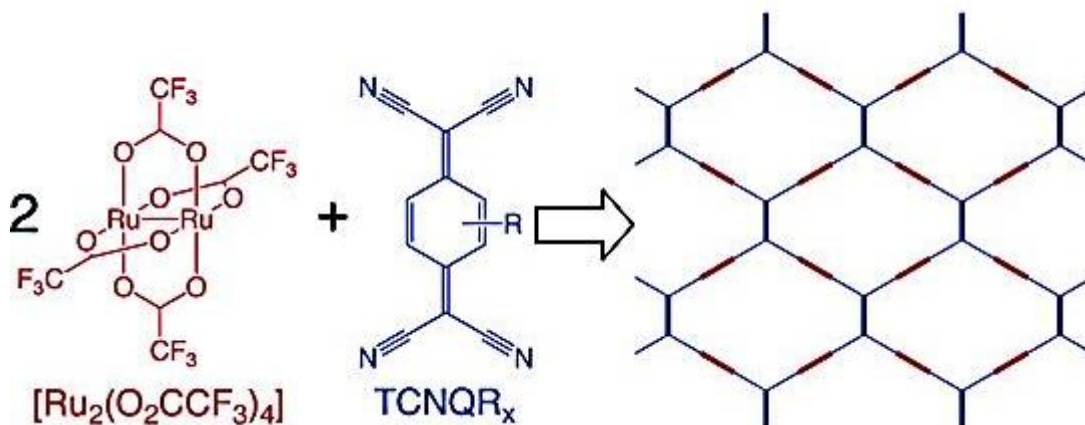


Рис. 6. Схема синтеза и топологическое представление структур $[\{\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4\}_2(\text{TCNQR}_x)] \cdot n(\text{solv})$ ($R_x = \text{H}_4; \text{Br}_2; \text{Cl}_2; \text{F}_2; \text{F}_4$) [49]

Биядерный китайский фонарик $[\text{M}_2(\text{RCOO})_4(\text{L})_2]$ так же можно использовать для получения протяженных структур с замещением исходного монокарбоксилат-аниона. В конце 90-х и начале 2000-х исследовательская группа Мори успешно получила ряд 2D- и 3D координационных полимеров на основе карбоксилатных комплексов меди (II) (рис. 7). Например, слоистый терефталат меди (II) $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2]$ (bdc^{2-} = терефталат-анион) с плоскоквадратной топологией был синтезирован в реакции метанольного раствора формиата меди(II) с метанольным раствором терефталевой и муравьиной кислоты с образованием синих кристаллов [51]. Позднее серия таких слоистых соединений была расширена благодаря использованию других дикарбоксилатных линкеров (фумаровая кислота, *транс*-1,4-циклогександикарбоновая кислота) в аналогичных реакционных условиях. Все эти МОКП

можно активировать простым нагреванием в вакууме. Активированные соединения, в свою очередь, оказались способны к адсорбции различных газов, что подтвердило их перманентную пористость. В частности, максимальные значения сорбции метана в $71 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $82 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $60 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ были достигнуты при давлении 3,5 МПа для образцов с терефталат-, фумарат- и транс-1,4-циклогександикарбоксилат анионами. Такие значения сопоставимы с данными полученными для представителя другого класса пористых соединений, цеолита 5 \AA [52]. Введение dabco в качестве дополнительного линкера в реакционной смеси $[\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4]$ ($\text{R} = \text{H}$ или Me) и жесткого линкера стирендикарбоновой кислоты (H_2sdc) или бифенилдикарбоновой кислоты (H_2bpdc) приводит к образованию трехмерных каркасных структур, в которых октаэдрические узлы $[\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4]$ соединяются соответствующими дикарбоксилат-анионами в плоскости, а плоскости сшиваются друг с другом за счет молекул dabco координирующихся в аксиальном положении биметаллических узлов. Измерение сорбции газов подтвердило стабильность и перманентную пористость соединений, а так же впечатляющую площадь внутренней поверхности, которая по методу BET составила $3129 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для $[\text{Cu}_2(\text{sdc})_2(\text{dabco})]$ и $3265 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для $[\text{Cu}_2(\text{bpdc})_2(\text{dabco})]$ [53].

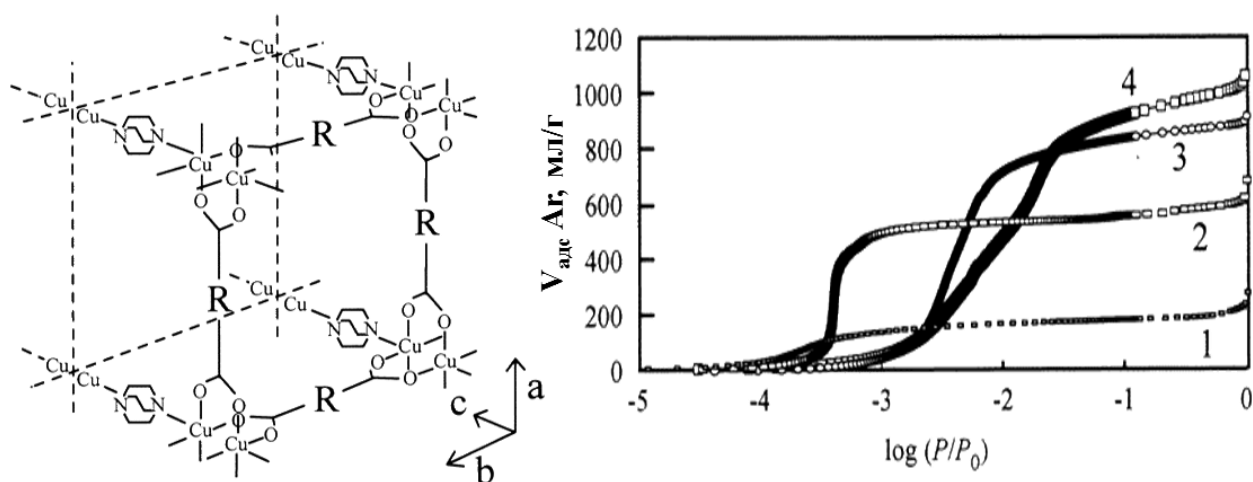


Рис. 7. Схематическое представление структуры соединений $[\text{Cu}(\text{trans-fum})(\text{dabco})_{1/2}]$ (1), $[\text{Cu}(\text{bdc})(\text{dabco})_{1/2}]$ (2), $[\text{Cu}(\text{sdc})(\text{dabco})_{1/2}]$ (3), $[\text{Cu}(\text{bpdc})(\text{dabco})_{1/2}]$ (4) и изотермы сорбции аргона при 87К [53]

Являясь структурным аналогом карбоксилат-анионов, $\text{N,N}'$ -ди-(*p*-анизил)формаминад анион (DAniF^-) стабилизирует образование биядерных комплексов, многие из которых известны для ряда переходных металлов. Комплексы $[\text{M}_2(\text{DAniF})_2\text{L}_4]$ или $[\text{M}_2(\text{DAniF})_3\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Rh}$, и т.д.; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$) представляют особый интерес, поскольку присутствие слабокоординированных молекул ацетонитрила позволяет вести направленный дизайн МОКП на основе таких структур. В простейшем случае два анионных узла $[\text{Mo}_2(\text{DAniF})_3(\text{CH}_2\text{CN})_2]^{4-}$ можно соединить с образованием димера заместив две молекулы ацетонитрила дикарбоксилат анионом (фумарат, малонат, сукцинат и т.д.). Так-

же возможно получить узлы более сложной геометрии, такие как петли, треугольники и даже полиэдры на основе комплексов $[M_2(DAniF)_2L_4]$ и дикарбоксилат-анионов при определенных условиях реакции. Кроме того, есть примеры когда такие петли или узлы квадратной геометрии удалось превратить в одномерные цепочки с помощью дополнительных N-донорных дитопных лигандов, таких как *транс*-1,2-бис(4-пиридил)этилен, 1,4-дицианобензол и похожих лигандов (рис. 8). Более 40 координационных соединений, приведенных в обзоре Коттона, было получено рациональным пошаговым синтезом [54]. Авторы обосновали направления для дальнейшего исследования таких структур и их функциональных свойств, особенно для процессов разделения, окислительно-восстановительных превращений и в химии соединений включения.

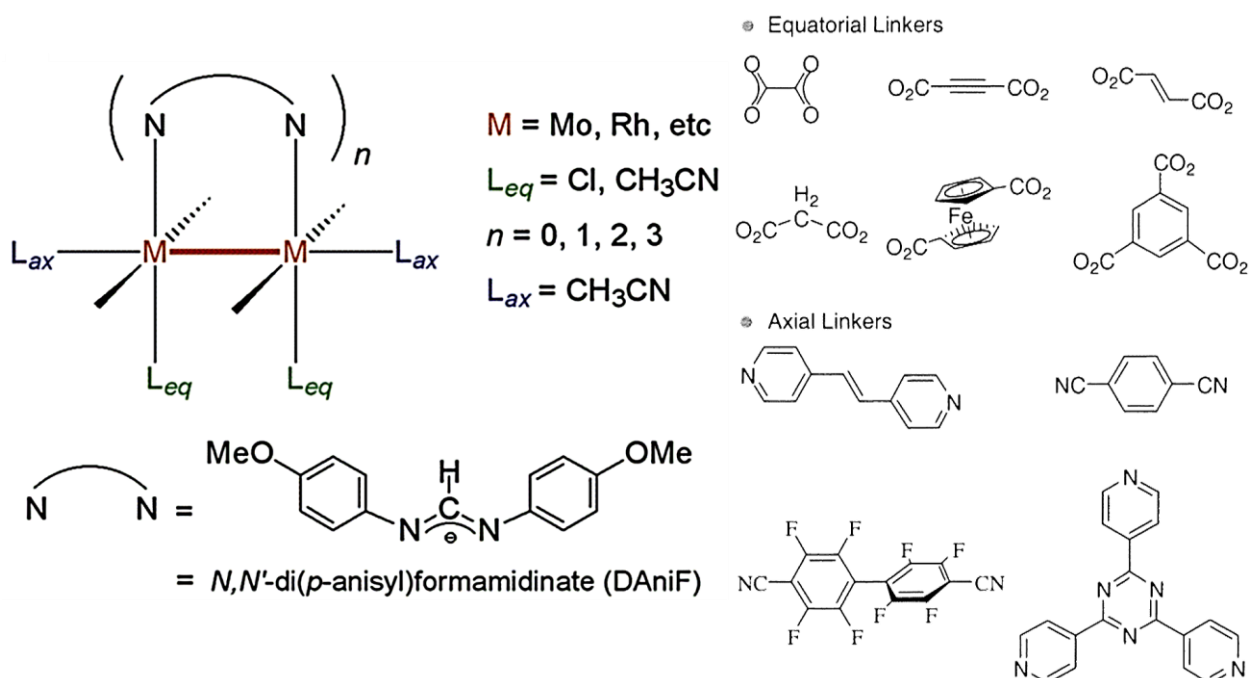


Рис. 8. Общая схема комплексов с $DAniF^-$ (слева) и использованные лиганды для замещения в аксиальном и экваториальном положении китайского фонарика (справа) [54]

Открытие пористого тримезата меди (II) $[Cu_2(btc)_{2/3}]$ (также известного как HKUST-1) в 1999 году привлекло огромный интерес исследователей [33]. Хотя в оригинальном синтезе для получения пористого тримезата использовали нитрат меди(II) и свободную тремизиновую кислоту (H_3btc), использование биядерных карбоксилатных комплексов позволило расширить химию соединений класса HKUST-1, в частности, получить ранее недоступные аналоги на основе других катионов металлов. Пичон и Джеймс использовали механохимический синтез без использования растворителей для получения ряда координационных полимеров, включая HKUST-1. В качестве источников узлов китайского фонарика использовались ацетатные, формиатный и трифлатные комплексы $[Cu_2(RCOO)_4]$. Особенно важно отметить, что приготовление HKUST-1 происходило ко-

личественно за считанные минуты, по-видимому, за счет структуронаправляющей роли исходных биядерных комплексов меди (II) [55]. В другой работе реакция ацетата меди $[\text{Cu}_2(\text{MeCOO})_4]$ и тримезиновой кислоты в смеси растворителей DMF/EtOH/ H_2O под действием ультразвука при нормальных условиях в течение 5–60 минут привело к образованию наноразмерных кристаллов $[\text{Cu}_2(\text{btc})_{2/3}]$, которые при этом никак не отличались по физико-химическим свойствам, таким как площадь поверхности, объем пор, емкость по отношению к разным газам, от микрокристаллических образцов HKUST-1, полученных традиционным сольвотермальным синтезом [56]. Несколько смешанновалентных рутениевых аналогов HKUST-1 $[\text{Ru}_2(\text{btc})_{2/3}\text{X}]$ (анион $\text{X} = \text{Cl}, \text{Cl}/\text{OH}, \text{F}/\text{OH}, \text{OH}$) были получены на основе биядерного ацетата или пивалата Ru(II,III) и тримезиновой кислоты (рис. 9). Было показано, что более объемная трет-бутильная группа пивалат-аниона рутениевого комплекса приводит к лучшей кристалличности МОКП, по сравнению с использованием ацетата рутения. Природа противоиона X влияет на количество координационно-ненасыщенных металлических центров в полученном $[\text{Ru}_2(\text{btc})_{2/3}]$, что оказывает решающее влияние на каталитические, сорбционные и другие важные функциональные свойства пористого материала [57].

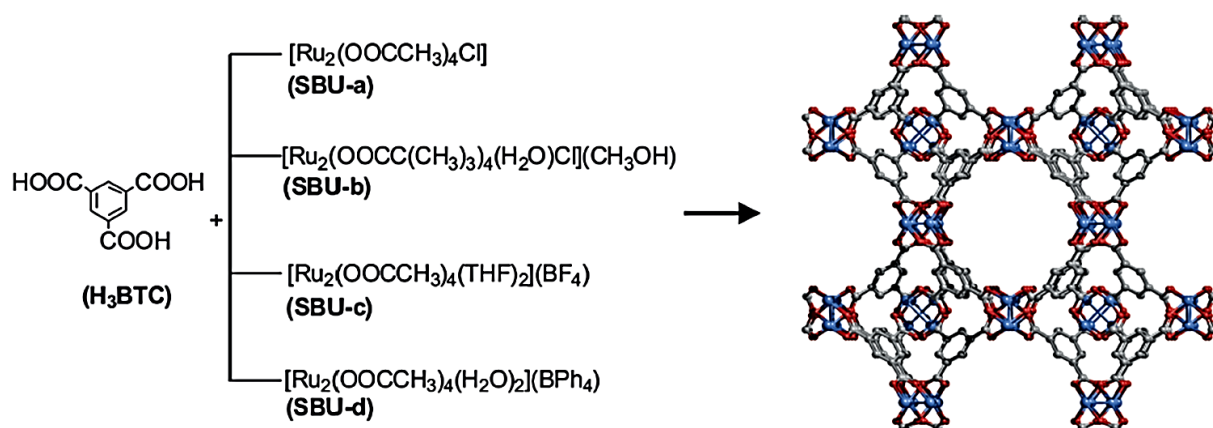


Рис. 9. Схема получения Ru-МОКП со структурой HKUST-1 на основе предсинтезированных комплексов. Условия реакций: а) CH_3COOH , H_2O , 160°C , 72 ч; б) CH_3COOH , H_2O , 160°C , 168 ч; в) CH_3COOH , H_2O , 160°C , 72 ч; д) CH_3COOH , H_2O , 120°C , 72 ч [57]

Интересный пример пошагового дизайна 3D-структуры был представлен группой Жоу [58]. Реакция нитрата меди (II) и карбазол-3,6-дикарбоновой кислоты (H_2cdc) приводит к образованию большого полого металлоорганического октаэдра $[\text{Cu}_2(\text{cdc})_2\text{L}_2]_6$ (L = растворитель), где димер $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ находятся в вершинах этого октаэдра, а карбазол-дикарбоксилатные звенья связывают $\{\text{Cu}_2\}$ узлы (рис. 10). Октаэдрические комплексы растворимы в некоторых органических средах с сохранением исходной структуры. Что еще более важно, такие предварительно собранные октаэдрические блоки могут быть связаны через линейные лиганды бру, которые координируются к апикальным положениям

{Cu₂} карбоксилатных узлов на внешней поверхности многогранника, с образованием МОКП. Полученный трехмерный каркас, возможно, восстановить обратно до молекулярного октаэдра и дополнительно разложить с образованием 1D-цепи, это первый пример обратимой сборки МОКП из предварительно синтезированного молекулярного полиэдрального блока.

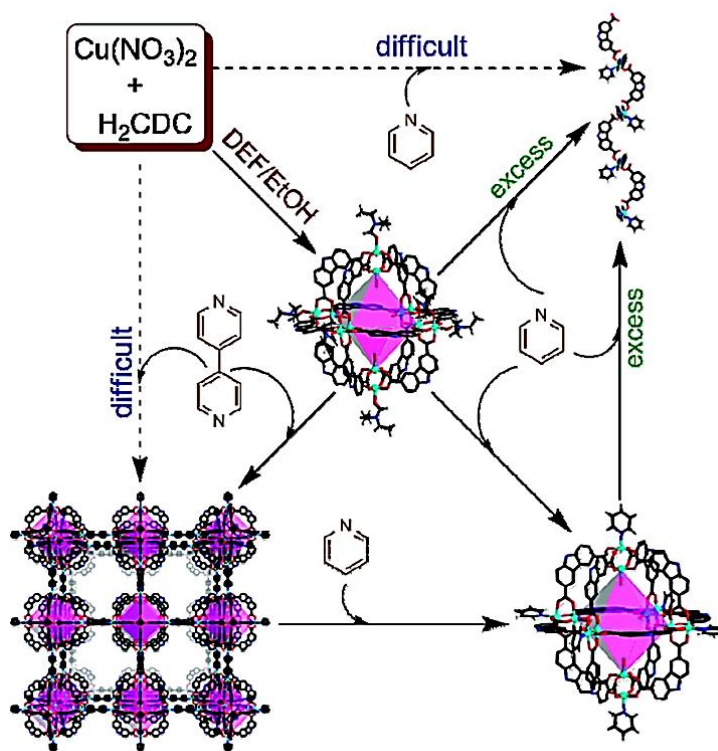


Рис. 10. Схема реакции и структуры координационных соединений на основе [Cu₂(cdc)₂L₂]₆. Большая часть атомов Н не показана для ясности восприятия. Цветовая схема: Cu, голубой цвет; O, красны; N, синий; C, черный [58]

1.3. Треугольные M₃ строительные блоки

Трехъядерный карбоксилатный блок [M₃O(RCOO)₆L₃] является типичным для комплексов переходных металлов с зарядом +2, +3, иногда +4. Основные ацетаты металлов обычно кристаллизуют из водных растворов уксусной кислоты и соответствующей соли металла. Три катиона металла образуют треугольник с центром в μ₃-O оксоанионе. Шесть мостиковых карбоксилатных лигандов соединяют каждую пару катионов металла над и под плоскостью M₃, образуя неполное октаэдрическое окружение атомов кислорода вокруг каждого катиона металла. Шестая позиция такого октаэдра обычно занята координированными молекулами растворителя, например водой, или дополнительными аксиальными монодентатными лигандами, например пиридином. Такое трехъядерное оксокарбоксилатное ядро является основой некоторых гетерометаллических комплексов состава

$[M'M_2O(RCOO)_6L_3]$, обычно на основе катионов 3d металлов. Такие комплексы являются подходящими исходными материалами для рационального дизайна гетерометаллических координационных полимеров, и в литературе есть достаточное количество соответствующих примеров. На основе трехъядерного комплекса $[M_3O(RCOO)_6L_3]$ можно конструировать полимеры за счет замещения лигандов L в аксиальном положении, карбоксилатных лигандов или сразу обоими способами. В первом случае комплекс выступает в качестве треугольного узла. Во втором случае комплекс выступает в качестве шестисвязного узла с геометрий тригональной призмы. Оба способа имеют свои примеры, описанные в литературе для получения новых МОКП. В результате, благодаря обилию этого типа координационных комплексов для многих металлов, а также их устойчивости в различных реакционных условиях, достигнут значительный прогресс в исследовании направленной сборки трехъядерных строительных блоков $[M_3O(RCOO)_6L_3]$ в полимерные структуры.

Исследовательская группа И.Л. Еременко развивала идею использования полиденатных мостиковых N-лигандов, которые связывают друг с другом пивалатные комплексы $[M'M_2O(piv)_6(Hpiv)_3]$, образуя новые МОКП. Два изоструктурных координационных полимера $[Fe_2MO(piv)_6(bpy)_{3/2}]$ ($M' = Ni^{2+}$ or Co^{2+}) были синтезированы с использованием трехъядерного комплекса и линейного линкера bpy. Здесь bpy-линкеры задают треугольное направление трехъядерных пивалатных строительных блоков $[M'M_2O(piv)_6(bpy)_3]$, что приводит к образованию слоистой сотовой структуры координационных полимеров. Кристаллическая структура обоих соединений состоит из трех взаимопроросших *hcb* слоев с зигзагообразными каналами в междоузельном пространстве. Микропористый характер обоих соединений был подтвержден измерениями изотерм адсорбции N_2 и H_2 ($S_{ВЕТ} = 520 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для $M' = Ni$, $S_{ВЕТ} = 273 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для $M' = Co$). Структуры трехъядерных гетерометаллических пивалатных комплексов успешно сохраняются в координационных полимерах. Было показано, что магнитное поведение $[Fe_2MO(piv)_6(bpy)_{3/2}]$ определяется обменными взаимодействиями в трехъядерных блоках [59]. Более того, кристаллические структуры пористых координационных полимеров $[Fe_2MO(piv)_6(bpy)_{3/2}]$ оказались гибкими с точки зрения изменения расстояний между независимыми слоями, что привело к изменению объема пор. Такие изменения оказались полностью обратимыми и вызваны обменом растворителей. Было обнаружено сильное различие между сорбцией алканов и спиртов: в то время как изотермы сорбции алканов (н-гексан и н-октан) были типичными для микропористых сорбентов, адсорбция спиртов (метанол и этанол), вероятно, была связана с некоторыми структурными перегруппировками, которые непрерывно происходят с увеличением давления сорбата. Эта разница, а также более высокая сорбционная емкость этанола по

сравнению с метанолом согласуются с гидрофобной природой каналов (из-за наличия в их структуре многочисленных трет-бутильных групп) [60].

Связывание трехъядерных комплексов с помощью органических лигандов, имеющих псевдо- D_{3h} симметрию привело к образованию 2D координационного полимера $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{L1})]$ (L = один из мостиковых лигандов, рис. 11). Кристаллическая структура этого соединения оказалась устойчивой после удаления гостевых молекул, и такая активированная структура способна адсорбировать значительные количества N_2 и H_2 . «Размерность» координационного полимера можно уменьшить путем «удаления» одной из N-донорных групп из лиганда. При использовании лиганда L2, имеющего C_{2v} симметрию, получен дискретный 24-ядерный комплекс $[\{\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6\}_8\{\text{L2}\}_{12}]$, со структурой нанокуба. Как следствие, десольватация молекулярного комплекса приводила к коллапсу кристаллической структуры, а соединение характеризовалось значительно более низкой сорбционной емкостью по сравнению с двумерным координационным полимером. Магнитные свойства соединений определялись магнитными свойствами трехъядерного фрагмента $\{\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6\}$ [61]. Использование других N-содержащих лигандов привело к образованию слоистых $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{tpt})]$, $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{L3})]$, $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{L4})]$ и цепочечного $[\{\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6\}_4(\text{L5})_6]$ координационных полимеров (рис. 12). Было показано, что ключевую структурообразующую роль в определении размерности и топологии полученной координационной сети, играет тип полипиридинового мостикового лиганда. Соединения $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{L2})]$ и $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{L3})]$ обладают пористой структурой, что подтверждается данными сорбции N_2 и H_2 при 78 К. Кроме того, пористый координационный полимер $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{piv})_6(\text{L2})]$ является гетерогенным катализатором для конденсации салицилальдегида или 9-антраценкарбальдегида с малонитрилом. Наилучшая каталитическая активность наблюдалась в случае салицилальдегида, что привело к превращению в 2-имино-2H-хромен-3-карбонитрил с выходом 88% [62].

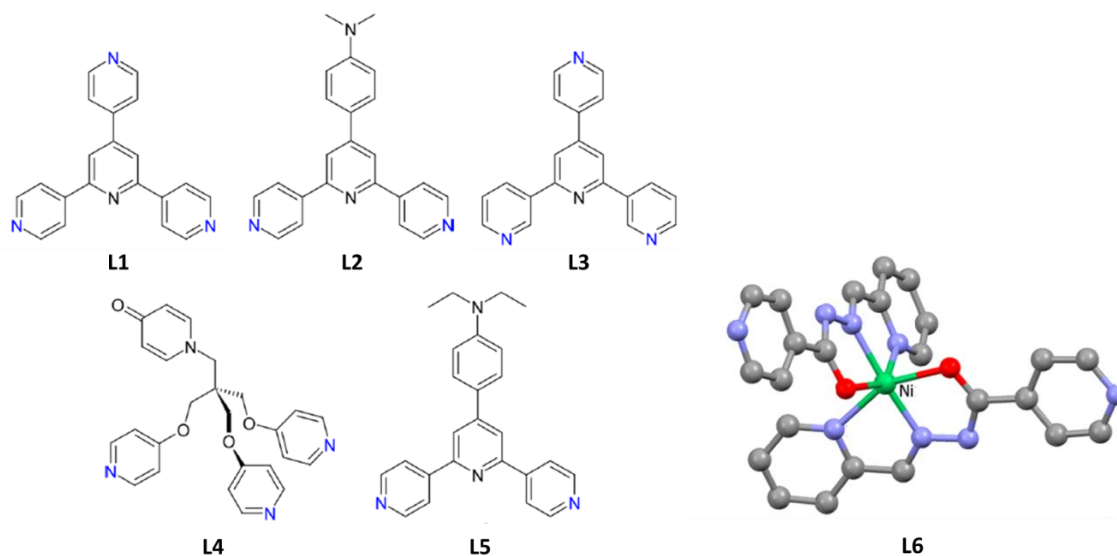


Рис. 11. Используемые в синтезе с $[M'M_2O(piv)_6(Hpiv)_3]$ линкеры

Связывание трехъядерного пивататного фрагмента $[Fe_2CoO(piv)_6]$ с помощью redox-активного мостика $[Ni(L6)_2]$ ($L6H$ является основанием Шиффа, полученным из гидразида 4-пиридинкарбоновой кислоты и 2-пиридинкарбальдегида) привело к образованию пористого координационного полимера $[\{Fe_2CoO(piv)_6\}\{Ni(L6)_2\}_{3/2}]$. Кристаллическая решетка этого соединения построена из 2D-слоев упакованных друг над другом, где каждая единица $[Ni(L6)_2]$ связывает два $[Fe_2CoO(piv)_6]$ узла. Было показано, что магнитные свойства координационного полимера в основном определяются магнетизмом отдельно трехъядерного пивалатного фрагмента и мостика $[Ni(L6)_2]$, так как взаимодействия между этими компонентами незначительны. Исследования окислительно-восстановительной активности координационного полимера показали сходные с комплексом $[Ni(L6)_2]$ в растворе значения потенциала. Кроме того, была продемонстрирована каталитическая активность этого МОКП в реакции дегалогенирования $CHCl_3$ [63].

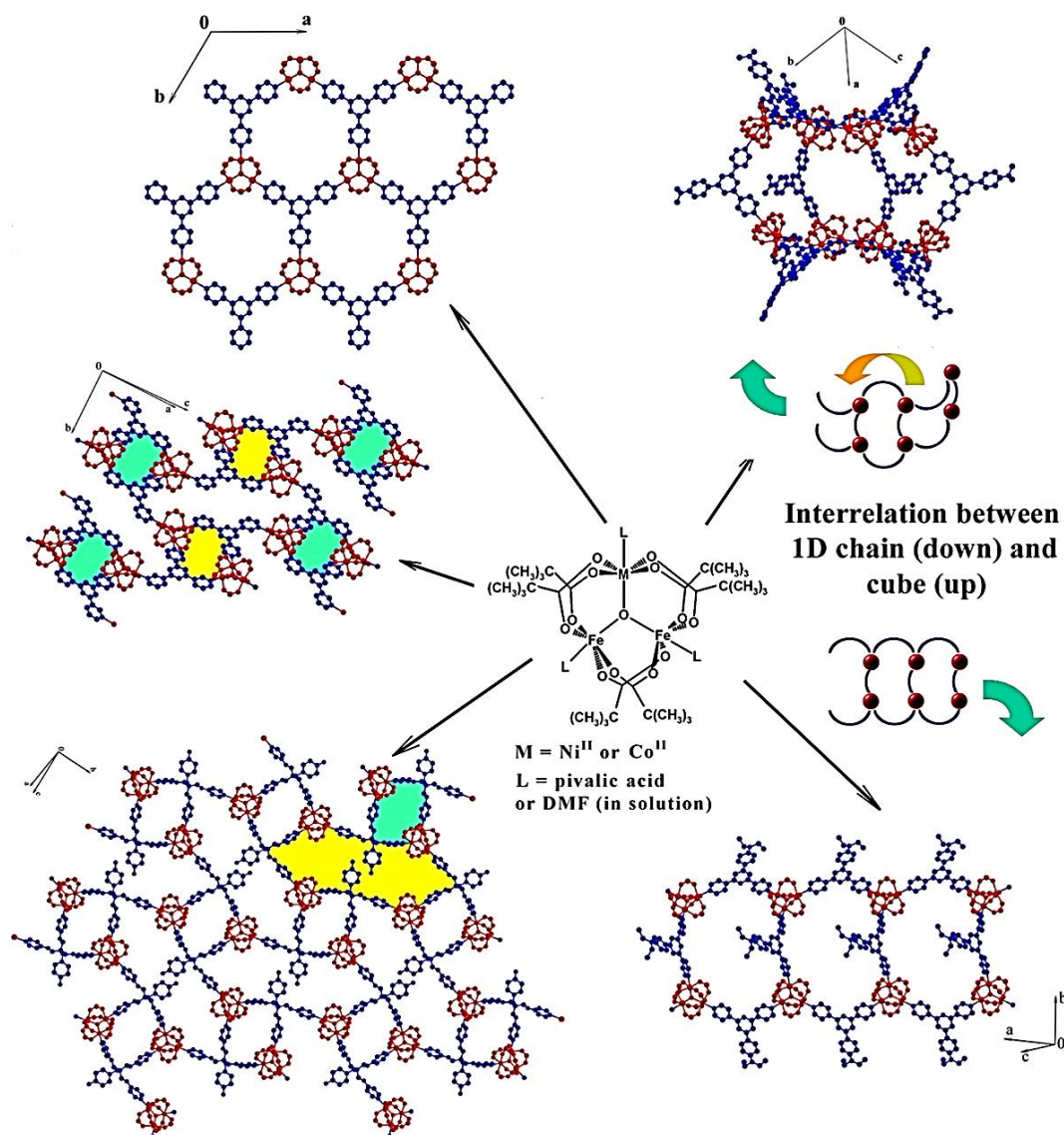


Рис. 12. Схема, показывающая образование координационных полимеров на основе фрагмента $\{Fe_2MO(RCOO)_6\}$. Водороды, трет-бутильные группы и некоординированные молекулы не показаны для ясности [63]

Значительный прогресс в разработке методов синтеза МОКП с использованием предсинтезированных строительных блоков был достигнут исследовательской группой профессора Феррея в университете Версаля. Ряд координационных полимеров был получен из трехъядерных ацетатных комплексов $[M_3O(OAc)_6L_3]$ ($M = Fe, Cr, V, Ru, Mn, Co$) в присутствии дикарбоновых кислот при повышенных температурах, что способствует прямому обмену между ацетатным и дикарбоксилатными остатками, в то время как трехъядерные блоки сохраняют свою геометрию при образовании МОКП.

Два изоструктурных трехмерных координационных полимера $[Fe_3O(CH_3OH)_3(succ)_3]$ и $[Fe_3O(CH_3OH)_3(adip)_3]$ были получены из трехъядерных ацетатов железа (III) и янтарной ($HOOC-C_2H_4-COOH$) или адипиновой ($HOOC-C_4H_8-COOH$) кислот, соответственно (рис. 13) [64]. В этих кристаллических структурах трехъядерные $\{Fe_3\}$

призматические блоки связаны дикарбоксилатными линкерами в каркас, имеющий гексагональную топологию.

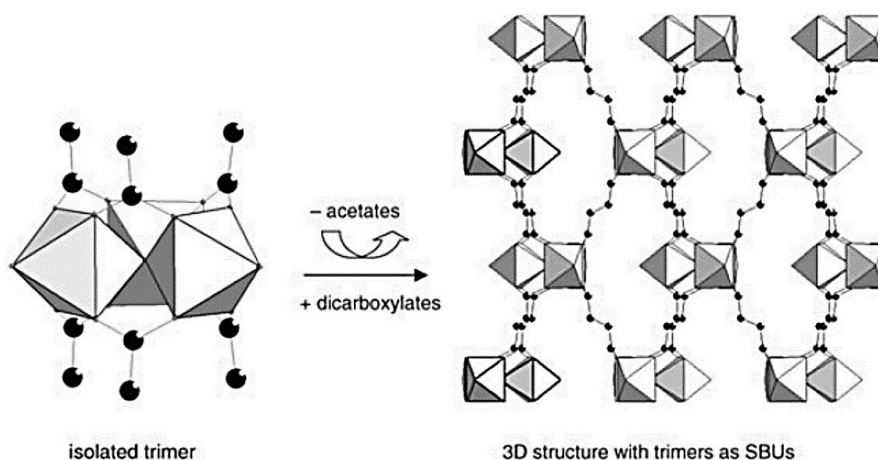


Рис. 13. Схематическое представление синтеза МОКП на основе трехъядерных вторичных строительных блоков на примере MIL-88 [64]

Аналогичные каркасы были получены с использованием терефталатных (bdc^{2-}), 2,6-нафталиндикарбоксилатных (ndc^{2-}) и 4,4'-бифенилдикарбоксилатных ($bpdc^{2-}$) линкеров. Эксперименты показали, что эти соединения проявляют интересную структурную динамику (дыхание) при сорбции газа, а также явление «gate-opening», которое характеризуется значительным гистерезисом между изотермами адсорбции и десорбции. Такое динамическое поведение каркасов может расширить область применения пористых материалов [65]. Дальнейшее исследование трехъядерного оксокарбоксилата железа с применением EXAFS анализа, проведенное для аморфных промежуточных продуктов и растворов кристаллизации, стало первым доказательством того, что трехъядерные строительные блоки остаются неизменными во время синтеза МОКП [66]. В частности, при синтезе $[Fe_3O(adip)_3]$ вначале происходит образования аморфной фазы, которая затем полностью растворяется, приводя к образованию конечного кристаллического продукта. Этот процесс аналогичен тому, который был обнаружен в случае гидротермической кристаллизации классических алюмосиликатных цеолитов, где аморфная промежуточная фаза обычно может быть обнаружена до образования цеолита [67]. В реакции $[Fe_2M(\mu_3-O)(CH_3COO)_6]$ ($M = Ni, Co, Mg$) с азобензолтетракарбоновой кислотой был получен гетерометаллический МОКП со структурным типом MIL-127. Трехъядерные комплексы здесь соединяются азобензолтетракарбоксилатными линкерами, что приводит к получению изоструктурных пористых полимеров ($S_{ВЕТ} > 1300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) с интересными особенностями, которые можно использовать для практического применения, такими как термическая и гидролитическая стабильность, координационная ненасыщенность атомов металла, что подтверждается

различными спектроскопическими методами и адсорбционными исследованиями (рис. 14) [68].

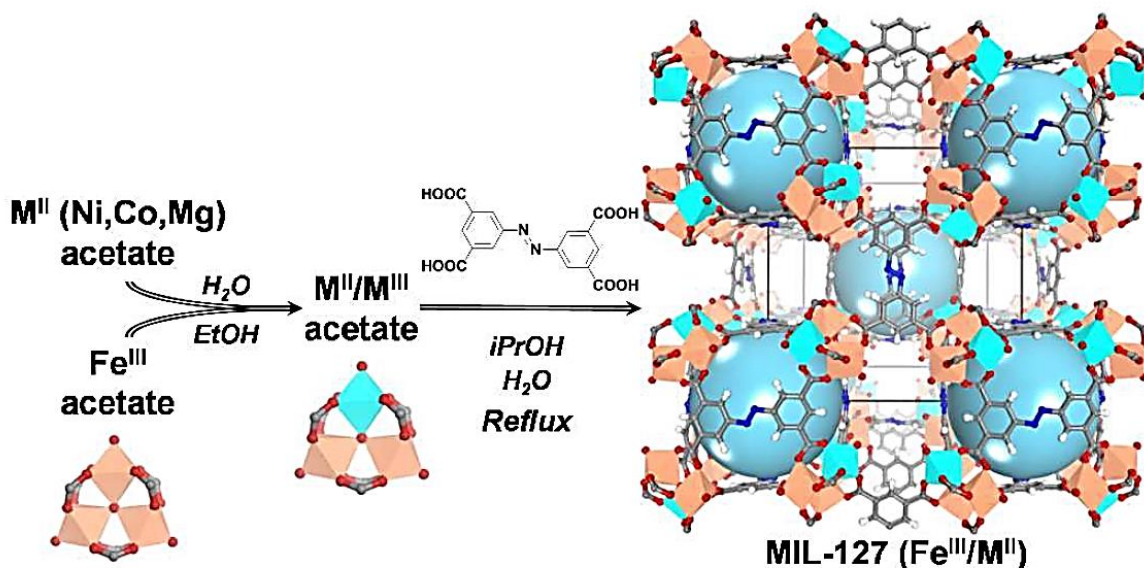


Рис. 14. Схематическое представление синтеза MIL-127 на основе трехъядерных гетерометаллических вторичных строительных блоков. Слева направо, смешивание трехъядерного ацетата железа с $M(II)$ ацетатами приводит к образованию гетерометаллического трехъядерного нейтрального комплекса, который далее использовался для синтеза МОКП замещением ацетат-аниона [68]

Фенг с сотрудниками использовали $[Fe_2M(\mu_3-O)(OAc)_6]$ ($M = Fe, Cr, Al, Sc, V, In$) комплексы в качестве источников 4-, 5- и 6-связных узлов (рис. 15) для синтеза координационных полимеров путем замещения ацетат-аниона поликарбоксилатными линкерами.

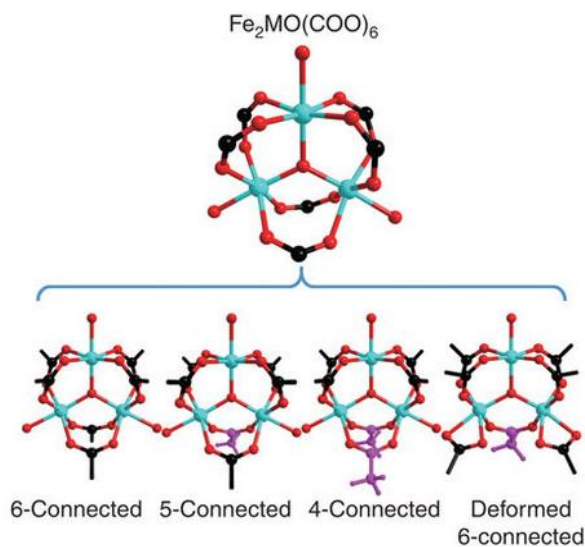


Рис. 15. Четыре разных типа связывания $[Fe_2M(\mu_3-O)]$ кластеров. Карбоксилатные группы политопных лигандов и терминальные ацетатные группы показаны черным и фиолетовым цветом соответственно [69]

Благодаря этому синтетическому подходу были получены монокристаллы 34 различных железосодержащих МОКП (рис. 16). Несмотря на то, что лиганды отличаются

симметрией, функциональностью, связностью и размером, структура строительного блока $\{Fe_2M\}$ сохраняется для всех полученных соединений. Авторы утверждают, что их стратегия позволяет направленно получать молекулярные комплексы или 1D, 2D, 3D МОКП. Частичное замещение лигандов в $[Fe_2M(\mu_3-O)(OAc)_6]$ кластерах происходит только в тех случаях, когда полная замена становится невозможной по стерическим причинам. Увеличение концентрации уксусной кислоты замедляет реакцию замещения лиганда, что, в свою очередь, замедляет скорость роста кристаллов координационных полимеров и улучшает кристалличность продукта. Однако, когда концентрация уксусной кислоты слишком велика, реакционные растворы остаются прозрачными без выпадения в осадок какого-либо продукта, что говорит о смещении термодинамического равновесия в сторону молекулярных комплексов [69].

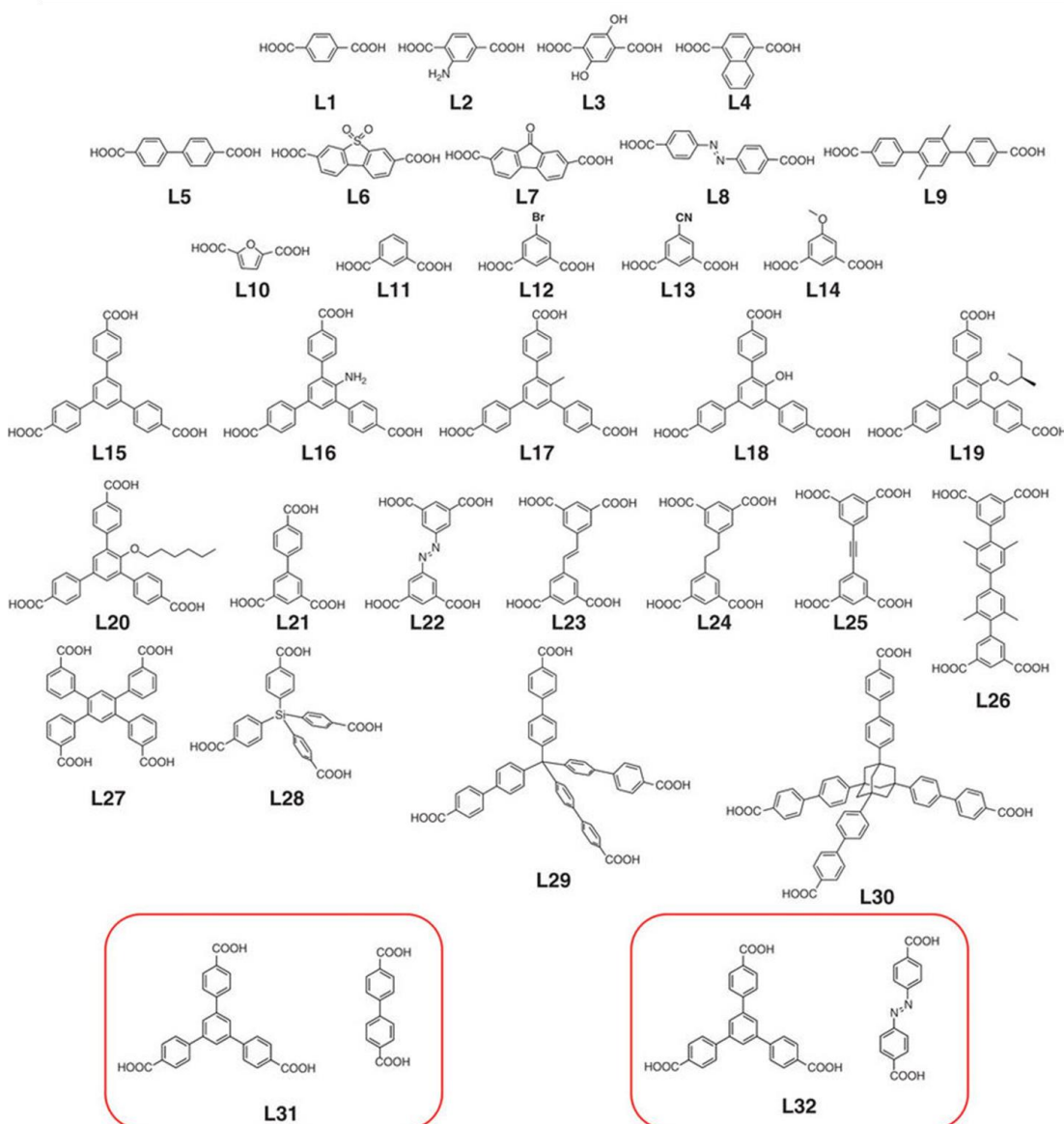


Рис. 16. Использованные в синтезе с $[Fe_2M(\mu_3-O)(OAc)_6]$ карбоксилатные линкеры

1.4. Линейные M_3 строительные блоки

Другой тип трехъядерных карбоксилатных комплексов металлов (II) содержит шестикоординированный катион металла в центре связанный с четырех- или пятикоординированными катионами металла. Три карбоксилатные группы соединяют центральный атом металла с одним из двух концевых катионов, образуя общую шестисвязную геометрию карбоксилатных групп. Координационное число концевых катионов может составлять четыре или пять, в зависимости от радиуса катиона металла и дентатности лиганда. Несмотря на то, что такие трехъядерные фрагменты довольно распространены в структурах МОКП, молекулярные комплексы менее изучены по сравнению с треугольными карбоксилатными комплексами, описанными выше. В литературе описан только один пример рационального дизайна координационных полимеров на основе такого строительного блока $[M_3(\text{AcO})_6(2,2'\text{-bpy})_2]$ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$, 2,2'-bpy = 2,2'-бипиридил). В этой работе трехъядерные комплексы были использованы в качестве исходных соединений для синтеза МОКП, с сохранением локальной структуры изначальных трехъядерных узлов. 4,4'-оксибис(бензойную кислоту) (H_2obc) использовали в качестве мостикового линкера (рис. 17). Шесть ацетатных групп замещаются тремя дикарбоксилатными лигандами с образованием $M_3(\text{obc})_3(\text{L})_2$. Полученные МОКП содержат исходный трехъядерный вторичный строительный блок и имеют один из двух типов структуры: трехмерные пористые структуры (тип 1) и 2D структуры с открытыми каналами (тип 2), как показано на рисунке 17. В 3D-структуре имеются одномерные каналы вдоль оси a [70].

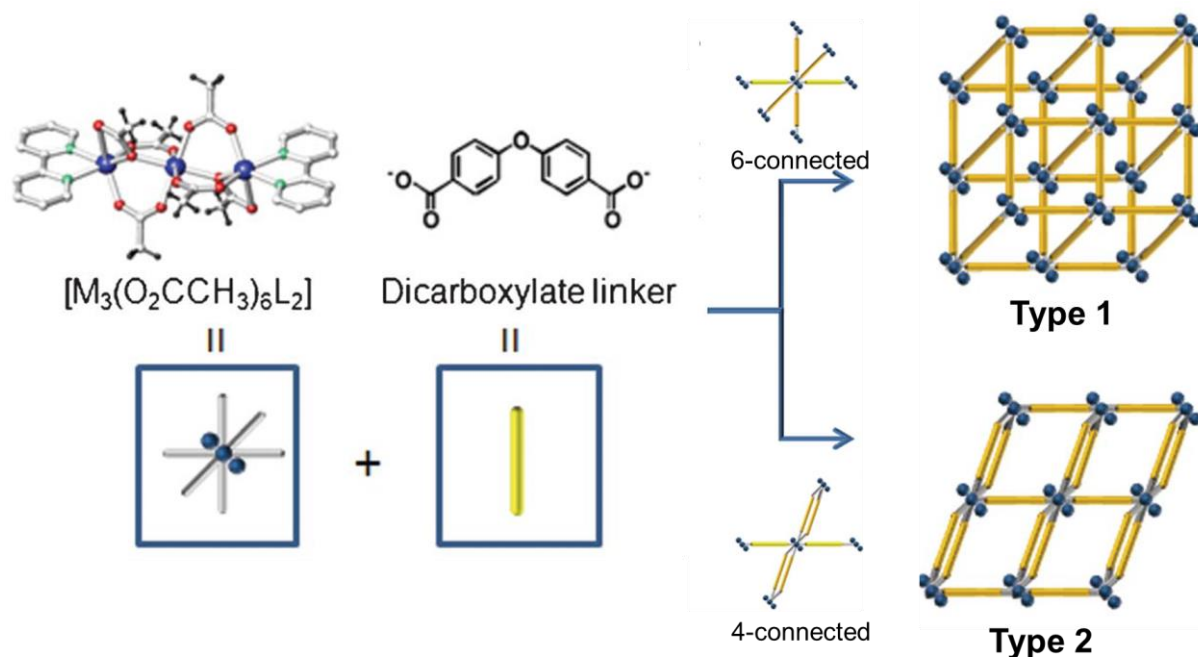


Рис. 17. Схема синтеза МОКП на основе трехъядерных линейных строительных блоков с использованием дикарбоксилатных лигандов. Желтым обозначены obc^{2-} лиганды, синими шарами – катионы металлов [70]

1.5. M₄ тетраэдрические блоки

Четырехъядерный основной ацетат цинка(II) [Zn₄O(AsO)₆] является одним из распространенных типов карбоксилатных комплексов, также известных для бериллия (II) и кобальта (II). Центральный $\mu_4\text{-O}^{2-}$ оксоанион соединяет четыре катиона металла в тетраэдре. В свою очередь, каждая пара катионов связана карбоксилат-анионами. Идеальная октаэдрическая геометрия карбоксилатных лигандов в тетраэдрических основных карбоксилатных комплексах [M₄O(RCOO)₆] подразумевает возможность использования таких блоков для получения протяженных высокопористых каркасов с примитивной кубической топологией (рис. 18) с помощью линейных дикарбоксилатных лигандов. Такая идея была впервые предложена О. Яги и М. О'Киффом, хотя в первоначально описанных синтезах знаменитого семейства пористых каркасов IRMOF (изоретикулярные MOF-5 структуры) использовали простые соли цинка (II).

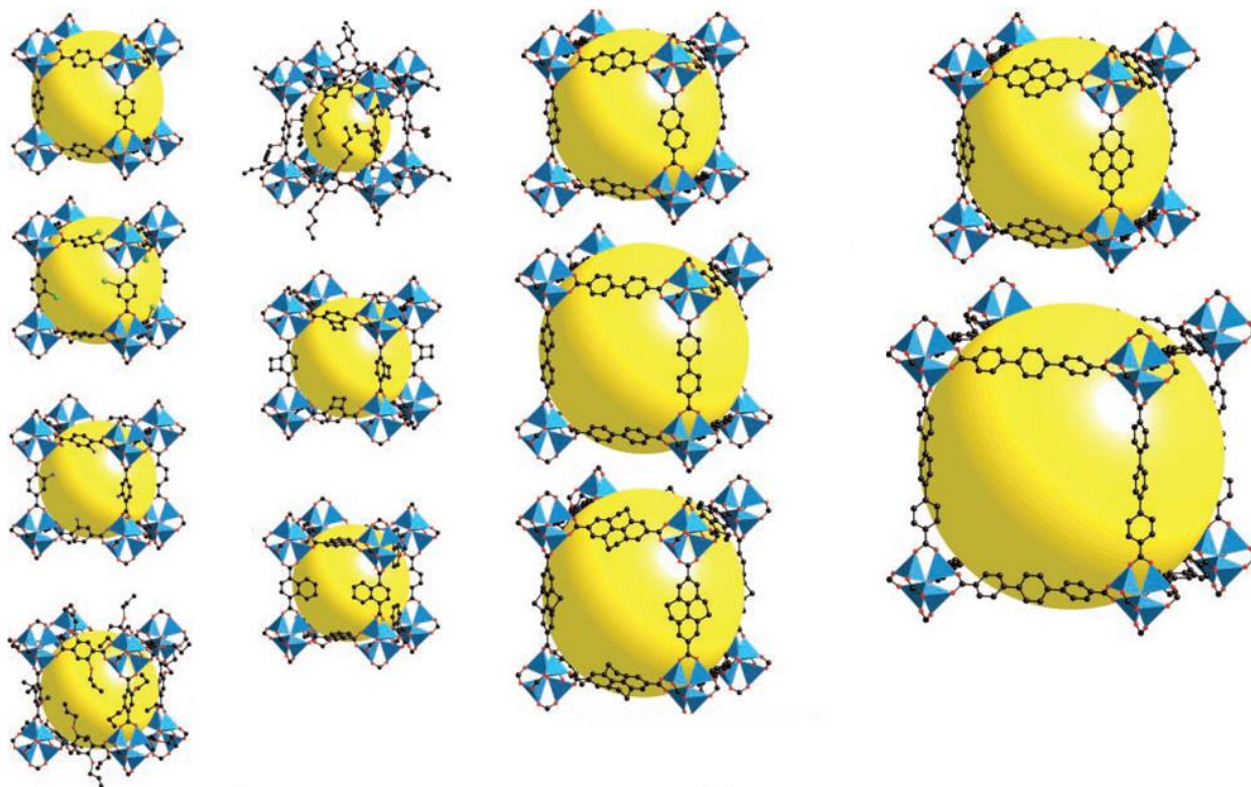


Рис. 18. Серия МОКП с общим названием семейства – IRMOF на основе разных дикарбоксилатных линкеров

Хаусдорф с сотрудниками были первыми, кто реализовал идею пошагового синтеза не только классического каркаса цинк-карбоксилата (серии IRMOF), но также гомологов кобальта и бериллия. В качестве предшественников в синтезе координационных полимеров использовались ацетаты [Zn₄O(OAc)₆] и [Be₄O(OAc)₆], а также димерный [Co₄O(t-BuCOO)₆] пивалат (рис. 19) [71].

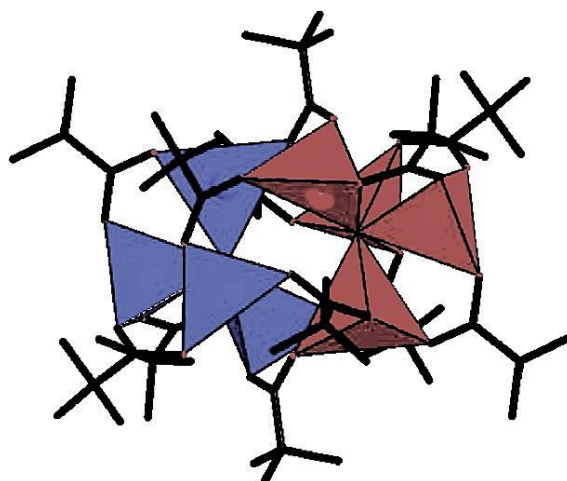


Рис. 19. Структура димерного $[\text{Co}_8(\mu_4\text{-O})_2(\mu_n\text{-OOCMe}_3)_{12}]$. Два набора тетраэдров Co_4O , содержащихся в прекурсорке связаны мостиковыми пивалат-анионами, каждый из тетраэдрэдрических фрагментов изоструктурен вторичному строительному блоку в MOF-5 (Co) и показан красным и синим цветом [71]

Наночастицы MOF-5 были получены путем смешивания двух растворов $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{PhCOO})_6]$ и H_2bdc [72]. Было показано, что основное влияние на формирование конечного продукта оказывает соотношение этих двух компонентов в реакционной смеси, поскольку образование частиц, вызванное простым нагреванием раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и терефталевой кислоты, привело к совершенно иной картине образования частиц, когда рост наночастиц требовал длительного периода нуклеации [73]. Интересно, что добавление модулятора (4-децилбензойной кислоты) после инициирования зарождения и роста кристаллов смешением растворов $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{PhCOO})_6]$ и H_2bdc приводит к узкому распределению частиц по размерам. Этот эффект достигается путем образования оболочки молекулами моноденатного модулятора, которые ковалентно связываются с поверхностями частиц [74]. Таким образом, предлагается использовать *in situ* сформированные наночастицы МОКП с модифицированной поверхностью в качестве носителей для функциональных дополнительных молекул и для изготовления биоконъюгатов на основе МОКП (рис. 20).

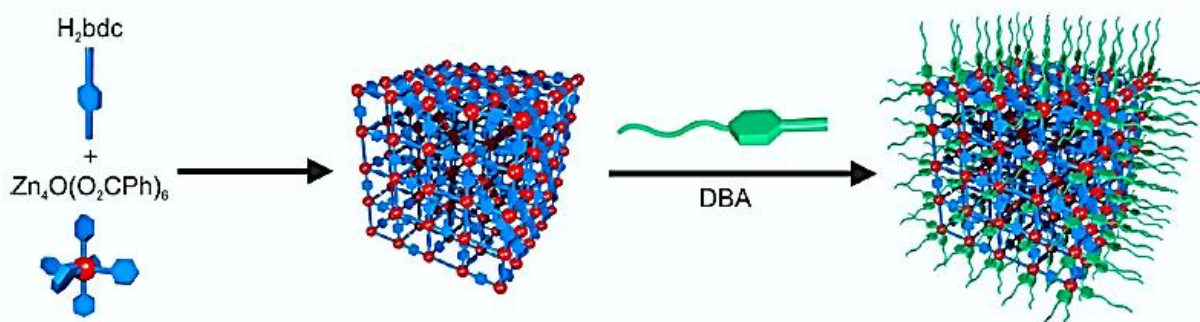


Рис. 20. Использование модулятора DBA (4-децилбензойная кислота) в реакции предсинтезированного комплекса $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6]$ и H_2bdc для получения нанокристаллов с покрытием [72]

Недавно была продемонстрирована возможность использования механохимической стратегии для получения МОКП на основе карбоксилатных Zn_4O тетраядерных комплексов без использования растворителей [75]. Были выяснены особенности влияния кислотности карбоксильной группы или амидатной группы в четырехъядерном прекурсор Zn (II), с одной стороны, и кислотности карбоксильной группы терефталат-анионов в продукте, с другой стороны, для успешного получения MOF-5. Было успешно показано, что предварительно синтезированный комплекс Zn_4O на основе бензилацетамида является наиболее эффективным прекурсором (рис. 21). В работе Кубильяса с сотрудниками [76] изучено влияние условий проведения реакции замещения карбоксилатных лигандов на мостиковые дитопные лиганды с образованием МОКП типа IRMOF на морфологию образовавшихся кристаллов.

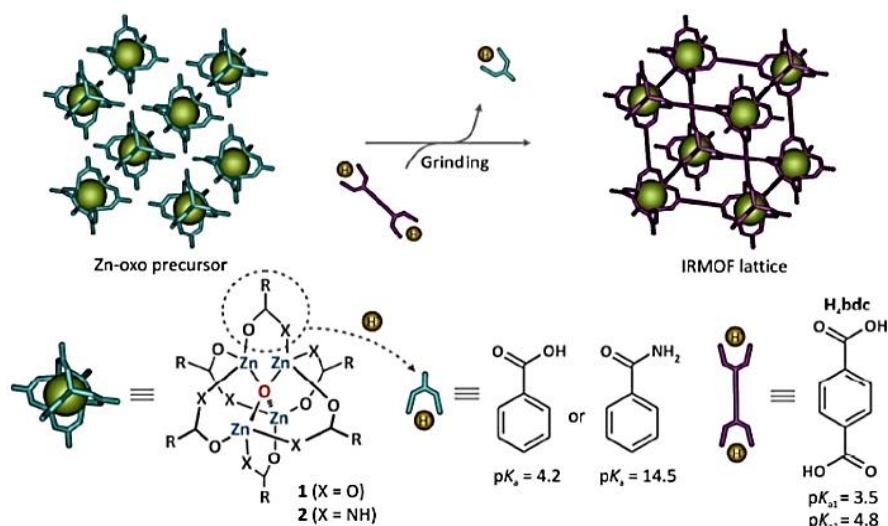


Рис. 21. Схематическое представление механохимической стратегии получения MOF-5 [76]

1.6. Строительный блок M_6

В 2008 году Лилерад с сотрудниками сообщили о получении изоретикулярных пористых МОКП на основе шестиядерного Zr (IV) оксигидрокарбоксилатного $[Zr_6O_4(OH)_4(RCOO)_{12}]$ блока из $ZrCl_4$. Благодаря исключительной химической, термической стабильности, а также исключительно высокой химической стабильности эта серия каркасов, в частности наиболее простой пример на основе терефталевой кислоты $[Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6]$, также известный как UiO-66, быстро становится одним из наиболее широко изученных семейств МОКП. Позже, Гийерм с сотрудниками сообщают о рациональном синтезе таких соединений путем обмена монокарбоксилатного лиганда шестиядерного метакрилата циркония (met^-) $[Zr_6O_4(OH)_4(met)_{12}]$ с анионами дикарбоновой терефталевой или транс-, транс-муконовой кислотами, что привело к образованию серии изоретикулярных UiO каркасов, соответственно (рис. 22). Интересно, что эти координаци-

онные полимеры не могут быть получены из $ZrCl_4$ в качестве молекулярного предшественника независимо от температуры (25-200°C) или времени синтеза (1 ч – 4 дня). Напротив, использование шестиядерного $Zr(IV)$ оксогидроксиокомплекса легко приводит к образованию кристаллической фазы в широком диапазоне стехиометрии металл/лиганд, концентрацией, температур и времени реакции [77].

Граммовые количества микропористых МОКП можно получить с помощью направленной сборки с использованием органического линкера и легко доступного карбоксилатного циркониевого кластера $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ [78]. Эти результаты демонстрируют потенциал рационального поэтапного подхода для экологически чистого, крупномасштабного синтеза очень востребованных МОКП типа UiO.

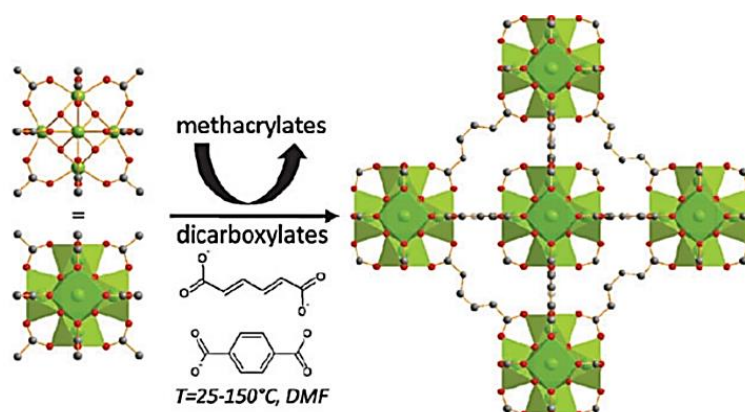


Рис. 22. Схематическое представление синтеза пористого дикарбоксилата Zr (справа) исходя из Zr_6 метакрилатного оксокластера (слева). Полиэдры металлов, атомы углерода и кислорода показаны зеленым, серым и красным, соответственно [78]

Недавно был описан интересный пример синтеза 1D-координационного полимера $[Mn_6O_2(piv)_{10}(bpy)(Hpiv)_2]$ из соответствующего шестиядерного комплекса $[Mn_6O_2(piv)_{10}(Hpiv)_2]$ [79]. В структуре полимера присутствуют два типа ионов Mn: находящиеся в ядре комплекса два иона Mn (III) и внешние четыре иона Mn (II) – они образуют смешанно-валентный шестиядерный узел. Все ионы Mn окружены μ_2 - и μ_3 -пивалатными группами с образованием кластера $\{Mn_6O_2(tBuCOO)_{10}\}$. Четыре вакантных места на внешних ионах Mn(II) различаются двумя видами лигандов в цис-положении: катионы первого типа Mn(II) координированы монодентатными пивалиновыми кислотами, а второй тип катионов Mn (II) координирован мостиковыми молекулами bpy с образованием одномерной зигзагообразной цепи.

В работе В.И. Овчаренко с сотрудниками [80] показано, что реакция аналогичного комплекса $[Mn_6O_2(piv)_{10}(thf)_4]$ с 2,4,4,5,5-пентаметил-4,5-дигидро-1H-имидазолил-3-оксид-1-оксил (NIT-Me) дает различные гетероспиновые соединения в зависимости от растворителя, используемого в синтезе. Среди них два координационных полимера с цепочечной $[Mn_6O_2(piv)_{10}(thf)_2(NIT-Me)Mn_6O_2(piv)_{10}(thf)(CH_2Cl_2)(NIT-Me)]$ и алмазоподобная струк-

турой $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{NIT-Me})_2]$ в зависимости от степени замены координированных молекул растворителей (рис. 23).

Три новых 2D координационных полимера были получены на основе полиядерных комплексов $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{RCOO})_{10}]$ ($\text{R} = \text{CHMe}_2, \text{CMe}_3$) и мостиковых лигандов, которые отличаются гибкостью и длиной. Соединения получены путем связывания шестиядерного комплекса $\{\text{Mn}_6\}$ пивалатного ядра с помощью жестких изоникотинамидных (ina) или полужестких альдителиоловых (adt) линкеров, что дает $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{ina})_2]$ и $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{piv})_{10}(\text{adt})_2]$, соответственно, с двумерной (4,4) топологией. В другом примере в комплексе состава $[\text{Mn}_6\text{O}_2(\text{O}_2\text{CCHMe}_2)_{10}(\text{adt})_2]$ шестиядерные кластеры с изобутиратом (Mn_6) связаны альдителиолом (adt) с образованием двумерного слоя [81].

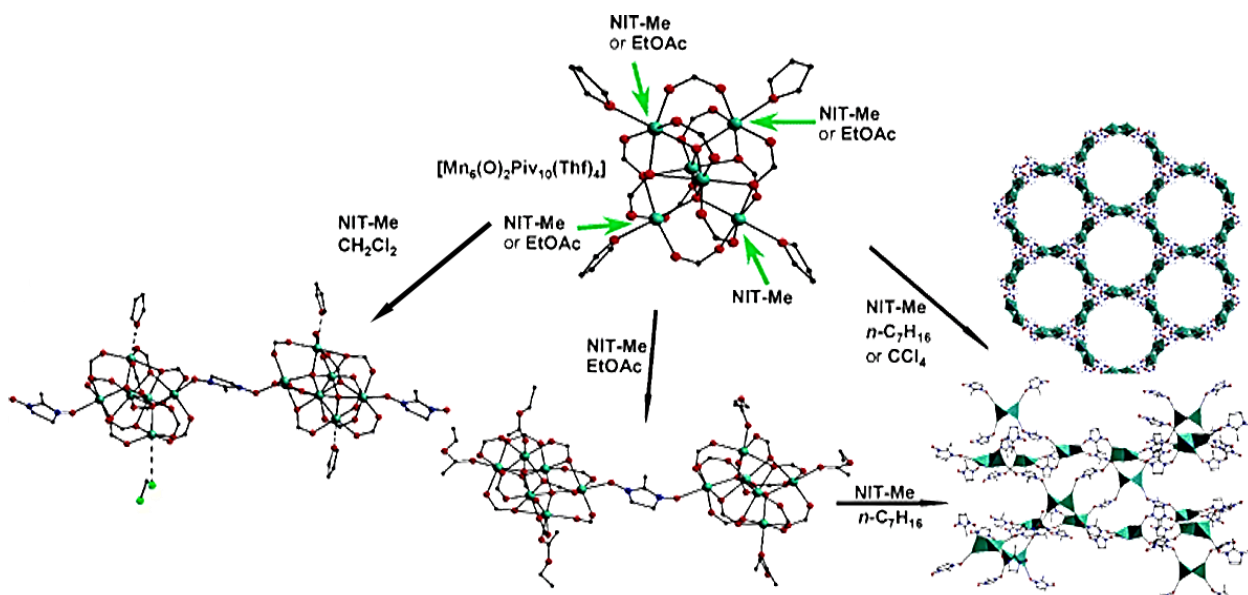


Рис. 23. Образование 3D структуры с алмазной топологией (справа), цепочки (слева) и димеров (посередине) (CH_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ лигандов не показаны) [81]

1.7. Некарбоксилатные комплексы в качестве строительных блоков

С 1978 [82] года известны пятиядерные 1,2,3-триазолатные координационные комплексы Куратовского $[\text{M}_5(\text{tz})_6\text{L}_4]^{n\pm/}$, которые получили свое название после работы Волькмера [83]. Четыре катиона металла образуют тетраэдр, в центре которого расположен пятый катион металла. Шесть триазолатных анионов занимают грани тетраэдра, координируя центральный атом металла и два атома в вершинах тетраэдра. Такие комплексы наиболее распространены для Cu^{II} , Zn^{II} и, в меньшей степени, для Cd^{II} , Ni^{II} и Co^{II} . Дополнительные анионные лиганды (L) координируют атомы металлов в вершинах тетраэдра. Эти анионные лиганды могут быть замещены на политопные лиганды с образованием МОКП структур. Ван и др. продемонстрировали, что анионы нитратов в $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{NO}_3)_4]$ (btz = бензотриазолат) могут быть заменены линейными дикарбоксилатными лигандами,

такими как терефталат (bdc^{2-}), аминотерефталат ($\text{NH}_2\text{-bdc}^{2-}$) или 4,4'-бифенилдикарбоксилат (bpdc^{2-}), образуя четырехсвязные алмазоподобные сетки с разной степенью взаимопрорастания (рис. 24) [84]. Соединения на основе терефталата $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bdc})_2]$ и $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{NH}_2\text{-bdc})_2]$ являются изоструктурными, образуя четыре раза взаимопроросшие сетки. Доступный для растворителя объем в $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bdc})_2]$ составляет 46%, а микропористый характер соединения подтверждается измерениями адсорбции азота ($V_{\text{пор}} = 0,41 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$, $S_{\text{ВЕТ}} = 850 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). Более длинный bpdc^{2-} линкер в $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bpdc})_2]$ приводит к шестикратному взаимопрорастанию сеток с доступным для растворителя объемом в 45%. Интересно, что расположение независимых алмазоподобных сеток в кристаллических структурах $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bdc})_2]$ и $[\text{Zn}_5(\text{btz})_6(\text{bpdc})_2]$ различно, что с одной стороны подтверждает потенциал пошагового синтетического подхода для сохранения структуры и связности исходного строительного блока, а также общей топологии металл-органического каркаса, а с другой стороны позволяет контролировать степень взаимопрорастания и относительное расположение независимых каркасов при варьировании размеров линкера.

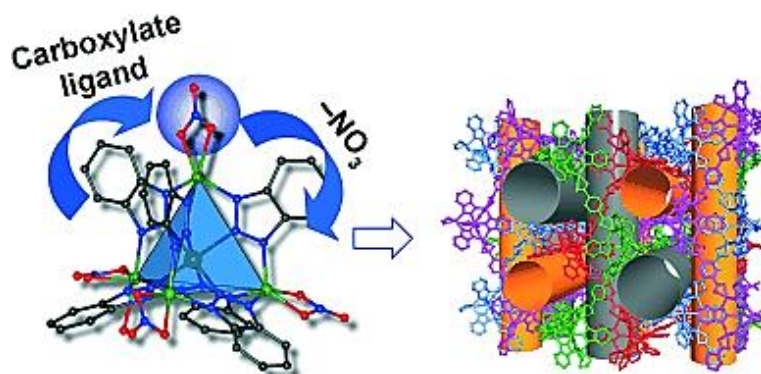


Рис. 24. Замещение нитрат-анионов органическими линкерами в комплексе Куратовского для получения полимерных структур [84]

Интересный тринадцатиядерный смешанно-валентный комплекс Mn (II/III) $[(\text{Mn}_{13}(\mu_4\text{-O})_6(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-CH}_3\text{O})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{tert-butyl-PO}_3)_{10}(4\text{-picoline})_4)]$ получен реакцией MnCl_2 и KMnO_4 в присутствии трет-бутилфосфоновой кислоты ($\text{tert-butyl-PO}_3\text{H}_2$) и 4-пиколина в метаноле (рис. 25) [85]. Катионы тринадцати Mn связаны мостиковыми оксо-, гидроксо-, метанолат- и фосфинат-анионами. Внешняя периферия полиядерного блока дополнительно координирована монодентатными пиколиновыми и метанольными лигандами. Было успешно продемонстрировано, что некоторые из лигандов в комплексах $\{\text{Mn}_{13}\}$ могут быть заменены на мостиковые 4,4-триметилендипириновые лиганды (bpr), образуя цепочечный 1D-координационный полимер, содержащий большие пустоты и каналы. РСА подтвердил, что состав и геометрические параметры фрагментов $\{\text{Mn}_{13}\}$ в координационном полимере идентичны таковым в молекулярном комплексе. Кроме того,

постсинтетическая обработка координационного полимера раствором TCNQ приводит к координации $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ анион-радикалов к восстановленным $\{\text{Mn}^{\text{III}}_{13}\}$ блокам, которые остаются структурно доступными для модификации. Для конечного продукта были также проведены магнитные измерения, которые подтвердили ферримагнитное упорядочение спинов $\{\text{Mn}^{\text{III}}_{13}\}$ с $S = 2$ и анион-радикальных TCNQ ($S = 1/2$).

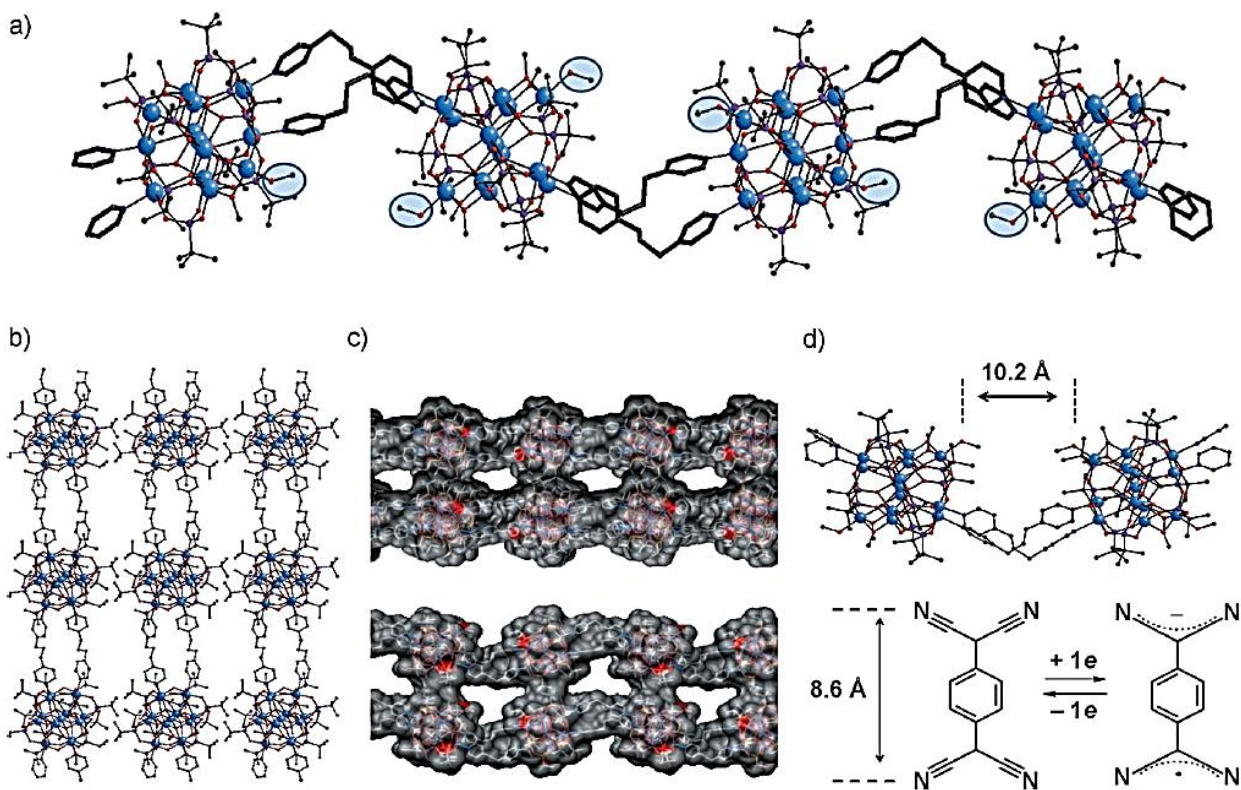


Рис. 25. Кристаллическая структура цепочечного полимера (a); Упаковка цепочек в структуре вид вдоль оси b (b); Упаковка в Ван-дер-Ваальсовых шарах, показана с двух разных направлений (c); сравнение размера TCNQ молекулы с расстоянием между двумя координированными молекулами метанола, доступными для замещения (d); цветовая схема; Mn – голубой, O – красный, P – фиолетовый, N – синий, C – черный [85]

Комплекс $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6\text{L}_4]$ ($L =$ монодентатный лиганд) представляет собой тетраэдрическую структуру с четырьмя катионами $\text{Cu}(\text{II})$, занимающими вершины тетраэдра, в центре которого находится $\mu_4\text{-O}$. Молекулы растворителя дополнительно координированы к катионам Cu , что указывает на четырехсвязную тетраэдрическую геометрию координационных связей для таких тетраэдрных строительных блоков. Координационный полимер, основанный на таком блоке, был получен при сольвотермальной реакции $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{MeOH})_4]$ с dabco в метаноле (рис. 26) [86]. Структурный анализ показал дважды взаимопроросший каркас на основе четырехсвязных узлов с цеолитоподобной топологией. Относительно большие гексагональные каналы $11,4 \text{ \AA}$, заполненные молекулами растворителя, проходят вдоль кристаллографической оси c . ТГА, масс-спектрометрия и РФА показали, что соединение стабильно до 170°C .

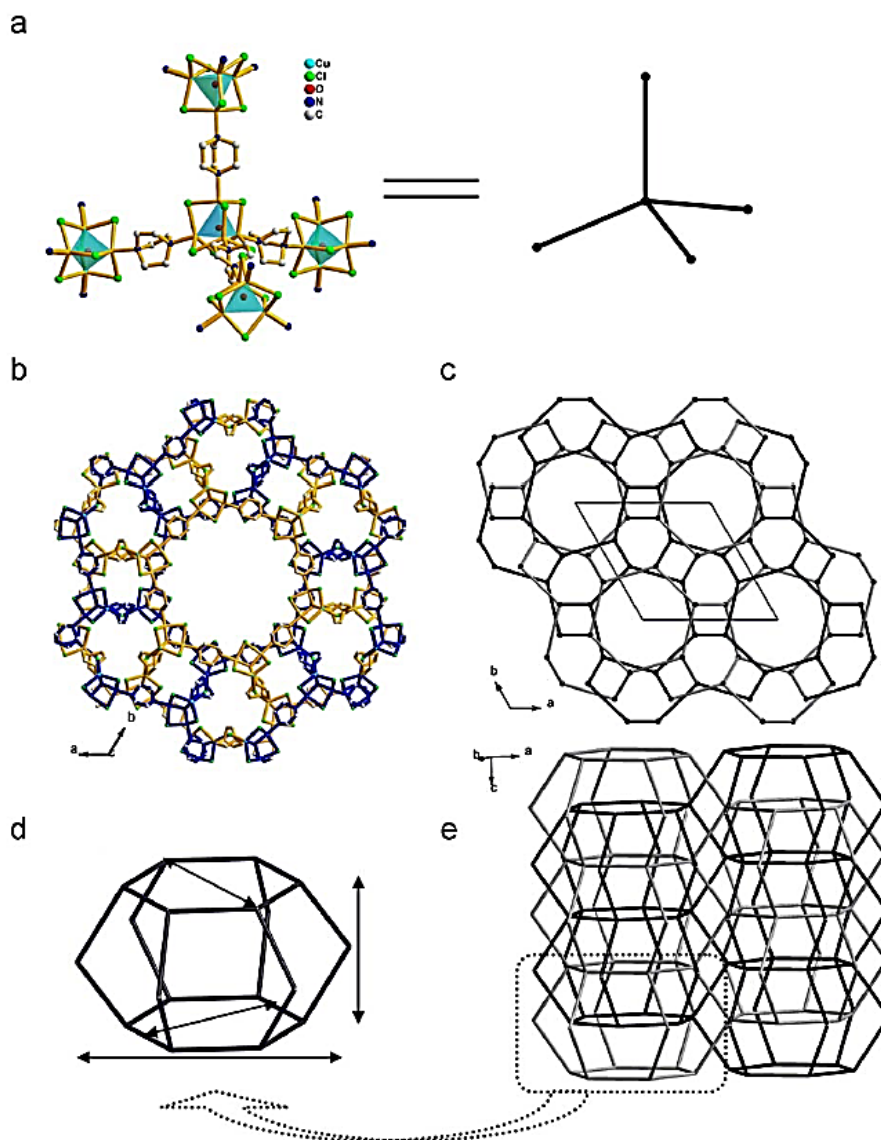


Рис. 26. тетраэдрический строительный блок в структуре полимера (слева) и его упрощенное изображение (справа) (a); упаковка взаимопроросшей сетки в структуре (независимые сетки показаны разными цветами) (b); упрощенное представление упаковки сеток (c); Топологическое представление структуры (d, e) [86]

1.8. Заключение

Направленный синтез периодических координационных структур принципиально важен для получения пористых соединений с заданными функциональными свойствами. Концепция рационального синтеза металл-органических координационных полимеров на основе предсинтезированных полиядерных комплексов, продемонстрированная в литературном обзоре, позволяет рационально планировать синтез металл-органических каркасов, когда в качестве исходного соединения используются предварительно синтезированные молекулярные полиядерные комплексы с прочной структурой и заданной геометрией расположения лигандов. Такой подход к синтезу может приводить к получению уникальных металл-органических координационных структур, которые не получены исходя из

простых солей металлов. Это особенно важно для получения координационных полимеров на основе гетерометаллических вторичных строительных блоков. Многие подходящие полиядерные комплексы металлов известны и легко доступны в качестве прекурсоров для рационального пошагового синтеза координационных полимеров. Тем не менее, простая самосборка из моноядерных катионов металла до сих пор доминирует среди синтетических методов для получения новых пористых координационных структур. В представленном обзоре обобщены примеры успешного дизайна металлоорганических каркасов из дискретных полиядерных комплексов, и показана перспективность и огромная значимость разрабатываемого метода для получения пористых материалов с желаемой функциональностью [87].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества терефталевая кислота, бромотерефталевая кислота, аминотерефталевая кислота, нитротерефталевая кислота, тримезиновая кислота, 1,3,5-бензолтрисбензойная кислота, изофталевая кислота, 1,4-нафталиндикарбоновая кислота, 2,6-нафталиндикарбоновая кислота, 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-тиофендикарбоновая кислота, 4,4'-бипиридил, 4,4'-бипиридилпропан, diazобикаклооктан, диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, ацетон, ацетонитрил, бензол, толуол, ацетофенон, п-ксилол, циклогексан, анизол, бензиловый спирт, нитробензол были квалификации не ниже «х.ч». Пивалатные комплексы $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$, $[\text{Zn}_2\text{Eu}(\text{OH})(\text{piv})_4(\text{NO}_3)_2(\text{phen})_2]$, $[\text{Cd}_2\text{Eu}(\text{piv})_7(\text{H}_2\text{O})_2]$ были предоставлены д.х.н. М.А. Кискиным (Институт Общей и Неорганической химии РАН). ИК спектры в диапазоне 4000-400 cm^{-1} регистрировали в таблетках с KBr на фурье-спектрометре Vertex 80 в Лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИНХ СО РАН. Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере He на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 при линейном нагревании образцов со скоростью 10°/мин. Элементный анализ выполнен в аналитической лаборатории ИНХ 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.

Перед проведением сорбционных экспериментов образцы активировали заменяя исходный растворитель на ацетон, образцы выдерживались в ацетоне в течение 48 часов с заменой ацетона дважды, затем активировались в приборе под вакуумом (30 мТорр) в температурном диапазоне 50–100°С в течение 4–12 ч. Образцы после измерения сорбции паров дополнительно активировались под вакуумом при 100°С в течение 6 часов для удаления адсорбированных ароматических гостевых молекул. Сорбция газов измерена на волюметрическом сорбтометре Quantochrome Autosorb IQ, паров – Quantochrome Autosorb IQ с приставкой для измерения сорбции паров со стеклянной измерительной ячейкой при температурах жидкого азота (77К), с использованием криокулера (195К) и термостата (273 и 293К). Сорбционные эксперименты были проведены под руководством к.х.н. К. А. Коваленко.

Образцы для ЯМР исследования были подготовлены следующим образом. Смесь бензол:циклогексан с заданным соотношением компонентов помещали в стеклянную баночку с завинчивающейся крышкой, далее в эту баночку помещали открытую виалу меньшего диаметра с активированным образцом МОКП так, чтобы уровень жидкости не

доходил до краев виалы. Сорбция паров происходила в течение 0.33, 0.66, 1, 3, 24 часа. После чего образец помещали в раствор DMF:d₇-DMF (1:1), выдерживали 48 часов и раствор отдавали на ¹H-ЯМР анализ.

Синтез [Zn(Hipdc)₂]₂·DMF (1). Навески [Li₂Zn₂(piv)₆(py)₂] (0.002 г, 0.002 ммоль) и изофталевой кислоты (0.002 г, 0.014 ммоль) в 1 мл диметилформамида запаяли в стеклянной ампуле и термостатировали при 100°C в течение 24 часов. Полученные прямоугольные плоские бесцветные кристаллы использовали для РСА. Состав и строение были установлены методом РСА.

Синтез (H₂NMe₂)[Li₂Zn₃(H₂O)(dmf)(Hbtc)₃(btc)]·6DMF·H₂O (2). Навески [Li₂Zn₂(piv)₆(py)₂] (0.002 г, 0.002 ммоль) и тримезиновой кислоты (0.002 г, 0.009 ммоль) в 1 мл диметилформамида запаяли в стеклянной ампуле и термостатировали при 120°C в течение 24 часов. Полученные прямоугольные бесцветные кристаллы использовали для РСА. Строение было установлено методом РСА.

Синтез [{CoGd(dma)₃]₂(bdc)₅]₂·2DMA (3). Навески [Co₂Gd(NO₃)(piv)₆(py)₂] (0.018 г, 0.016 ммоль) и терефталевой кислоты (0.018 г, 0.108 ммоль) в 3 мл N,N-диметилацетамида запаяли в стеклянной ампуле и термостатировали при 110°C в течение 144 часов. Полученные прямоугольные фиолетовые кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли N,N-диметилацетамидом и высушили на воздухе. Выход 0.012 г (38%). Найдено (%): С 44.9, Н 5.0, N 6.1. C₇₂H₉₂Co₂Gd₂N₈O₂₈. Вычислено (%): С 44.4, Н 4.8, N 5.8. ИК-спектр (см⁻¹): 3402 ср, 2960 ср, 2931 ср, 2863 ср, 1638 ср, 1575 оч.с, 1484 с, 1446 ср, 1418 с, 1378 с, 1363 с, 1295 с, 1229 с, 1155 сл, 1076 сл, 1048 сл, 1028 сл, 940 сл, 900 сл, 819 сл, 791 ср, 764 сл, 739 сл, 701 ср, 618 ср, 567 ср, 440 ср. Строение было установлено методом РСА.

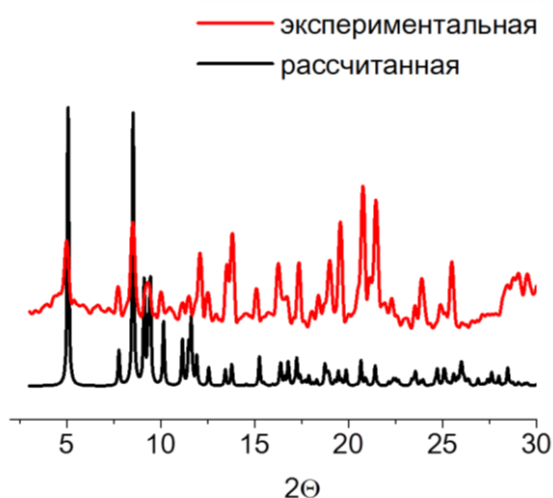


Рис. 27. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной и рассчитанной для соединения **3**

Синтез $[\{ZnEu(dma)_2\}_2(bdc)_5] \cdot 4DMA$ (4). Навески $[Zn_2Eu(OH)(NO_3)_2(piv)_4(phen)_2]$ (0.01 г, 0.008 ммоль) и терефталевой кислоты (0.018 г, 0.108 ммоль) в 3 мл N,N-диметилацетамида запаляли в стеклянной ампуле и термостатировали при 100°C в течение 24 часов. Полученные прямоугольные прозрачные кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли N,N-диметилацетамидом и высушили на воздухе. Выход 0.010 г (32%). Найдено (%): С 44.6, Н 5.0, N 6.0. $C_{72}H_{92}Zn_2Eu_2N_8O_{28}$. Вычислено (%): С 44.3, Н 4.7, N 5.7. ИК-спектр (cm^{-1}): 3400 сл, 3077 сл, 2919 ср, 2852 сл, 1636 с, 1588 с, 1514 с, 1425 с, 1391 с, 1298 ср, 1263 ср, 1189 сл, 1144 сл, 1103 сл, 1016 сл, 972 сл, 894 сл, 840 с, 757 ср, 725 ср, 590 сл, 554 ср, 519 ср, 422 сл. Строение было установлено методом РСА. Некоторое расхождение между рассчитанной и экспериментальной порошкограммами объясняется неустойчивостью каркаса в гексане, использованном для приготовления образца, сам образец получен из той же ампулы, из которой отбирался кристалл для РСА.

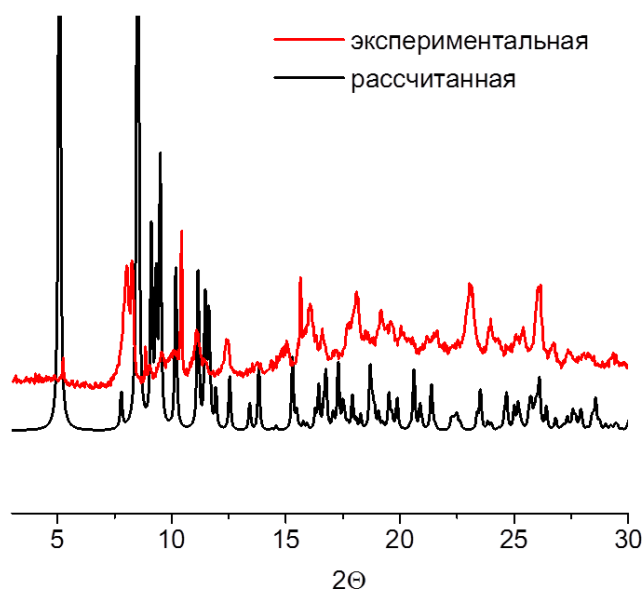


Рис. 28. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной и рассчитанной для соединения 4

Синтез $[\{CdEu(dma)_3\}_2(bdc)_5] \cdot 2DMA$ (5). Навески $[Cd_2Eu(piv)_7(H_2O)_2]$ (0.01 г, 0.008 ммоль) и терефталевой кислоты (0.018 г, 0.108 ммоль) в 3 мл N,N-диметилацетамида запаляли в стеклянной ампуле и термостатировали при 100°C в течение 24 часов. Полученные прямоугольные прозрачные кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли N,N-диметилацетамидом и высушили на воздухе. Выход 0.015 г (47%). Найдено (%): С 42.6, Н 4.7, N 5.7. $C_{72}H_{92}Cd_2Eu_2N_8O_{28}$. Вычислено (%): С 42.3, Н 4.5, N 5.5. ИК-спектр (cm^{-1}): 3422 ср, 2936 ср, 1603 с, 1580 с, 1504 с, 1390 с, 1296 сл, 1269 сл, 1191 сл, 1151 сл, 1090 сл, 1017 ср, 968 сл, 892 сл, 837 ср, 752 с, 594 ср, 521 ср. Строение было установлено методом РСА.

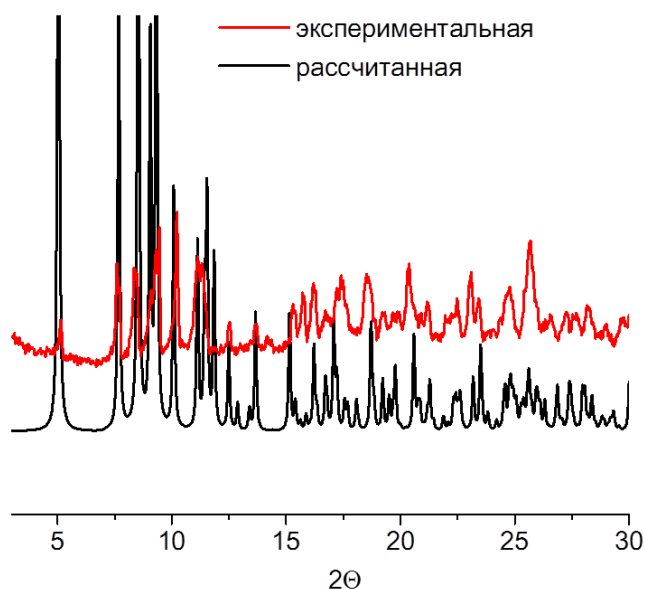


Рис. 29. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной и рассчитанной для соединения **5**

Синтез $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4]\cdot 3\text{DMA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (6**).** $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (17 мг, 0.02 ммоль) растворяли в 10 мл DMA. Затем добавляли H_2bpdc (29 мг, 0.12 ммоль) и образовавшуюся суспензию оставляли на ультразвуковой бане до образования геля. Полученную реакцию смесь нагревали до 100°C ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$), затем оставляли при 100°C на 24 часа. Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 15 мг, 0.01 ммоль, 50% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 56.2; Н, 5.8; N, 6.8. Для $\text{C}_{70}\text{H}_{89}\text{Li}_2\text{N}_7\text{O}_{20}\text{Zn}_2$ рассчитано: С, 56.4; Н, 6.0; N, 6.6. IR (KBr, cm^{-1}): 3440 ср, 2934 ср, 1607 с, 1553 сл, 1504 сл, 1375 с, 1258 ср, 1163 ср, 1094 сл, 1005 с, 964 сл, 860 с, 841 ср, 797 сл, 772 с, 705 ср, 678 ср, 596 ср, 529 сл, 468 с. Строение было установлено методом РСА.

Получение соединения включения $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4]\cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (6**⊃NB)** Свежесинтезированный образец **6** выдерживали в нитробензоле (1 мл) в течение 48 часов с заменой нитробензола два раза, затем отфильтровали и высушили на воздухе. Найдено (%): С, 57.1; Н, 4.7; N, 6.2. Для $\text{C}_{76}\text{H}_{75}\text{Li}_2\text{N}_7\text{O}_{22}\text{Zn}_2$ рассчитано: С, 57.7; Н, 4.8; N, 6.2.

Синтез $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4]\cdot 4\text{NMP}$ (7**).** Методика синтеза аналогична **6**, но вместо DMA в качестве растворителя использовали N-метилпирролидон. Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 15 мг, 0.01 ммоль, 50% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 59.2; Н, 5.5; N, 6.8. Для $\text{C}_{82}\text{H}_{96}\text{Li}_2\text{N}_8\text{O}_{20}\text{Zn}_2$ рассчитано: С, 59.5; Н, 5.8; N, 6.8. IR (KBr, cm^{-1}): 3433 ср, 2947 ср, 2865 ср, 1935 сл, 1696 с, 1629 с, 1602 с, 1569 сл, 1553 ср, 1502 ср, 1380 с, 1304 ср, 1262 ср, 1170 сл, 1143 сл, 1106 ср, 1024 сл, 1006 сл, 985 сл, 924 сл, 860 ср, 842 ср, 800 сл, 772 с, 706 сл, 681 ср, 566 сл, 535 сл, 465 с. Строение было установлено методом РСА.

Получение соединения включения $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4]\cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (**7**⊃NB)

Способ получения аналогичен **6**⊃NB, но с использованием **7** в качестве исходного каркаса. Найдено (%): С, 58.7; Н, 4.7; N, 6.1. Для $\text{C}_{76}\text{H}_{75}\text{Li}_2\text{N}_7\text{O}_{22}\text{Zn}_2$ рассчитано: С, 58.9; Н, 4.6; N, 6.0.

Синтез $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpp})(\text{bpdc})_3]\cdot 7\text{DMF}$ (8**).** Навески $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (0.002 г, 0.002 ммоль), 4,4'-биспиридилпропана (0.0014 г, 0.007 ммоль) и 4,4'-бифенилдикарбоновой кислоты (0.002 г, 0.014 ммоль) в 1 мл диметилформамида запаяли в стеклянной ампуле и термостатировали при 100°C в течение 24 часов. Полученные прямоугольные плоские бесцветные кристаллы использовали для РСА. Строение было установлено методом РСА.

Синтез $[\text{LiCo}(\text{btc})(\text{dma})_2]\cdot 2\text{DMA}$ (9**).** $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 2 мл DMA. К полученному раствору добавляли 2 мл раствора H_3btc (25 мг, 0.12 ммоль) в DMA. Полученную реакционную смесь поместили в запаянную ампулу и нагревали до 100°C (1°C/мин), затем оставили при 100°C на 24 часа. Полученные фиолетовые кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 25 мг, 0.04 ммоль, 69% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 48.3; Н, 6.6; N, 9.0. Для $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{CoLi}_4\text{N}_{10}\text{O}_{10}$ рассчитано: С, 48.3; Н, 6.3; N, 9.0. IR (KBr, cm^{-1}): 1629 с, 1598 с, 1509 ср, 1442 с, 1411 с, 1349 с, 1260 ср, 1185 ср, 1091 сл, 1038 ср, 1016 ср, 941 сл, 807 сл, 771 с, 749 сл, 709 с, 594 ср, 563 сл, 482 ср. Строение было установлено методом РСА.

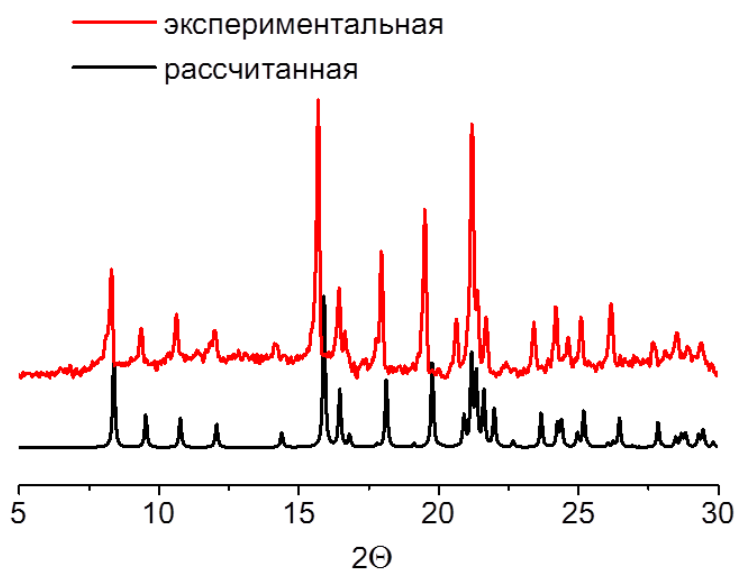


Рис. 30. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной и рассчитанной для соединения **9**

Синтез $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2]\cdot \text{DMA}$ (10**).** $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (2 мг, 0.002 ммоль) растворяли в 1 мл DMA. Затем добавляли 0.5 мл раствора H_3btc (2 мг, 0.008 ммоль) в DMA. По-

лученную реакционную смесь помещали в ампулу, запаивали и нагревали до 100°C (1°C/min), затем выдерживали при 100°C 24 часа. Было получено несколько прозрачных кристаллов пригодных для РСА. Строение было установлено методом РСА.

Синтез [LiZn(btc)(dmf)₂]·0.5DMF·2H₂O (11). [Li₂Zn₂(piv)₆(py)₂] (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 2 мл DMF. Затем добавляли 2 мл раствора H₃btc (25 мг, 0.12 ммоль) в DMF. Полученную реакционную смесь поместили в запаиваемую ампулу и нагревали до 100°C (1°C/мин), затем оставили при 100°C на 24 часа. Полученные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 18 мг, 0.037 ммоль, 62% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 39.5; Н, 4.9; N, 7.3. Для C_{16.5}H_{24.5}LiN_{2.5}O_{10.5}Zn рассчитано: С, 39.8; Н, 4.9; N, 7.0. IR (KBr, см⁻¹): 1664 с, 1620 с, 1576 с, 1491 сл, 1433 с, 1354 с, 1247 сл, 1091 с, 1056 сл, 931 сл, 776 с, 722 с, 665 с, 554 сл, 474 сл. Строение было установлено методом РФА, МОКП изоструктурен известному соединению (рис. 31) [88]. Эквимолярное соотношение Li:Zn подтверждено методом ААС.

Синтез [LiZn(btc)(dma)₂]·3H₂O (12). Методика синтеза аналогична **11**, но с использованием DMA вместо DMF (выход 21 мг, 0.042 ммоль, 70% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 40.4; Н, 5.2; N, 5.5. Для C₁₇H₂₇LiN₂O₁₁Zn рассчитано: С, 40.2; Н, 5.3; N, 5.5. IR (KBr, см⁻¹): 1642 с, 1575 с, 1500 сл, 1438 с, 1358 с, 1251 сл, 1096 с, 1047 сл, 1011 сл, 936 сл, 771 с, 718 с, 665 с, 558 сл, 465 сл. По данным РФА изоструктурно соединению **11**.

Синтез [LiZn(btc)(nmp)₂]·2NMP·2H₂O (13). Методика синтеза аналогична **11** но с использованием NMP вместо DMF (выход 25 мг, 0.036 ммоль, 60% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 48.3; Н, 6.3; N, 7.8. Для C₂₉H₄₃LiN₄O₁₂Zn рассчитано: С, 48.9; Н, 6.1; N, 7.8. IR (KBr, см⁻¹): 1642 с, 1589 с, 1504 с, 1438 с, 1353 с, 1300 с, 1260 сл, 1167 сл, 1100 с, 980 сл, 936 сл, 776 с, 722 с, 656 с, 576 сл, 469 с. По данным РФА изоструктурно соединению **11**.

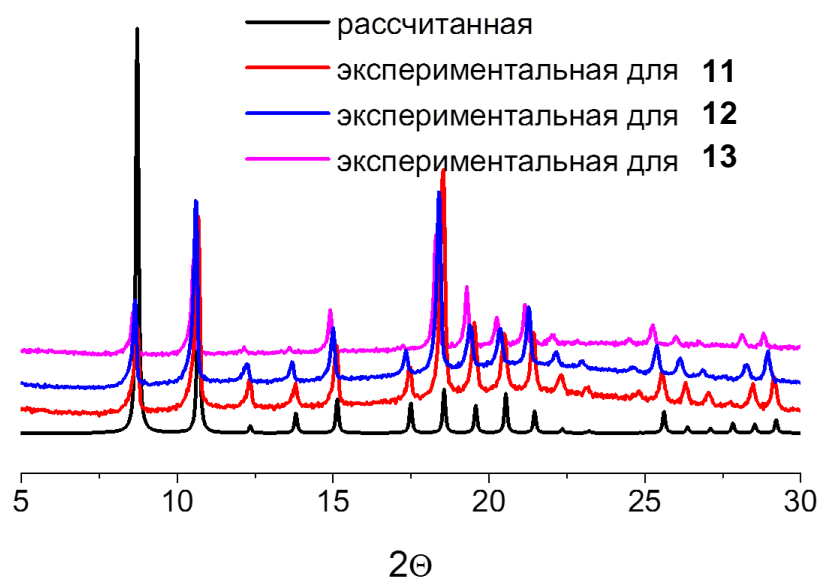


Рис. 31. Сравнение порошковых дифрактограмм: экспериментальной для соединений **11**, **12**, **13** и рассчитанной для известного изоструктурного аналога $[\text{Zn}_2(\text{btc})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$

Получение соединений включения $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11**⊃NB), $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**⊃NX) and $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**⊃DMNB).** Свежесинтезированный образец **11**⊃DMF помещали под слой соответствующего гостя (NB - нитробензол, NX - 4-нитро-*m*-ксилол, DMNB - 2,6-диметилнитробензол) (1 мл) на 48 часов со сменой соответствующего гостя 2 раза, далее фильтровали и сушили на воздухе. Найдено (%) для **11**⊃NB: C, 37.1; H, 3.3; N, 2.5. Для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{LiNO}_{12}\text{Zn}$ рассчитано: C, 37.9; H, 3.4; N, 2.9. Найдено для **11**⊃NX: C, 38.3; H, 3.5; N, 3.2. Для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{LiNO}_{12}\text{Zn}$ рассчитано: C, 40.6; H, 4.0; N, 2.8. Найдено для **11**⊃DMNB: C, 40.2; H, 3.5; N, 3.7. Для $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{LiNO}_{12}\text{Zn}$ рассчитано: C, 40.6; H, 4.0; N, 2.8.

Синтез $[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (14**).** $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 2 мл DMF с добавлением 4 мл CH_3CN . Затем добавляли 2 мл раствора H_3btb (52 мг, 0.12 ммоль) в DMF. Полученную реакционную смесь поместили в запаянную ампулу и нагревали до 100°C (1°C/мин), затем оставили при 100°C на 24 часа. Полученные крупные фиолетовые кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 30 мг, 0.038 ммоль, 65% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): C, 58.3; H, 5.9; N, 6.9. Для $\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{CoLiN}_4\text{O}_{10}$ рассчитано: C, 59.0; H, 5.5; N, 7.0. IR (KBr, cm^{-1}): 1664 с, 1602 с, 1522 с, 1389 с, 1251 сл, 1180 сл, 1100 сл, 1003 ср, 851 ср, 785 с, 709 сл, 660 сл, 469 ср. Изоструктурно **15**.

Синтез $[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$ (15**).** Методика синтеза аналогична получению **14**; вместо DMF использовали DMA (выход 36 мг, 0.042 ммоль, 72% в пересчете на исходный

комплекс). Найдено (%): С, 60.3; Н, 5.9; N, 6.6. Для $C_{43}H_{51}CoLiN_4O_{10}$ рассчитано: С, 60.8; Н, 6.0; N, 6.6. IR (KBr, cm^{-1}): 1620 с, 1593 с, 1553 сл, 1504 сл, 1380 с, 1261 сл, 1176 сл, 1140 сл, 1096 сл, 1012 ср, 865 ср, 803 сл, 785 с, 701 сл, 665 сл, 580w, 482 ср. Структура была установлена методом РСА.

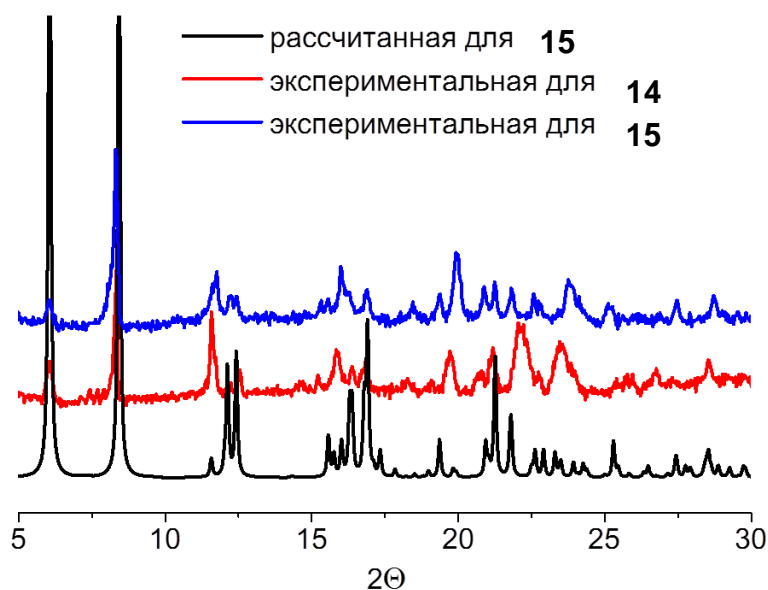


Рис. 32. Сравнение порошковых дифрактограмм: экспериментальной для соединений 14, 15 и рассчитанной для 15

Синтез $[LiZn(btbt)(dmf)_2] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ (16). $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 2 мл DMF с добавлением 4 мл CH_3CN . Затем добавляли 2 мл раствора H_3btbt (52 мг, 0.12 ммоль) в DMF. Полученную реакционную смесь поместили в запаянную ампулу и нагревали до $100^\circ C$ ($1^\circ C/мин$), затем оставили при $100^\circ C$ на 24 часа. Полученные мелкие прозрачные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 36 мг, 0.044 ммоль, 75% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 56.8; Н, 5.3; N, 6.4. Для $C_{39}H_{45}LiN_4O_{11}Zn$ рассчитано: С, 57.2; Н, 5.5; N, 6.8. IR (KBr, cm^{-1}): 1651 с, 1593 с, 1549 ср, 1496 сл, 1442 ср, 1385 с, 1251 ср, 1180 ср, 1135 сл, 1096 ср, 1056 сл, 1011 сл, 860 ср, 807 сл, 780 с, 713 сл, 665 ср, 563 сл, 496 ср. Структура была установлена методом РСА.

Синтез $[LiZn(btbt)(dma)_2] \cdot 2DMA$ (17). Методика синтеза аналогична **16**, вместо DMF использовали DMA. Полученные прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 34 мг, 0.041 ммоль, 68% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 60.0; Н, 5.9; N, 6.6. Для $C_{43}H_{51}LiN_4O_{10}Zn$ рассчитано: С, 60.3; Н, 6.0; N, 6.5. IR (KBr, cm^{-1}): 1660 с, 1584 с, 1558 ср, 1500 сл, 1438 ср, 1380 с, 1251 ср, 1176 сл, 1140 сл, 1100 ср, 1060 сл, 1016 ср, 856 ср, 807 сл, 785 с, 709 сл, 665 ср, 482 ср. Изоструктурно **16**.

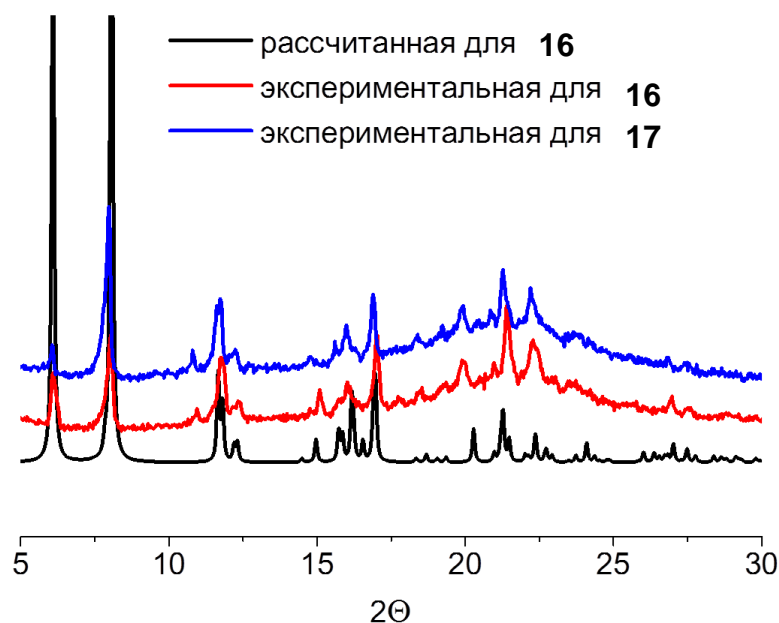


Рис. 33. Сравнение порошковых дифрактограмм: экспериментальной для соединений 16, 17 и рассчитанной для 16

Получение соединений включения $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ($16 \supset \text{NB}$), $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($16 \supset \text{NX}$) и $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ ($16 \supset \text{DMNB}$). Процедура аналогична приготовлению соединений включения на основе каркаса $16 \supset \text{DMF}$, но с использованием $16 \supset \text{DMF}$. Найдено (%) для $16 \supset \text{NB}$: С, 59.6; Н, 4.5; N, 6.5. Для $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{Li}_4\text{O}_{12}\text{Zn}$ рассчитано: С, 60.0; Н, 4.4; N, 6.2. Найдено для $16 \supset \text{NX}$: С, 61.7; Н, 5.1; N, 5.8. Для $\text{C}_{49}\text{H}_{47}\text{Li}_4\text{O}_{12}\text{Zn}$ рассчитано: С, 61.5; Н, 5.0; N, 5.8. Найдено для $16 \supset \text{DMNB}$: С, 59.5; Н, 5.2; N, 5.7. Для $\text{C}_{49}\text{H}_{49}\text{Li}_4\text{O}_{13}\text{Zn}$ рассчитано: С, 60.4; Н, 5.1; N, 5.7.

Синтез $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{LiZn}(\text{tdc})_2(\text{dmf})] \cdot 2\text{DMF}$ (**18**). $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 2 мл DMF. Навеску H_2tdc (20 мг, 0.12 ммоль) так же растворяли в 2 мл DMF. Оба раствора выдерживали при 100°C в течение 24 часов для создания среды с диметиламмонийными солями. Затем сливали в вialу с закручивающейся крышкой и оставляли еще на 24 часа при той же температуре. Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 14 мг, 0.02 ммоль, 33% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 41.2; Н, 4.8; N, 8.1. Для $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{Li}_4\text{O}_{11}\text{S}_2\text{Zn}$ рассчитано: С, 40.8; Н, 4.9; N, 8.3. Строение было установлено методом РСА.

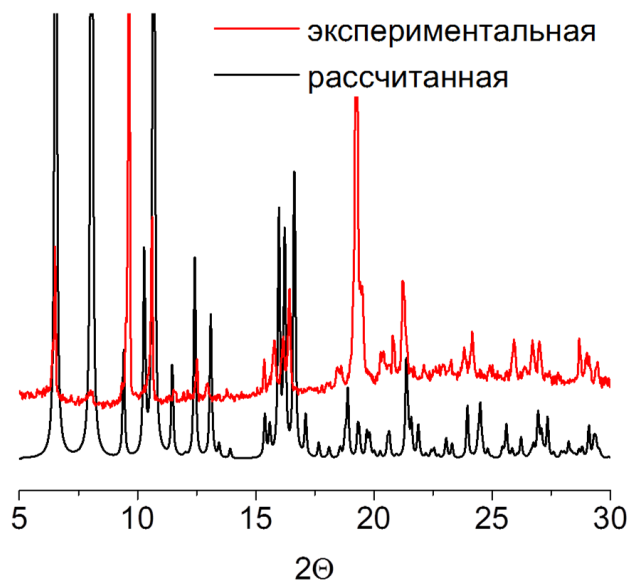


Рис. 34. Сравнение порошковых дифрактограмм: экспериментальной и рассчитанной для соединения **18**

Синтез $[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{tdc})_6(\text{dmf})_6] \cdot 8\text{DMF}$ (19**).** $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 1 мл DMF. Навеску H_2tdc (30 мг, 0.18 ммоль) так же растворяли в 1 мл DMF. Оба раствора сливали в виалу с закручивающейся крышкой, добавляли 2 мл ацетонитрила и оставляли на 24 часа при 70°C. Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 21 мг, 0.009 ммоль, 62% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 40.2; Н, 4.8; N, 8.2. Для $\text{C}_{78}\text{H}_{110}\text{Li}_4\text{N}_{14}\text{O}_{38}\text{S}_6\text{Zn}_4$ рассчитано: С, 40.1; Н, 4.75; N, 8.4. Строение было установлено методом РСА.

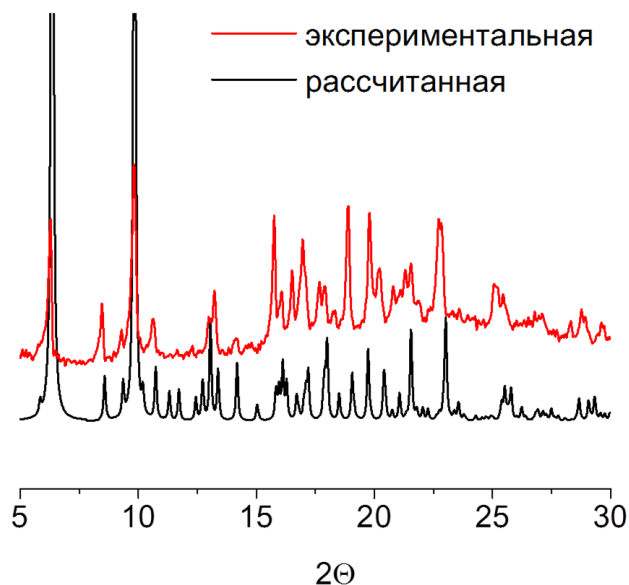


Рис. 35. Сравнение порошковых дифрактограмм: экспериментальной и рассчитанной для соединения **19**

Синтез $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{fdc})_3(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (20). $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (25 мг, 0.03 ммоль) растворяли в 1 мл DMF. Навеску H_2fdc (28 мг, 0.18 ммоль) так же растворяли в 1 мл DMF. Оба раствора сливали в виалу с закручивающейся крышкой, добавляли 2 мл ацетонитрила и оставляли на 24 часа при 70°C . Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 11 мг, 0.012 ммоль, 40% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 39.0; Н, 4.1; N, 6.0. Для $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_{20}\text{Zn}_2$ рассчитано: С, 39.3; Н, 4.0; N, 6.1. IR (KBr, cm^{-1}): 3458 с, 3126 ср, 2933 ср, 1632 с, 1346 с, 1111 ср, 1014 ср, 959 ср, 849 ср, 807 с, 697 сл, 614 сл, 569 сл, 503 сл. Структура была установлена методом РСА.

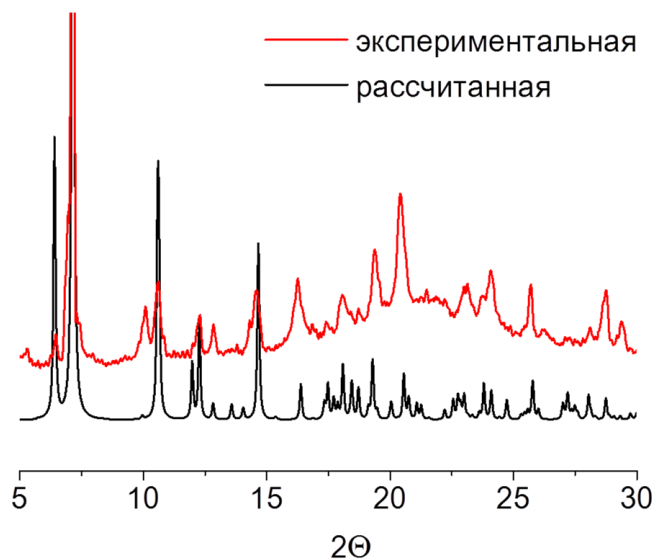


Рис. 36. Сравнение порошковых дифрактограмм: экспериментальной и рассчитанной для соединения **20**

Синтез $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 9\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (21). Раствор dabco (6.7 мг, 0.06 ммоль) в 1.0 мл DMF добавляли к $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ (17 мг, 0.02 ммоль) растворенному в 10 мл DMF. Затем добавляли навеску H_2bpdc (29 мг, 0.12 ммоль) и оставляли полученную суспензию на ультразвуковой бане до образования геля. Полученную реакционную смесь нагревали до 100°C ($1^\circ\text{C}/\text{мин}$), затем оставили при 100°C на 24 часа. Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 25 мг, 0.015 ммоль, 75% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 52.9; Н, 6.1; N, 9.1. Для $\text{C}_{75}\text{H}_{107}\text{Li}_2\text{N}_{11}\text{O}_{25}\text{Zn}_2$ рассчитано: С, 52.8; Н, 6.3; N, 9.0. IR (KBr, cm^{-1}): 3522 ср, 3383 ср, 3178 ср, 2945 сл, 2855 сл, 1955 сл, 1656 с, 1589 с, 1538 с, 1501 ср, 1401 с, 1290 ср, 1177 ср, 1138 сл, 1099 ср, 1055 сл, 1006 ср, 847 с, 806 сл, 772 с, 760 ср, 680 ср, 614 ср, 563 ср, 482 сл, 430 ср.

Получение соединений включения $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 8\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (21 \supset NB), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 8\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ (21 \supset ANI), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 13\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ (21 \supset BA), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 10\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ (21 \supset AP). Свежесинтезированный образец **20** оставляли

под слоем соответствующего гостя (NB - нитробензол, BA – бензиловый спирт, AP - ацетофенон) (1 мл) на 48 часов со сменой соответствующего гостя 2 раза, далее фильтровали и сушили на воздухе. Найдено (%) для **21**⊃NB: С, 58.4; Н, 3.8; N, 7.4. Для $C_{96}H_{76}Li_2N_{10}O_{28}Zn_2$ рассчитано: С, 58.8; Н, 3.9; N, 7.1. Найдено для **21**⊃ANI: С, 68.0; Н, 5.7; N, 1.65. Для $C_{104}H_{100}Li_2N_2O_{20}Zn_2$ рассчитано: С, 67.8; Н, 5.5; N, 1.5. Найдено для **21**⊃BA: С, 70.1; Н, 6.2; N, 1.2. Для $C_{139}H_{140}Li_2N_2O_{25}Zn_2$ рассчитано: С, 70.1; Н, 5.9; N, 1.2. Найдено для **21**⊃AP: С, 70.85; Н, 5.6; N, 1.4. Для $C_{128}H_{116}Li_2N_2O_{22}Zn_2$ рассчитано: С, 70.6; Н, 5.4; N, 1.3.

Синтез $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)] \cdot 3DMF \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ (22). Раствор bpy (7.8 мг, 0.06 ммоль) в DMF (0.1 мл) добавили к $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ (17 мг, 0.02 ммоль) растворенному в DMF (0.5 мл), с последующим добавлением CH_3CN (1.5 мл). После добавления H_2bdc (20 мг, 0.12 ммоль) в DMF (0.5 мл) полученную реакционную смесь поместили в стеклянную запаянную ампулы и нагревали до 100°C (1°C/мин), затем оставили при 100°C на 24 часа. Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 14 мг, 0.013 ммоль, 67% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 50.6; Н, 4.4; N, 7.8. Для $C_{45}H_{46}Li_2N_6O_{16}Zn_2$ рассчитано (%): С, 50.4; Н, 4.3; N, 7.8. IR (KBr, cm^{-1}): 3420 ср, 3067 сл, 2955 сл, 2926 сл, 2856 сл, 1953 сл, 1624 с, 1505 ср, 1369 с, 1221 ср, 1151 ср, 1075 ср, 1017 ср, 877 сл, 827 с, 748 с, 645 ср, 590 сл, 531 ср, 418 с.

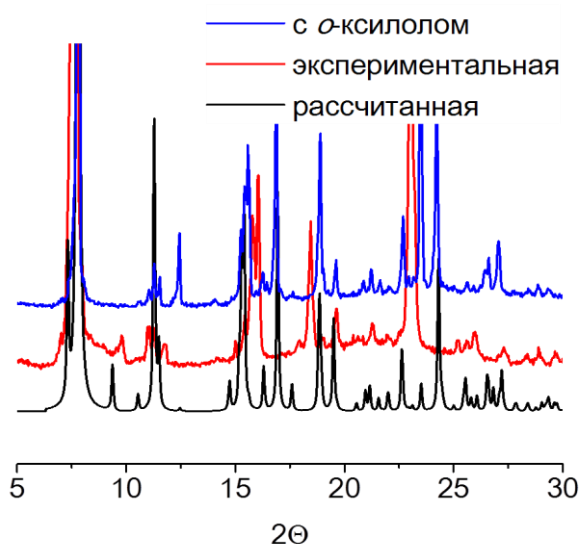


Рис. 37. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной, рассчитанной и с включенным *o*-ксилолом для соединения **22**

Синтез $[Li_2Zn_2(Br-bdc)_3(bpy)] \cdot 2DMF \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ (23). Методика синтеза аналогична получению **22**. Количества использованных реагентов: bpy (7.8 мг, 0.06 ммоль), $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ (17 мг, 0.02 ммоль), $H_2Br-bdc$ (29 мг, 0.12 ммоль). Прозрачные бесцветные кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 12 мг, 0.01 ммоль, 50% в

пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 40.8; Н, 3.2; N, 5.3. Для $C_{42}H_{36}Br_3Li_2N_5O_{15}Zn_2$ рассчитано (%): С, 40.8; Н, 2.9; N, 5.6. IR (KBr, cm^{-1}): 3400 ср, 3067 сл, 1951 сл, 1628 с, 1541 ср, 1485 ср, 1388 с, 1222 ср, 1151 ср, 1073 ср, 1038 ср, 889 сл, 817 с, 769 с, 732 ср, 644 сл, 544 ср, 492 сл, 440 сл.

Синтез $[Li_2Zn_2(NO_2-bdc)_3(bpy)] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ (24). Методика синтеза аналогична получению **22**. Количества использованных реагентов: bpy (7.8 мг, 0.06 ммоль), $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ (17 мг, 0.02 ммоль), H_2NO_2-bdc (24 мг, 0.12 ммоль). Бледно-жёлтые кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 11.5 мг, 0.01 ммоль, 52 % в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 43.7; Н, 3.3; N, 9.3. Для $C_{40}H_{33}Li_2N_7O_{21}Zn_2$ рассчитано (%): С, 44.0; Н, 3.1; N, 9.0. IR (KBr, cm^{-1}): 3420 ср, 3087 ср, 1957 сл, 1634 с, 1614 с, 1535 с, 1494 ср, 1374 с, 1255 сл, 1222 сл, 1159 сл, 1130 сл, 1072 ср, 1018 сл, 924 сл, 826 ср, 782 ср, 750 ср, 729 ср, 668 сл, 646 сл, 536 сл.

Синтез $[Li_2Zn_2(NH_2-bdc)_3(bpy)] \cdot DMF \cdot CH_3CN \cdot 3H_2O$ (25). Раствор bpy (7.8 мг, 0.06 ммоль) в DMF (0.1 мл) добавили к $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$ (17 мг, 0.02 ммоль) раствора в DMF (0.5 мл) и CH_3CN (5 ср). После добавления H_2NH_2-bdc (21 мг, 0.12 ммоль) в DMF (0.5 мл) к реакционной смеси, полученный раствор поместили в запаянную ампулу и нагревали при $130^{\circ}C$ 24 часа. Интенсивно окрашенные бурые кристаллы отфильтровали и высушили на воздухе (выход 9 мг, 0.009 ммоль, 45% в пересчете на исходный комплекс). Найдено (%): С, 46.2; Н, 4.0; N, 10.0. Для $C_{39}H_{39}Li_2N_7O_{16}Zn_2$ рассчитано (%): С, 46.5; Н, 3.9; N, 9.7. IR (KBr, cm^{-1}): 3454 ср, 3346 ср, 3059 сл, 2931 сл, 2874 сл, 1670 с, 1621 с, 1580 с, 1495 ср, 1422 ср, 1377 с, 1256 с, 1220 ср, 1152 сл, 1097 ср, 1073 сл, 1017 сл, 962 сл, 897 сл, 831 ср, 771 с, 662 сл, 643 сл, 598 ср, 514 ср, 450 сл.

Получение соединений включения **22.** Общая процедура гостевого обмена включает перенос навески кристаллов **22** в жидкие бензол, толуол, анизол и нитробензол. Жидкость над кристаллической фазой меняли дважды в течение 48 часов, далее образцы отфильтровали и высушили на воздухе. По данным РФА для всех полученных образцов наблюдается сохранение кристаллической структуры (рис. 69). Некоторое расхождение в положении и интенсивности рефлексов в области $2\theta = 10-12^{\circ}$ и в области дальних углов объясняется дыханием каркаса при включении гостевых молекул разной геометрии.

Элементный анализ для **22** с гостевыми молекулами. Для активированного образца найдено (%): С, 51.7; Н, 2.7; N, 3.5. $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)]$ - $C_{34}H_{20}Li_2N_2O_{12}Zn_2$ рассчитано (%): С, 51.5; Н, 2.55; N, 3.5. Для образца с бензолом найдено (%): С, 59.2; Н, 3.5; N, 2.9. $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)] \cdot 2.5C_6H_6$ - $C_{49}H_{35}Li_2N_2O_{12}Zn_2$ рассчитано (%): С, 59.5; Н, 3.55; N, 2.8. Для образца с толуолом найдено (%): С, 59.3; Н, 3.8; N, 2.8. $[Li_2Zn_2(bdc)_3(bpy)] \cdot 2C_7H_8$ - $C_{48}H_{36}Li_2N_2O_{12}Zn_2$ рассчитано (%): С, 59.0; Н, 3.7; N, 2.9. Для образца с анизолом найдено

(%): C, 57.4; H, 3.6; N, 2.7. $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ - $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Zn}_2$ рассчитано (%): C, 57.1; H, 3.6; N, 2.8. Для образца с нитробензолом (%): C, 53.4; H, 3.0; N, 5.8. $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ - $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Zn}_2$ рассчитано (%): C, 53.2; H, 2.9; N, 5.4.

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1–10, 15, 16, 18–21, 23–25** получены при 130 К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащённом двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование), для соединения **22** при 120 К на автоматическом дифрактометре Agilent GV1000 оснащённом двухкоординатным детектором AtlasS2 (вращающийся анод, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$). Интегрирование, учёт поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [89]. Кристаллические структуры **1–10, 15, 16, 18–25** расшифрованы с использованием программы SHELXT [90] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [91]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника». Часть гостевых молекул в структурах **1–8, 15, 16, 18–25** сильно разупорядочены, и не могут быть уточнены как набор дискретных позиций. В связи с этим состав гостевой подсистемы в **1–8, 15, 16, 18–25** был определён на основании процедуры SQUEEZE/PLATON [92]. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджский банк структурных данных.

Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	1	2	3
Брутто-формула	$C_{19}H_{17}NO_9Zn$	$C_{59}H_{76}Li_2N_8O_{33}Zn_3$	$C_{72}H_{92}Co_2Gd_2N_8O_{28}$
M , г/моль	468.70	1635.26	1949.89
Сингония	ромбическая	ромбическая	моноклинная
Пр. группа	$C222_1$	$Pbca$	$C2/c$
a , Å	11.9960(9)	15.8408(4)	34.8435(7)
b , Å	15.0790(7)	25.2295(6)	10.8429(3)
c , Å	12.9261(6)	47.9827(12)	22.7312(4)
β , град.			92.235(2)
V , Å ³	2338.2(2)	19176.6(8)	8581.4(3)
Z	4	8	4
D_{calcd} , г/см ³	1.331	1.133	1.509
μ , мм ⁻¹	1.095	0.815	1.984
$F(000)$	960	6768	3944
Размер кристалла, мм	0.48 × 0.22 × 0.06	0.29 × 0.18 × 0.14	0.20 × 0.10 × 0.10
Диапазон сканирования по θ , град.	3.40–29.49	3.29–25.35	3.31–29.61
Диапазон индексов hkl	$-16 \leq h \leq 16,$ $-17 \leq k \leq 20,$ $-17 \leq l \leq 17$	$-14 \leq h \leq 19,$ $-30 \leq k \leq 30,$ $-57 \leq l \leq 44$	$-46 < h < 48,$ $-15 < k < 11,$ $-31 < l < 20$
Число измеренных / независимых отражений	9088 / 2858	61394 / 17492	24127 / 10275
R_{int}	0.0246	0.0456	0.0323
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2814	11293	7768
Добротность по F^2	1.092	1.065	1.032
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0381,$ $wR_2 = 0.1036$	$R_1 = 0.0724,$ $wR_2 = 0.2070$	$R_1 = 0.0502, wR_2 =$ 0.1304
R -факторы (для всех отражений))	$R_1 = 0.0388,$ $wR_2 = 0.1044$	$R_1 = 0.1047,$ $wR_2 = 0.2243$	$R_1 = 0.0713, wR_2 =$ 0.1423
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	1.117 / -0.488	1.349 / -0.390	2.055 / -1.866

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Параметр	4	5	6
Брутто-формула	$C_{72}H_{92}Zn_2Eu_2N_8O_{28}$	$C_{72}H_{92}Cd_2Eu_2N_8O_{28}$	$C_{70}H_{87}Li_2N_7O_{19}Zn_2$
M , г/моль	1950.30	2050.25	1475.08
Сингония	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. группа	$C2/c$	$C2/c$	$Pccn$
a , Å	35.7804(7)	35.0867(8)	14.5859(5)
b , Å	10.8772(2)	10.8422(3)	21.3830(5)
c , Å	22.7050(4)	23.0249(4)	25.7043(9)
β , град.	92.6160(10)	91.798(2)	
V , Å ³	8580.7(3)	8754.8(3)	8016.9(4)
Z	4	4	4
D_{calcd} , г/см ³	1.306	1.420	1.222
μ , мм ⁻¹	2.059	1.960	0.666
$F(000)$	3368	3720	3096
Размер кристалла, мм	0.25 × 0.10 × 0.11	0.22 × 0.12 × 0.10	0.21 × 0.19 × 0.17
Диапазон сканирования по θ , град.	3.36–29.09	3.32–29.61	3.27–25.35
Диапазон индексов hkl	$-32 < h < 46$, $-15 < k < 15$, $-31 < l < 14$	$-46 < h < 49$, $-15 < k < 11$, $-32 < l < 21$	$-18 \leq h \leq 14$, $-26 \leq k \leq 26$, $-31 \leq l \leq 26$
Число измеренных / независимых отражений	39115 / 10175	22329 / 10363	32977 / 7340
R_{int}	0.0251	0.0323	0.0349
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	8936	9254	4759
Добротность по F^2	1.057	1.010	1.048
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0581$, $wR_2 = 0.2002$	$R_1 = 0.0395$, $wR_2 = 0.1110$	$R_1 = 0.0728$, $wR_2 = 0.2189$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.0648$, $wR_2 =$ 0.2077	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 =$ 0.1141	$R_1 = 0.1047$, $wR_2 = 0.2413$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	3.156 / -1.196	1.713 / -1.306	0.747 / -0.443

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Параметр	7	8	9
Брутто-формула	$C_{82}H_{96}Li_2N_8O_{20}Zn_2$	$C_{76}H_{91}Li_2N_9O_{21}Zn_2$	$C_{25}H_{39}CoLiN_4O_{10}$
M , г/моль	1658.28	1611.19	621.47
Сингония	ромбическая	ромбическая	тетрагональная
Пр. группа	$R\overline{3}cn$	$P2_12_12_1$	$P4_32_12$
a , Å	14.8290(4)	17.7770(5)	13.1202(2)
b , Å	21.6212(5)	17.7867(6)	13.1202(2)
c , Å	25.3895(6)	50.5141(11)	17.6987(4)
V , Å ³	8140.4(3)	15972.3(8)	3046.65(12)
Z	4	8	4
D_{calcd} , г/см ³	1.353	1.340	1.355
μ , мм ⁻¹	0.665	0.677	0.621
$F(000)$	3480	6752	1308
Размер кристалла, мм	0.25 x 0.20 x 0.10	0.29 × 0.29 × 0.22	0.20 × 0.20 × 0.18
Диапазон сканирования по θ , град.	3.32–25.68	3.26–25.35	3.31–26.37
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 14,$ $-27 \leq k \leq 27,$ $-26 \leq l \leq 31$	$-21 \leq h \leq 14,$ $-21 \leq k \leq 20,$ $-60 \leq l \leq 40$	$-14 \leq h \leq 12,$ $-16 \leq k \leq 11,$ $-22 \leq l \leq 13$
Число измеренных / независимых отражений	26408 / 7689	39250 / 26179	8033 / 3093
R_{int}	0.0213	0.0442	0.0198
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6081	21770	2907
Добротность по F^2	1.031	1.045	1.092
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0585,$ $wR_2 = 0.1564$	$R_1 = 0.0911,$ $wR_2 = 0.2285$	$R_1 = 0.0359,$ $wR_2 = 0.0824$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.0726,$ $wR_2 = 0.1668$	$R_1 = 0.1055,$ $wR_2 =$ 0.2529	$R_1 = 0.0398,$ $wR_2 = 0.0842$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	1.393 / -0.761	1.304 / -0.665	0.375 / -0.156

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Параметр	10	15	16
Брутто-формула	$C_{21}H_{30}LiN_3O_9Zn$	$C_{39}H_{42}CoLiN_3O_9$	$C_{36}H_{36}LiN_3O_9Zn$
M , г/моль	540.79	762.62	726.99
Сингония	тетрагональная	моноклинная	моноклинная
Пр. группа	$P4_12_12$	$I2/a$	$I2/a$
a , Å	13.2635(3)	11.2469(4)	11.8491(5)
b , Å	13.2635(3)	29.1732(9)	29.0049(10)
c , Å	17.6166(4)	12.3612(4)	12.2371(4)
β , град.		92.248(3)	93.249(3)
V , Å ³	3099.12(17)	4052.7(2)	4198.9(3)
Z	4	4	4
D_{calcd} , г/см ³	1.159	1.250	1.150
μ , мм ⁻¹	0.836	0.478	0.634
F(000)	1128	1596	1512
Размер кристалла, мм	0.33 × 0.28 × 0.22	0.38 × 0.17 × 0.11	0.23 × 0.21 × 0.15
Диапазон сканирования по θ , град.	3.44–29.45	3.58–29.50	3.44–25.35
Диапазон индексов hkl	$-17 \leq h \leq 17,$ $-11 \leq k \leq 16,$ $-24 \leq l \leq 22$	$-14 \leq h \leq 15,$ $-34 \leq k \leq 36,$ $-14 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14,$ $-34 \leq k \leq 28,$ $-14 \leq l \leq 11$
Число измеренных / независимых отражений	10902 / 3696	10599 / 4784	9055 / 3838
R_{int}	0.0272	0.0186	0.0220
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3266	3780	3040
Добротность по F^2	1.133	1.053	1.061
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0637,$ $wR_2 = 0.1849$	$R_1 = 0.0782,$ $wR_2 = 0.2430$	$R_1 = 0.0657,$ $wR_2 = 0.2063$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.0712,$ $wR_2 = 0.1951$	$R_1 = 0.0934,$ $wR_2 = 0.2578$	$R_1 = 0.0795,$ $wR_2 = 0.2180$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	0.851 / -0.405	0.875 / -0.804	0.645 / -0.509

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Параметр	18	19	20
Брутто-формула	$C_{23}H_{33}LiN_4O_{11}S_2Zn$	$C_{78}H_{110}Li_4N_{14}O_{38}S_6Zn_4$	$C_{30}H_{36}Li_2N_4O_{20}Zn_2$
M , г/моль	676.10	2326.32	914.08
Сингония	ромбическая	моноклинная	ромбическая
Пр. группа	$Pccn$	$P2_1/n$	$Pna2_1$
a , Å	17.1879(3)	17.9819(4)	10.4559(2)
b , Å	21.8520(4)	11.0930(2)	16.5321(4)
c , Å	18.7739(4)	27.7913(8)	24.7285(5)
β , град.		90.095(2)	
V , Å ³	7051.3(2)	5543.6(2)	4274.52(16)
Z	8	2	4
D_{calcd} , г/см ³	0.957	1.048	1.170
μ , мм ⁻¹	0.844	1.024	1.180
F(000)	2060	1776	1520
Размер кристалла, мм			
Диапазон сканирования по θ , град.	3.35–28.85	3.46–31.13	3.30–26.02
Диапазон индексов hkl	$-17 \leq h \leq 23$, $-25 \leq k \leq 30$, $-15 \leq l \leq 23$	$-26 \leq h \leq 27$, $-10 \leq k \leq 17$, $-26 \leq l \leq 40$	$-13 \leq h \leq 13$, $-21 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 31$
Число измеренных / независимых отражений	23167/ 7686	34047/ 15502	32352/ 7885
R_{int}	0.0232	0.0356	0.0273
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6280	12108	7389
Добротность по F^2	1.108	1.094	1.076
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.1203$	$R_1 = 0.1752$, $wR_2 = 0.4425$	$R_1 = 0.0362$, $wR_2 = 0.1018$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1247$	$R_1 = 0.1917$, $wR_2 = 0.4505$	$R_1 = 0.0386$, $wR_2 = 0.1032$
Остаточная электронная плотность (max / min), $e/\text{Å}^3$	1.506 / -0.585	2.402 / -2.040	0.486 / -0.305

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Параметр	21	22	23
Брутто-формула	$C_{72}H_{92}Li_2N_{10}O_{20}Zn_2$	$C_{47}H_{47}Li_2N_7O_{15}Zn_2$	$C_{40}H_{31}Br_3Li_2N_4O_{14}Zn_2$
M , г/моль	1562.17	1094.53	1176.04
Сингония	тригональная	моноклинная	моноклинная
Пр. группа	$P3_221$	$C2/c$	$C2/c$
a , Å	25.7177(6)	17.0602(9)	17.8034(9)
b , Å	25.7177(6)	18.8603(9)	18.4763(7)
c , Å	14.3669(5)	16.9468(11)	17.1568(9)
α , град.	90		
β , град.	90	113.193(7)	115.411(6)
γ , град.	120		
V , Å ³	8229.2(4)	5012.1(5)	5097.6(5)
Z	3	4	4
D_{calcd} , г/см ³	0.946	1.450	1.532
μ , мм ⁻¹	0.491	1.805	3.354
F(000)	2460	2256	2328
Размер кристалла, мм	0.28 x 0.18 x 0.11	0.19 × 0.04 × 0.03	0.49 × 0.06 × 0.04
Диапазон сканирования по θ , град.	3.30–31.12	5.27–73.39	3.36–25.68
Диапазон индексов hkl	$-15 \leq h \leq 36,$ $-37 \leq k \leq 24,$ $-13 \leq l \leq 21$	$-21 \leq h \leq 15,$ $-20 \leq k \leq 23,$ $-20 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 21,$ $-22 \leq k \leq 20,$ $-20 \leq l \leq 20$
Число измеренных / независимых отражений	27023/ 15208	10728 / 4943	12067 / 4828
R_{int}	0.0384	0.0316	0.0301
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	8677	4444	3790
Добротность по F^2	0.932	1.041	1.030
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0518,$ $wR_2 = 0.0978$	$R_1 = 0.0488,$ $wR_2 = 0.1326$	$R_1 = 0.0606,$ $wR_2 = 0.1707$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.1054,$ $wR_2 = 0.1152$	$R_1 = 0.0523,$ $wR_2 = 0.1355$	$R_1 = 0.0775,$ $wR_2 = 0.1805$
Остаточная электронная плотность (max / min), $e/\text{Å}^3$	0.435 / -0.274	1.029 / -0.962	1.769 / -0.713

Т а б л и ц а 1 (окончание)

Параметр	24	25
Брутто-формула	$C_{40}H_{31}Li_2N_7O_{20}Zn_2$	$C_{39}H_{39}Li_2N_7O_{16}Zn_2$
M , г/моль	1074.34	1006.39
Сингония	моноклинная	моноклинная
Пр. группа	$C2/c$	$C2/c$
a , Å	17.5849(9)	17.0298(5)
b , Å	18.5060(6)	18.8904(5)
c , Å	17.2860(8)	16.7611(5)
β , град.	115.122(6)	112.447(4)
V , Å ³	5093.2(4)	4983.5(3)
Z	4	4
D_{calcd} , г/см ³	1.401	1.341
μ , мм ⁻¹	1.020	1.032
F(000)	2184	2064
Размер кристалла, мм	0.23 × 0.20 × 0.09	0.28 × 0.16 × 0.15
Диапазон сканирования по θ , град.	3.37–25.68	3.37–28.72
Диапазон индексов hkl	$-18 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 22$, $-21 \leq l \leq 18$	$-21 \leq h \leq 21$, $-24 \leq k \leq 18$, $-22 \leq l \leq 16$
Число измеренных / независимых отражений	11830 / 4814	13068 / 5529
R_{int}	0.0254	0.0253
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3808	4753
Добротность по F^2	1.044	1.029
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0524$, $wR_2 = 0.1478$	$R_1 = 0.0452$, $wR_2 = 0.1226$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0.0663$, $wR_2 = 0.1553$	$R_1 = 0.0532$, $wR_2 = 0.1287$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	1.228 / -0.458	0.668 / -0.641

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Гетерометаллические пивалатные комплексы $\{\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}_2\}$ и $\{\text{M}^{\text{II}}_2\text{Ln}\}$ в качестве прекурсоров для синтеза МОКП

Первый пример гетерометаллического тетраядерного комплекса, содержащего катионы лития и *d*-элемента $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{NEt}_3)_2]$, был получен группой И.Л. Еременко. Такие комплексы известны для других металлов, например: $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$. В кристаллической структуре $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{RCOO})_6\text{L}_2]$ каждый катион Li^+ имеет тетраэдрическое окружение, тогда как каждый *d*-металл может иметь координационное число 4 или 5 в зависимости от природы этого металла и аксиальных лигандов L. Каждый из шести карбоксилатных лигандов связан с одним *d*-металлом и одним Li^+ катионом. Кроме того, два из шести карбоксилатных лигандов имеют дополнительную координацию ко второму катиону $\text{Li}(\text{I})$, образуя $\{\text{Li}_2\text{O}_2\}$ ромб. Карбоксилатное гетерометаллическое ядро centrosymmetricно, поэтому тетраядерный комплекс $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{RCOO})_6]$ также можно рассматривать как димер двух асимметричных биметаллических карбоксилатных единиц $[\text{LiM}(\text{RCOO})_3]$. Общая геометрия органических лигандов в гетерометаллических комплексах $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{RCOO})_6\text{L}_2]$ напоминает описанную выше в трехъядерных линейных комплексах $[\text{M}_3(\text{RCOO})_6\text{L}_2]$. Действительно, два катиона Li^+ топологически играют роль октаэдрического узла (рис. 1). С точки зрения своих функциональных свойств такие комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения гетерометаллических оксидов в достаточно мягких условиях [93–95]. Так же были изучены их магнитные и люминесцентные свойства [96–98].

Трехъядерные комплексы на основе $\{\text{M}_2\text{Ln}\}$ карбоксилатного узла известны уже достаточно давно [99]. В кристаллической структуре катион лантанида имеет координационное число 7 или 8. В координационную сферу входят 6 атомов кислорода мостиковых карбоксилатных или, например, нитратных групп, и 1 или 2 атома кислорода противоиона, обычно это гидроксид или нитрат-анион. Каждые 3 мостиковые группы образуют с одним катионом *d*-металла трехсвязный узел, таким образом, полученный трехъядерный комплекс имеет ось симметрии второго порядка, проходящую через центральный атом лантанида и координированный противоион. Такой узел потенциально может образовывать координационные полимеры только с низкой симметрией и более вероятным является его фрагментация до биядерного гетерометаллического 4 связного узла в ходе реакции. Тем не менее, такие комплексы обладают рядом уникальных свойств, такими как смешанная люминесценция лантанид – *d*-металл, и потенциальная возможность магнитно-

го взаимодействия гетерометаллических центров друг с другом, что делает их интересными прекурсорами для получения гетерометаллических МОКП [100–102].

Заданная прочная геометрия органических лигандов, универсальная перестраиваемость химического состава и хорошо развитая координационная химия таких трех- и тетраядерных молекулярных комплексов делают их привлекательными строительными блоками для рационального дизайна гетерометаллических структур МОКП.

3.2. Синтез пористых координационных полимеров на основе гетерометаллических карбоксилатных комплексов

Разработка методов синтеза новых пористых координационных полимеров имеет большое научное и практическое значение. Особенно важно уметь получать семейства пористых структур на основе гетерометаллических вторичных строительных блоков, поскольку такие координационные полимеры могут сочетать не только свойства, обусловленные природой каждого из этих катионов металлов, но также могут проявлять уникальные свойства за счет дополнительного взаимодействия металлических центров друг с другом. Направленный синтез таких полиядерных блоков в структуре полимера традиционными методами практически невозможен, так как простое смешение солей нескольких металлов с органическими линкерами в реакционной смеси только в исключительных случаях может приводить к получению гетерометаллических соединений с регулярной структурой [103–107]. С другой стороны такие вторичные строительные блоки известны, например, для молекулярных полиядерных гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов, которые можно использовать в качестве прекурсоров для синтеза новых координационных полимеров. В диссертации рассматривается синтез МОКП исходя из ряда гетерометаллических пивалатных комплексов

В качестве гетерометаллических комплексов были выбраны два типа пивалатных комплексов состава $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) и $[\text{M}_2\text{Ln}(\text{X})(\text{piv})_4(\text{L1})_2(\text{L2})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}$; $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{X} = \text{OH}^-, \text{NO}_3^-, \text{piv}^-$; $\text{L1} = \text{piv}^-, \text{NO}_3^-$, $\text{L} = \text{phen}, \text{py}, \text{H}_2\text{O}$). Основной принцип синтеза заключается в замещении монотопных лигандов политопными для получения протяженной структуры полимеров. Так в случае четырехъядерного комплекса $\{\text{Li}_2\text{M}_2\}$ исходный шестикарбоксилатный фрагмент может служить источником нескольких типов вторичных строительных блоков:

- 1) $[\text{Li}_2\text{M}_2(\text{RCOO})_6]$: сохранение исходного четырехъядерного фрагмента с замещением всех пивалат-анионов позволит получить 6-связный узел в структуре полимера; введение дополнительного N-донорного лиганда приведет к замеще-

нию пиридина и дополнительному связыванию в аксиальном положении, что дает уже 8-связный узел в структуре полимера (рис. 38);

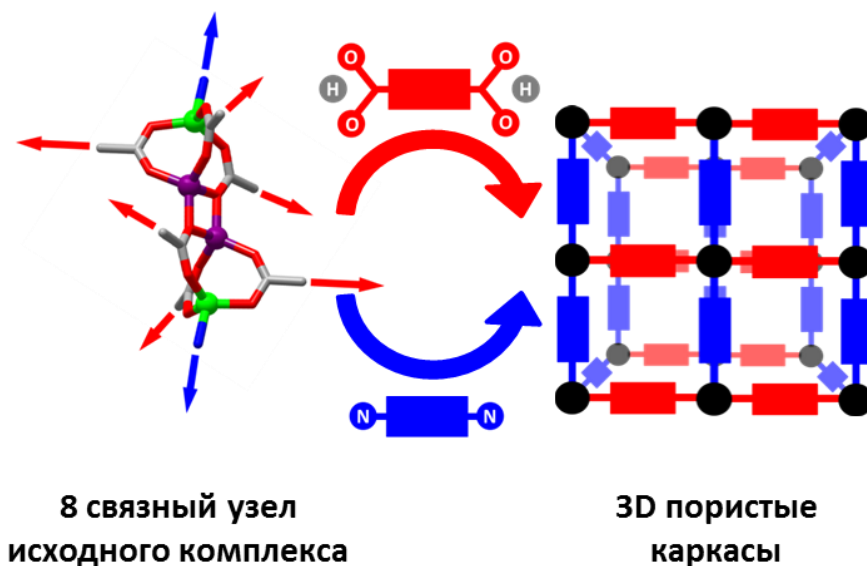


Рис. 38. Общая схема замещения пивалатных лигандов в $[Li_2M_2(piv)_6L_2]$ комплексе, красным показано замещение карбоксилатными лигандами, синим – аксиальными N-донорными

- 2) $[LiM(RCOO)_3]$: в координационном окружении центральных катионов лития присутствуют атомы μ_3 -O карбоксильных групп, разрыв такой связи Li–O приводит к образованию идентичных биядерных $\{LiM\}$ трикарбоксилатных фрагментов. Такие фрагменты могут образовывать 3–5 связные узлы (рис. 39) в структуре полимера при замещении сначала трех исходных пивалатных фрагментов, затем пиридина в аксиальном положении и, наконец, дополнительной координацией освободившегося после разрыва связи Li– μ_3 -O положения, соответственно;

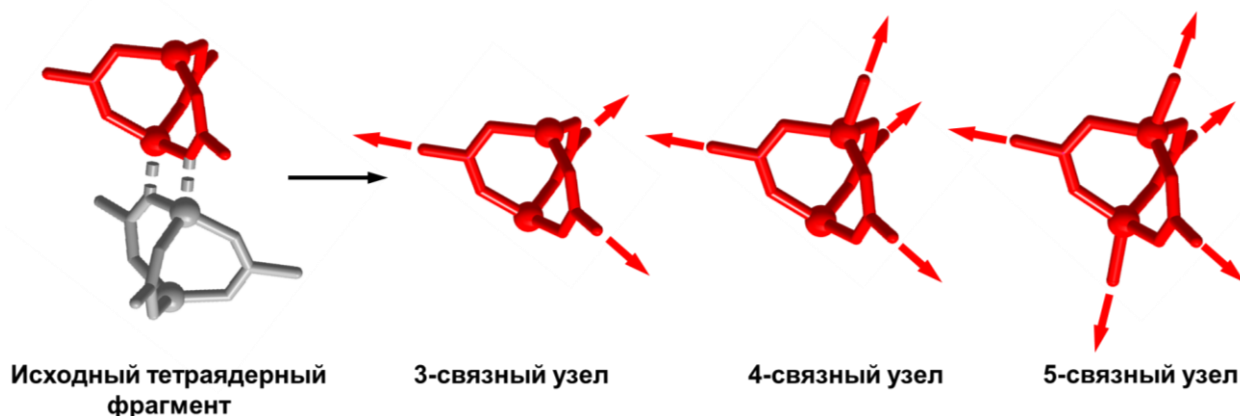


Рис. 39. Виды координационных узлов, образующихся при фрагментации тетраэдерного $\{Li_2M_2\}$ комплекса до биядерного $\{LiM\}$

- 3) так же возможна сложная фрагментация $\{Li_2M_2\}$, когда в структуре получающегося полимера будут присутствовать как исходные тетраэдерные, так и би-

ядерные $\{LiM\}$ фрагменты, или произойдет полное разложение исходного комплекса, когда в структуре координационного полимера можно найти изолированные катионы цинка или лития.

В случае трехъядерного $\{M_2Ln\}$ лантанидного исходного комплекса, образование координационных полимеров на основе такого трехъядерного фрагмента, может быть затруднено низкой симметрией 9-связного строительного блока 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.

В настоящей работе гетерометаллические пивалатные комплексы $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$, $[Li_2Co_2(piv)_6(py)_2]$, $[Co_2Gd(NO_3)(piv)_6(py)_2]$, $[Zn_2Eu(OH)(piv)_4(NO_3)_2(phen)_2]$ и $[Cd_2Eu(piv)_7(H_2O)_2]$ впервые использовались в качестве исходных соединений для получения МОКП. Всего получено 25 соединений, из которых 24 являются гетерометаллическими. Полный список полученных в данной работе соединений и методов их характеристики приведен в табл. 2. Для ряда МОКП доказана их перманентная пористость и исследована сорбция молекул N_2 , CO_2 , CH_4 , C_6H_6 , C_6H_{12} . Изучены люминесцентные свойства координационных полимеров и их соединений включения. Для соединений **22-25** рассчитаны факторы селективности разделения газовых смесей CO_2/CH_4 и C_6H_6/C_6H_{12} . Проведены эксперименты по разделению смеси газовой фазы C_6H_6/C_6H_{12} при различном соотношении компонентов. Кристаллическая структура 20 соединений (**1-10**, **15,16**, **18-25**) установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Остальные соединения изоструктурны ранее известным или полученным в данной работе МОКП согласно данным РФА. Помимо рентгеноструктурного анализа полученные соединения охарактеризованы элементным и термогравиметрическим анализами, ИК-спектроскопией, а также рентгенофазовым анализом.

Обсуждение результатов работы приводится в трех разделах. В первом разделе обсуждается синтез и особенности кристаллической структуры полученных соединений. В этом разделе сначала рассматриваются примеры сложной фрагментации исходных гетерометаллических фрагментов, затем рассматриваются МОКП на основе биядерных $\{LiM\}$ вторичных строительных блоков, наконец, координационные полимеры на основе тетраядерных фрагментов $\{Li_2M_2\}$. Второй раздел посвящен обсуждению люминесцентных свойств полученных соединений и их соединений включения. В третьем разделе обсуждаются сорбционные свойства перманентно-пористых каркасов и возможность разделения в системах CO_2/CH_4 , C_6H_6/C_6H_{12} с использованием полученных нами МОКП.

Список полученных соединений и методы их исследования

№	Формула	Методы исследования
1	$[\text{Zn}(\text{Hibdc})_2] \cdot \text{DMF}$	РСА
2	$(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})(\text{Hbtc})_3(\text{btc})] \cdot 6\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА
3	$[\{\text{CoGd}(\text{dma})_3\}_2(\text{bdc})_5] \cdot 2\text{DMA}$	РСА, РФА, ИК, ЭА
4	$[\{\text{ZnEu}(\text{dma})_2\}_2(\text{bdc})_5] \cdot 4\text{DMA}$	РСА, РФА, ИК, ЭА
5	$[\{\text{CdEu}(\text{dma})_3\}_2(\text{bdc})_5] \cdot 2\text{DMA}$	РСА, РФА, ИК, ЭА
6	$[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4] \cdot 3\text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
7	$[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4] \cdot 4\text{DMA}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
8	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpp})(\text{bpdc})_3] \cdot 7\text{DMF}$	РСА
9	$[\text{LiCo}(\text{btc})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
10	$[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2] \cdot \text{DMA}$	РСА
11	$[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2] \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
12	$[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
13	$[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{nmp})_2] \cdot 2\text{NMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
14	$[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF}$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
15	$[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
16	$[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
17	$[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dma})_2] \cdot 2\text{DMA}$	РФА, ИК, ЭА, ТГА
18	$(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{LiZn}(\text{tdc})_2(\text{dmf})] \cdot 2\text{DMF}$	РСА, РФА, ЭА, ТГА
19	$[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{tdc})_6(\text{dmf})_6] \cdot 8\text{DMF}$	РСА, РФА, ЭА, ТГА
20	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{fdc})_3(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
21	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 9\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
22	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
23	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Br-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
24	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА
25	$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ИК, ЭА, ТГА

3.2.1. Синтез и строение $[\text{Zn}(\text{Hibdc})_2] \cdot \text{DMF}$ (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)

При взаимодействии гетерометаллического карбоксилатного комплекса состава $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с изофталевой кислотой (H_2ibdc) или тримезиновой кислотой (H_3btc) при нагревании в диметилформамиде, получены два новых металл-органических координационных полимера $[\text{Zn}(\text{Hibdc})_2] \cdot \text{DMF}$ (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) [108]. Эти соединения получены в виде небольшого числа пластинчатых кристаллов, структура полученных соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, состав установлен так же по данным РСА. В изучаемых реакциях структура исходного $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$ фрагмента не сохраняется. Происходит сложная фрагментация этого

четырёхъядерного блока, в том числе с образованием биядерных гетерометаллических димеров {LiZn}.

Кристаллическая структура $[\text{Zn}(\text{Hipdc})_2] \cdot \text{DMF}$ (**1**) представляет собой металл-органический каркас, который содержит катион цинка(II) в тетраэдрическом окружении четырех атомов кислорода карбоксильных групп 4 разных изофталат-анионов (рис. 40). Расстояния Zn–O лежат в диапазоне 1.948(3)–1.954(3) Å. Каждый остаток кислоты координирует два катиона цинка, а образовавшиеся слои имеют топологию **sql**. В упаковке слоев присутствуют одномерные ромбические каналы сечением 6×8 Å, параллельные оси *c*. Свободное пространство внутри каналов составляет 39% от общего объема элементарной ячейки (рассчитано по программе PLATON), и занято разупорядоченными молекулами растворителя, соответствующими одной молекуле DMF на формульную единицу каркаса.

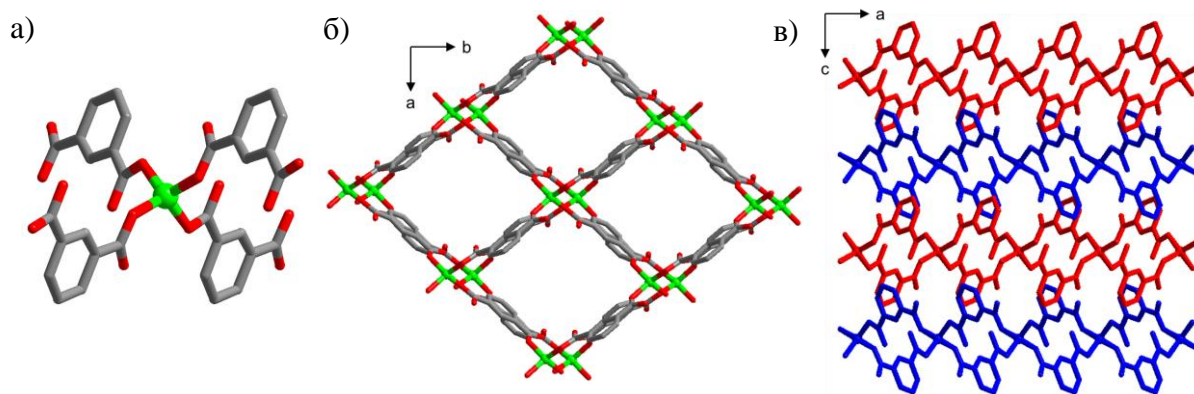


Рис. 40. Координационное окружение катиона цинка в **1** (а). Строение полимерного слоя структуры **1** (проекция на плоскость *ab*) (б). Упаковка слоев (проекция на плоскость *ac*) (в). Атомы металла обозначены шарами зеленого цвета. Атомы водорода не показаны

В структуре полимера $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{Li}_2\text{Zn}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dmf})(\text{Hbtc})_3(\text{btc})] \cdot 6\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) присутствует три типа вторичных строительных блоков, самый простой из них представляет собой катион цинка(II) в тетраэдрическом окружении четырех атомов кислорода карбоксильных групп четырех бензолтрикарбоксилат-анионов. Расстояния Zn–O лежат в диапазоне 1.918(4)–1.948(3) Å. Два оставшихся вторичных строительных блока можно рассматривать как производные исходного гетерометаллического комплекса, в котором происходит разрыв двух связей литий–кислород, и в образовавшемся гетерометаллическом трикарбоксилатном фрагменте $\{\text{LiZn}(\text{RCOO})_3\}$ анионы пивалиновой кислоты замещаются бензолтрикарбоксилат-анионами. В первом из таких блоков $\{\text{LiZn}(\mu\text{-RCOO})_3(\text{dmf})(\text{RCOO})\}$ катион лития дополняет свое тетраэдрическое окружение координированной молекулой DMF, а катион цинка – кислородом карбоксильной группы бензолтрикарбоксилат-аниона, образуя четырехсвязный узел в структуре полимера. Другой вторичный строительный блок $\{\text{LiZn}(\mu\text{-RCOO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{RCOO})\}$ является так же четырех-

связным узлом, однако катион лития координирует атом кислорода аква-лиганда, а КЧ катиона цинка меняется на 5 за счет координации обоих атомов кислорода карбоксильной группы бензолтрикарбоксилат-аниона (рис. 41). Расстояния Zn–O лежат в диапазоне 1.918(4)–1.947(4) Å и 1.970(3)–2.060(4) Å, а Li–O – 1.875(9)–1.939(11) Å, 1.872(10)–2.053(11) Å, для второго и третьего типа блоков соответственно. Три типа вторичных строительных блоков образуют сложную трехмерную топологию с системой пересекающихся каналов, диаметр которых варьируется в диапазоне 4–8 Å (рис. 5). Каркас несет отрицательный заряд, который компенсируют катионы диметиламмония, образующиеся в процессе разложения диметилформамида. Общий объем полостей составляет 59% от объема элементарной ячейки и занят разупорядоченными молекулами растворителя и катионов диметиламмония.

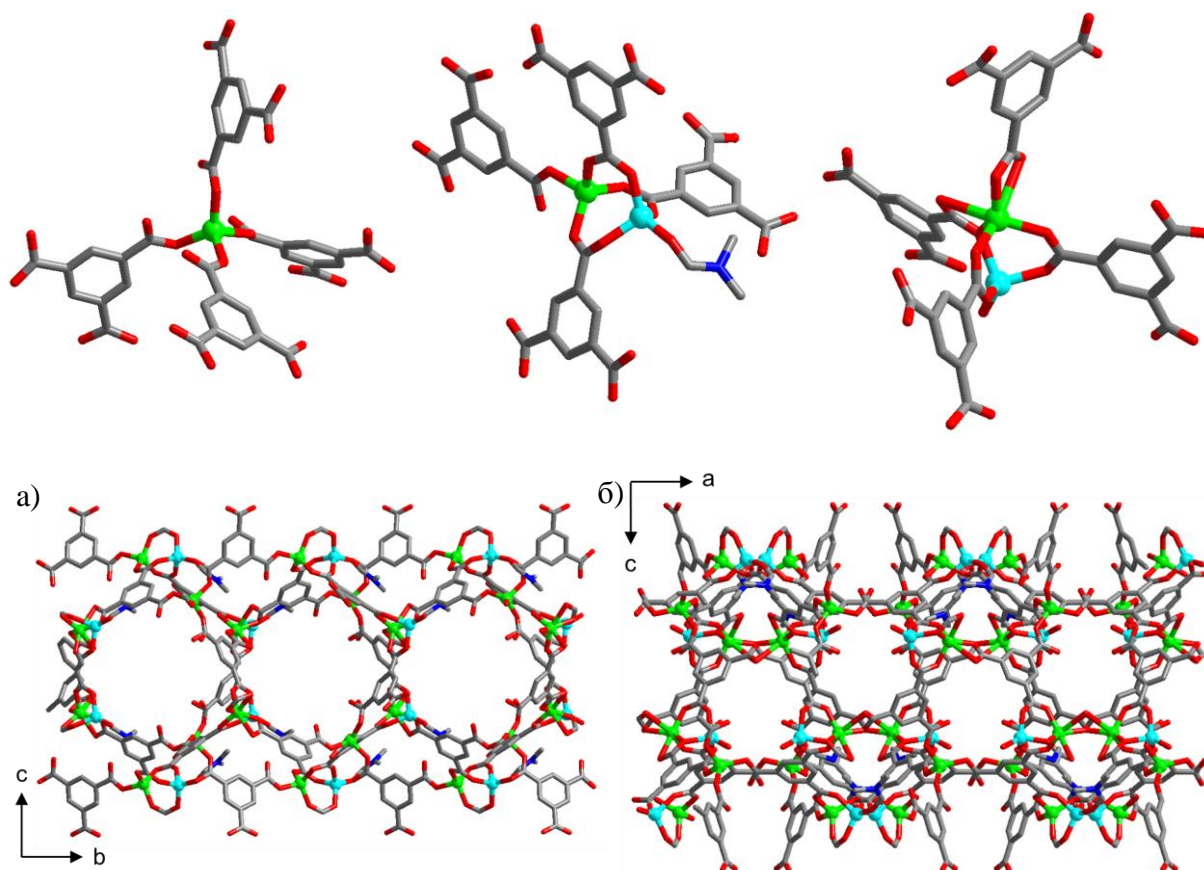


Рис. 41. Координационное окружение катионов Zn^{2+} и Li^+ в **2**. Атомы водорода не показаны. Строение металл-органического каркаса **2**: проекция на плоскость bc , (а); проекция на плоскость ac (б). Атомы цинка обозначены шарами зеленого цвета, лития – голубого цвета. Атомы водорода не показаны

3.2.2. Синтез и строение МОКП на основе биядерных гетерометаллических $\{LiM^{II}(COO)_3\}$ и $\{M^{II}Ln(COO)_5\}$ вторичных строительных блоков

При фрагментации как тетраядерных $Li_2M_2(piv)_6(py)_2$, так и трехъядерных $[M_2Ln(X)(piv)_4(L1)_2(L2)_2]$ комплексов возможно частичное сохранение предсинтезированной структуры гетерометаллического фрагмента. В случае тетраядерного комплекса может происходить разрыв связи $Li-\mu_3-O$ с образованием биядерных трикарбоксилатных узлов $\{LiZn(RCOO)_3\}$. Из трехъядерного комплекса $\{M_2Ln\}$ может так же получиться трикарбоксилатный биядерный блок $\{MLn\}$, в котором катион лантанида является координационно ненасыщенным и может, например, быть координирован двумя дополнительными карбоксилатами для компенсации заряда, в то время как катион *d*-металла может быть координирован электронейтральными молекулами.

Для реакций с комплексами $[Li_2Zn_2(piv)_6(py)_2]$, $[Li_2Co_2(piv)_6(py)_2]$, $[Co_2Gd(NO_3)(piv)_6(py)_2]$, $[Zn_2Eu(OH)(piv)_4(NO_3)_2(phen)_2]$ и $[Cd_2Eu(piv)_7(H_2O)_2]$ были использованы наиболее простые и распространенные в химии МОКП поликарбоновые кислоты. Такой выбор связан с желанием продемонстрировать, что при использовании даже таких хорошо изученных линкеров в реакциях с гетерометаллическими комплексами можно получать новые структуры, и при этом не происходит полное разложение гетерометаллических комплексов с образованием уже известных гомометаллических МОКП. Таким образом, для реакций были использованы терефталевая и тримезиновая кислоты, а так же их структурные аналоги – бифенилдикарбоновая и бензолтрибензойная кислоты.

Молекулярные комплексы $[Co_2Gd(NO_3)(piv)_6(py)_2]$, $[Zn_2Eu(OH)(piv)_4(NO_3)_2(phen)_2]$ и $[Cd_2Eu(piv)_7(H_2O)_2]$ в растворе диметилацетамида при взаимодействии с терефталевой кислотой подвергаются фрагментации с образованием изоструктурных координационных полимеров на основе биядерного пятисвязного узла $\{MLn(\mu-RCOO)_3(RCOO)_2\}$: $[\{CoGd(dma)_3\}_2(bdc)_5] \cdot 4DMA$ (3) [109], $[\{ZnEu(dma)_2\}_2(bdc)_5] \cdot 4DMA$ (4) и $[\{CdEu(dma)_3\}_2(bdc)_5] \cdot 4DMA$ (5).

Кристаллическая структура соединения **3** представляет собой металл-органический каркас, построенный из катионов Co^{II} , Gd^{III} и терефталат-анионов, в основе которого лежит биметаллический карбоксилатный фрагмент $\{CoGd(COO)_5\}$. При этом атомы металлов, как и в случае исходного комплекса, связаны тремя мостиковыми карбоксилатными группами, а атом гадолиния дополнительно координирует две карбоксилатные группы двух терефталатных лигандов. Координационное окружение катиона кобальта(II) представляет собой сильно искаженный тетраэдр (рис. 42), в вершинах которого лежат атомы O трех терефталат-анионов и одной координированной молекулы DMA.

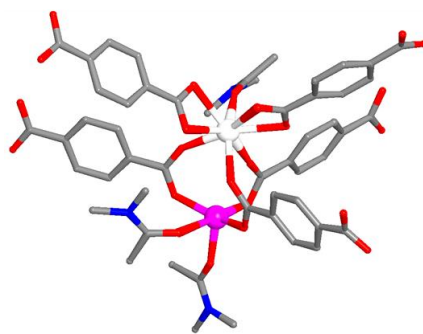


Рис. 42. Координационное окружение катионов Co^{II} и Gd^{III} в **4**. Атомы водорода не показаны.

Расстояния $\text{Co}-\text{O}$ меняются незначительно, $1.974(4)$ – $2.037(4)$ Å (ср. $2.00(3)$ Å). Сильное искажение тетраэдрического окружения кобальта связано с дополнительным (слабым) взаимодействием с атомом кислорода кристаллизационной молекулы DMA, позиция которой заселена на половину (расстояние $\text{Co}(1)\dots\text{O}(1\text{D})$ – $2.374(8)$ Å). Координационное окружение катиона Gd^{III} состоит из 8 атомов O пяти терефталат-анионов и одной молекулы DMA (рис. X). Расстояния $\text{Gd}-\text{O}$ заметно варьируются и составляют $2.278(4)$ – $2.494(4)$ Å (ср. $2.38(7)$ Å). Биядерные строительные блоки $\{\text{CoGd}(\mu_2\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_3(\text{dma})_2(\text{RCOO-}\kappa^2)_2\}$ объединяются друг с другом посредством мостиковых терефталат-анионов с образованием металл-органического каркаса (рис. 43), при этом биядерный строительный блок CoGd выступает как пятикоординированный координационный узел.

В трехмерной структуре каркаса присутствуют два типа каналов, заполненных координированными и гостевыми молекулами DMA: вдоль оси b (4×8 Å) и вдоль оси c (5×16 Å). Доступный для включения гостевых молекул объем в каркасе $[\{\text{CoGd}(\text{dma})_3\}_2(\text{bdc})_5]$ составляет 21% с учетом координированных молекул DMA. Экспериментальная дифрактограмма соединения **3** хорошо согласуется с рассчитанной из данных РСА (рис. 27), что подтверждает фазовую чистоту полученных образцов.

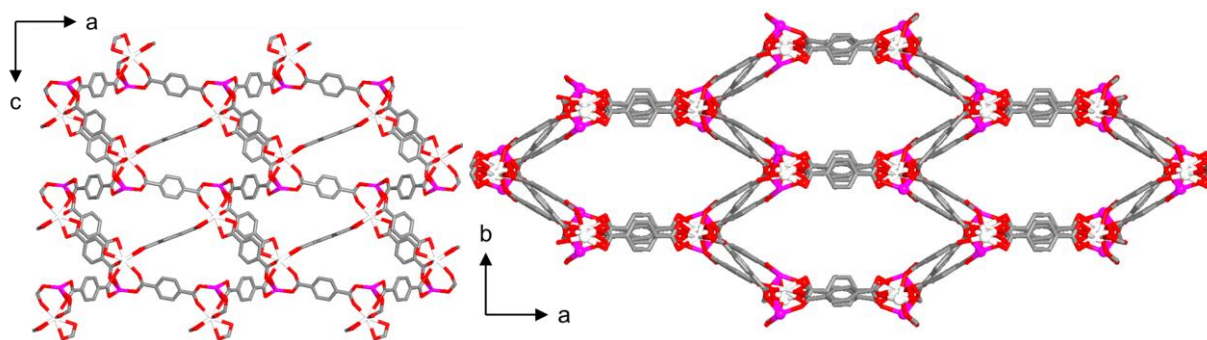


Рис. 43. Строение металл-органического каркаса в **3** (проекция на плоскость ac и ab). Атомы водорода и молекулы диметилацетамида не показаны

Соединения **4** и **5** изоструктурны соединению **3** (рис 44). Единственным существенным отличием в случае соединения **4** является то, что у катиона цинка нет дополнительного взаимодействия с кристаллизационной молекулой DMA, координационное окружение Zn(II) тетраэдрическое. Вследствие этого, рассчитанный доступный для растворителя объем составляет не 21%, как в случае соединений **3** и **5**, а 31%, что делает соединение более перспективным для потенциального гостевого обмена.

Синтез соединения **3** плохо воспроизводится и занимает 6 суток. Тем не менее, использование предсинтезированного комплекса $[\text{Co}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ оправдано, поскольку все наши попытки получить соединение **3** исходя из смеси солей кобальта, гадолиния и терефталевой кислоты в различных растворителях и различных условиях проведения реакции не позволили получить кристаллические образцы. Синтез соединений **4** и **5** хорошо воспроизводится.

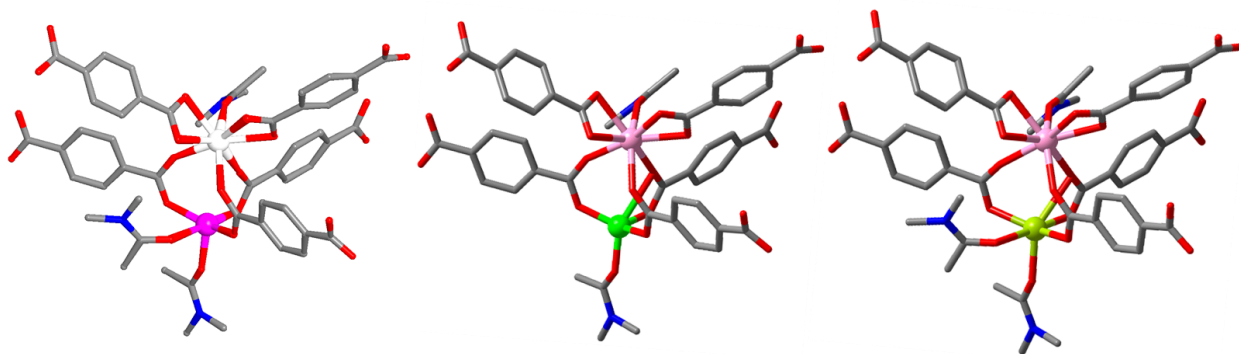


Рис. 44. Сравнение вторичных строительных блоков в **3**, **4** и **5** (слева направо). Атомы кобальта показаны шарами лилового цвета, цинка – зеленого, кадмия – оливкового, гадолиния – белого, европия – розового

Соединения $[\text{LiZn}(\text{bpdc})_{3/2}(\text{dma})_2] \cdot 3\text{DMA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{LiZn}(\text{bpdc})_{3/2}(\text{nmp})_2] \cdot 4\text{DMA}$ (**7**) [110] и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpp})(\text{bpdc})_3] \cdot 7\text{DMF}$ (**8**) [109] синтезировали нагреванием комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с бифенилдикарбоновой кислотой либо в DMA, либо в NMP, или в растворе bpp в DMF, соответственно. Важно отметить, что исходный тетраэдрический комплекс является необходимым компонентом реакции, так как использование эквимольной смеси солей Li (I) и Zn (II) вместо гетероядерного комплекса приводит либо к аморфному осадку, либо к кристаллизации известных монокристаллов цинк-бифенилдикарбоксилата. В соединениях **6** и **7** присутствует биядерный $\{\text{LiZn}\}$ гетерометаллических фрагмент из исходного комплекса, в котором произошло полное замещение всех пивалат-анионов дикарбоксилат-анионами, а сам фрагмент в каркасе является 3-связным узлом. Такой трехсвязный «китайский фонарик» в химии МОКП встречается достаточно редко, поскольку обычно в структуре блока присутствует два

катиона $M(II)$, что требует дополнительной компенсации заряда полученных координационных полимеров за счет анионов из раствора [88, 104, 112, 113]. В случае соединения **8**, кроме полного замещения пивалат-анионов, происходит так же координация катионов цинка донорными атомами N-содержащего линкера bpr, что превращает 3-связный блок в 4-связный.

Соединение **6** кристаллизуется в орторомбической пространственной группе R_{222} . Каждый катион $Zn(II)$ связан с молекулой O молекулы DMA и тремя донорными атомами кислорода трех карбоксилатных групп, что приводит к искаженному тетраэдрическому окружению ($Zn-O$: 1,932(3) – 1,983(5) Å). Координационная сфера ионов Li^+ также является тетраэдрической ($Li-O$: 1,847(8) – 1,944(7) Å). Катионы Li и Zn связаны тремя мостиковыми карбоксилатными группами, образующими редкий пример трикарбоксилатного биметаллического фрагмента «китайского фонарика» (рис. 45). Эти строительные блоки связаны друг с другом бифенилдикарбоксилатными линкерами в 2D-слоях с сотовой топологией (hcb).

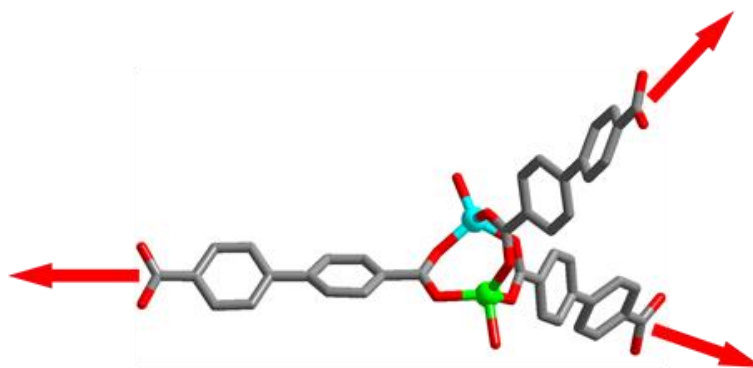


Рис. 45. Направления роста структуры в **6** и **7** посредством мостиковых лигандов. Цинк показан зеленым цветом, литий – голубым

Два таких независимых слоя переплетаются друг с другом, образуя взаимопроросшие 2D-слои, упакованные по типу ABAB (рис. 46). [112] В проекции структуры вдоль оси a можно увидеть систему пересекающихся каналов диаметром около 6 Å, которые заняты сильно разупорядоченными молекулами растворителя. Процедура PLATON/SQUEEZE позволила рассчитать вклад в дифракцию из области структуры занятой молекулами растворителя и получить структурные данные без учета этих гостевых молекул. Окончательная формула **6**, $[\{LiZn\}_2(bpdc)_3(dma)_4] \cdot 3DMA \cdot H_2O$ была получена в результате процедуры SQUEEZE (603e на элементарную ячейку), что хорошо согласуется с элементным анализом. Рассчитанный доступный для растворителя объем

составляет 33,4%. Термогравиметрические данные показывают постепенное снижение массы на 42% при нагревании до 300°C, что соответствует удалению всех молекул растворителя с последующим разложением каркаса.

Соединение 7 изоструктурно 6. В таком же трикарбоксилатном «китайском фонарике» катионы металлов координируются молекулами растворителя. Каждый катион Zn (II) связан с атомом O молекулы NMP и тремя атомами кислорода трех карбоксилатных групп, что приводит к искаженной тетраэдрической координации (Zn–O: 1,922(2) – 1,982(4) Å). Координационная сфера ионов Li⁺ представляет собой тетраэдр (Li–O: 1,852(6) – 1,933(6) Å). Координированные молекулы NMP влияют на диаметр пересекающихся каналов в структуре, который увеличивается от 3 до 6 Å при переходе от DMA к NMP. Это обусловлено несколько разным расположением координированных молекул относительно каналов: большая по объему молекула NMP повернута параллельно стенкам каналов сильнее, чем меньшая по объему молекула DMA. Окончательная формула 7, $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4] \cdot 4\text{NMP}$, была получена в результате процедуры SQUEEZE (841e на элементарную ячейку), что хорошо согласуется с элементным анализом. Рассчитанный доступный для растворителя объем составляет 32,7%. Термогравиметрические данные показывают постепенное снижение массы на 48% при нагревании до 300°C, что соответствует удалению как гостевых, так и координированных молекул растворителя с последующим разложением каркаса.

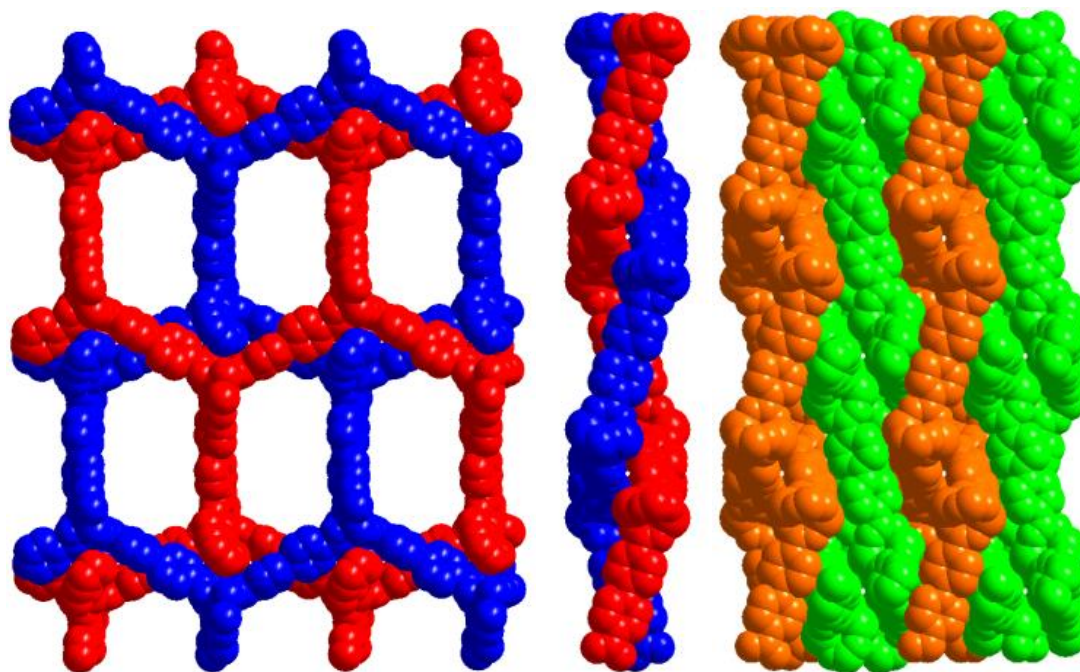


Рис. 46. Структура соединений 6, 7 в ван-дер-Ваальсовых шарах. Слева направо: вид сверху и сбоку на переплетение двух слоев, упаковка слоев в структуре

Структура соединения $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpp})(\text{bpdc})_3]\cdot 7\text{DMF}$ (**8**) содержит биядерный вторичный строительный блок $\{\text{LiZn}(\mu\text{-RCOO})_3\}$, который является биметаллическим трикарбоксилатным производным исходного комплекса. Пивалат-анионы замещаются бифенилдикарбоксилат-анионами, а катионы лития и цинка дополняют свое тетраэдрическое окружения атомами кислорода молекулы воды и атомами азота линкера *bpp*, соответственно. В структуре присутствует 4 независимых блока такого типа, два из которых отличаются углом поворота пиридинового кольца бипиридилного линкера (рис. 47), а два других незначительно отличаются от первых двух углами связывания блоков друг с другом. Расстояния Zn–O лежат в диапазоне 1.877(11)–1.978(10) Å, а Li–O – 1.83(3)–2.01(3) Å. Четырехсвязные узлы связываются друг с другом посредством мостиковых лигандов *bpp* и *bpdc*²⁻, образуя дважды взаимопроросший металл-органический каркас (рис. 47). В структуре присутствует система соединяющихся полостей, объем которых составляет 31% от объема ячейки. В полостях находятся гостевые молекулы DMF.

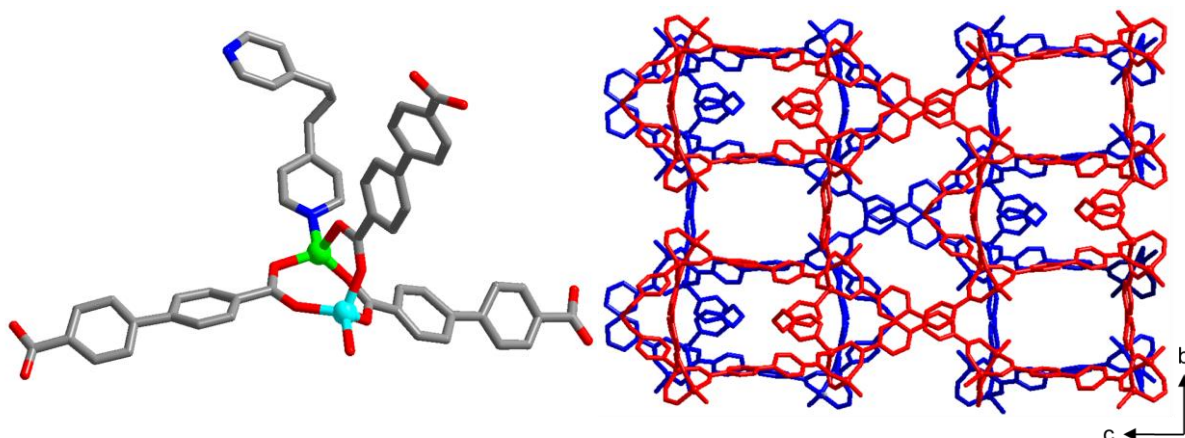


Рис. 47. Строение биядерного координационного фрагмента $\{\text{LiZn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpp})(\text{RCOO})_3\}$ в **8**. Упаковка в структуре **8** (проекция на плоскость *bc*). Взаимопрорастание показано различными цветами независимых сеток синего и красного цвета. Атомы водорода не показаны

Соединения $[\text{LiCo}(\text{btc})(\text{dma})_2]\cdot 2\text{DMA}$ (**9**) и $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2]\cdot \text{DMA}$ (**10**) были синтезированы путем нагревания комплексов $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ или $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислотой в DMA. Соединение **9** было получено только в виде нескольких монокристаллов.

МОКП **9** кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4_32_12$. В структуре катионы Li и Co разупорядочены по двум позициям с заселенностью по 50%. Каждый катион Li/Co связан с атомом кислорода координированной молекулы DMA и тремя атомами кислорода трех карбоксилатных групп, что приводит к несколько искаженной тетраэдрической координации (Li/Co–O: 1,916(2) – 1,961(2) Å). Катионы Li и Co

соединены тремя мостиковыми карбоксилатными группами, образуя трикарбоксилатный «китайский фонарик» (рис. 48). Эти трикарбоксилатные вторичные строительные блоки связаны друг с другом бензолтрикарбоксилатными линкерами в трехмерную пористую структуру хиральной сетки с топологией $SrSi_2$ (рис. 48). Упрощенная топология может быть представлена как связанные друг с другом в трехмерную сетку треугольные вторичные строительные блоки (трикарбоксилатный «китайский фонарик» и анион тримезата). В проекции кристаллической структуры, перпендикулярной оси a , есть каналы диаметром около 7 Å, которые заняты молекулами растворителя (2 DMA на формульную единицу). Окончательная формула **9**, $[LiCo(btc)(dma)_2] \cdot 2DMA$, была получена по данным монокристаллического рентгеноструктурного анализа. Общий доступный для растворителя объем по данным анализа программой PLATON составляет 41,9%. Термогравиметрические данные показывают постепенное снижение веса на 54% при нагревании до 250°C, что соответствует удалению всех координированных и гостевых молекул растворителя с последующим разложением каркаса.

Соединение $[LiZn(btc)(dma)_2] \cdot DMA$ (**10**) кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4_12_12$. Как и в случае **9** катионы Li и Zn разупорядочены по двум позициям с 50% заселенностью позиций. Каждый катион Li/Zn связан с атомом O координированной молекулы DMA и тремя O-донорами трех карбоксилатных групп, тем самым образуя искаженную тетраэдрическую координационную сферу (Li/Zn–O: 1,897(3) – 1,989(2) Å). Соединения **9** и **10** изоретикулярны, однако, положение координированной гостевой молекулы влияет на то, какими элементами симметрии описывается элементарная ячейка, и, как следствие, пространственная группа. В структуре **10** объем доступный для растворителя составляет 42,1%. В отличие от синтеза соединения **9**, синтез **10** плохо воспроизводим. Это связано с тем, что основным и практически всегда единственным продуктом реакции является соединение **12**. Нам не удалось найти оптимальные условия синтеза для **10**. Соединение **10** было получено только в виде нескольких монокристаллов, которые были проанализированы методом РСА.

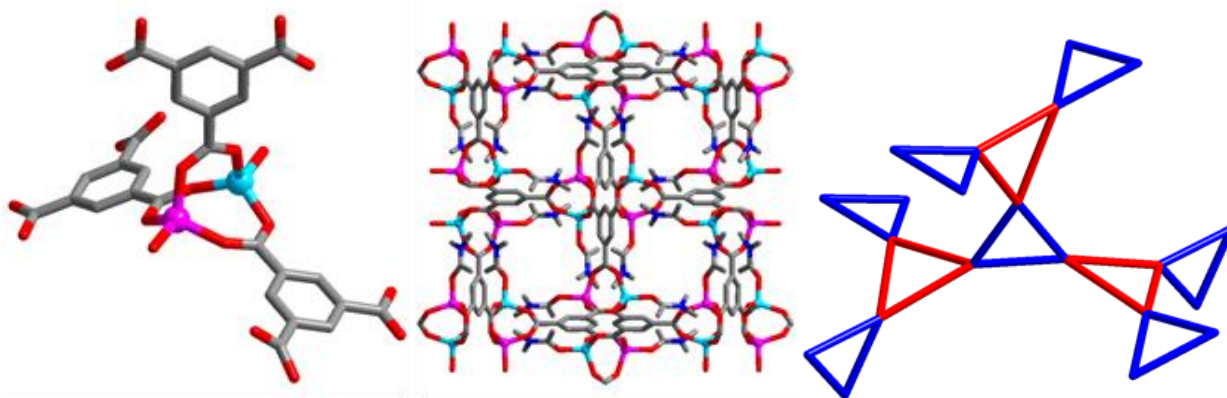


Рис. 48. Вторичный строительный блок в **9** (слева). Проекция структуры перпендикулярно каналам и связывание треугольных блоков в трехмерную топологию силиката стронция. Атомы кобальта показаны сиреневым цветом, лития – бирюзовым; красными треугольниками обозначены биядерные вторичные строительные блоки, синими – тримезат-анионы

Соединения $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2] \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dma})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**12**), $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{nmp})_2] \cdot 2\text{NMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**) синтезировали нагреванием комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с бензолтрикарбоновой кислотой в DMF, DMA или NMP. Несмотря на то, что трикарбоксилатный «китайский фонарик» ранее уже был известен в качестве строительного блока, более того есть примеры такого гетерометаллического блока в структуре на основе тримезиновой кислоты, полученные в нашей работе соединения являются уникальными. В известных примерах оба катиона металла имеют заряд $2+$ (Co^{II} , Cu^{II} , Mg^{II} , Zn^{II}), соответственно каркасы на основе тримезат-анионов и таких вторичных строительных блоков имеют положительный заряд, а поры заняты противоионами. В нашем случае благодаря использованию катионов с разным зарядом полученный каркас является нейтральным и все внутренне пространство пор доступно для растворителя (рис. 49). Нам не удалось вырастить достаточно большие монокристаллы для проведения РСА анализа, однако по данным РФА соединения изоструктурны уже известному цинковому каркасу, с катионным каркасом и его гетерометаллическим аналогам, [88, 104, 112, 114, 115], согласно ААС установлено соотношение $\text{Li}:\text{Zn}$ 1:1. Также выход продукта, намного превышающий 50%, косвенно подтверждает, что катионы Li и Zn представлены в структуре. Несмотря на общую изоструктурность полученной серии соединений с ранее известными тримезатами, в нашем случае каркасы получаются электронейтральными. Различие соединений **11-13** заключается в координированных гостевых молекулах и проявляется в увеличении параметров ячейки при увеличении гостевой молекулы от DMF до NMP. Это хорошо видно по смещению пиков на порошковых дифрактограммах (рис. 31). В общем случае структура имеет ту же хиральную сетку Si в топологии SrSi_2 , однако в структуре есть сеть пересекающихся каналов, в отличие от предыдущего случая **10**, где каналы были

изолированы. Окончательный состав был уточнен на основе элементного и термогравиметрического анализов. Таким образом, **11** теряет 44% массы при удалении всех молекул растворителя при нагревании до 400°C (43,9% расчётных), потеря массы для **12** составляет 43,2% (45% расчётных) и для **13** потеря составляет 60,4% (60,8% расчётных).

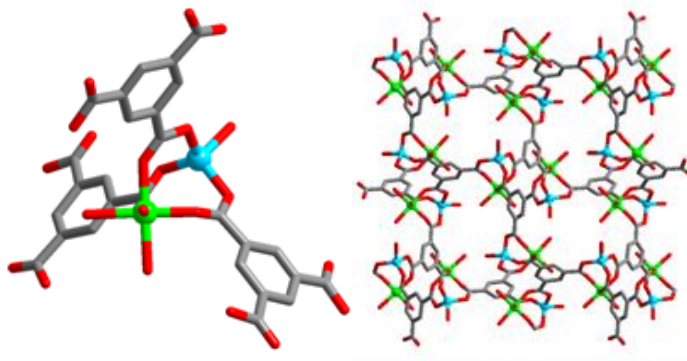


Рис. 49. Структура узла в соединениях **11–13** (слева) и проекция структуры перпендикулярно каналам (справа).

Соединения $[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (**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**) были синтезированы путем нагревания комплексов $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ или $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с бензолтрибензойной кислотой (H_3btb) в DMF/ CH_3CN или DMA/ CH_3CN . Важно отметить, что тетраядерный комплекс является необходимым компонентом реакции, так как использование эквимольной смеси солей Li (I) и Co / Zn (II) вместо гетерометаллического комплекса приводит к образованию только аморфного осадка. Соединение **15** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $I2/a$. В структуре катионы Li и Co разупорядочены с 50% заселенностью. Каждый катион Li/Co связан с атомом O молекулы DMA и тремя O-донорами трех карбоксилатных групп, тем самым формируя искаженную тетраэдрическую координационную сферу (Li/Co–O: 1.900(2) – 2.016(3) Å). Здесь треугольные трикарбоксилатные «китайские фонарики» соединены друг с другом треугольными бензолтрибензоатными линкерами, так что оба треугольника лежат в одной плоскости, образуя двумерные слои с сотовой топологией (рис. 50).

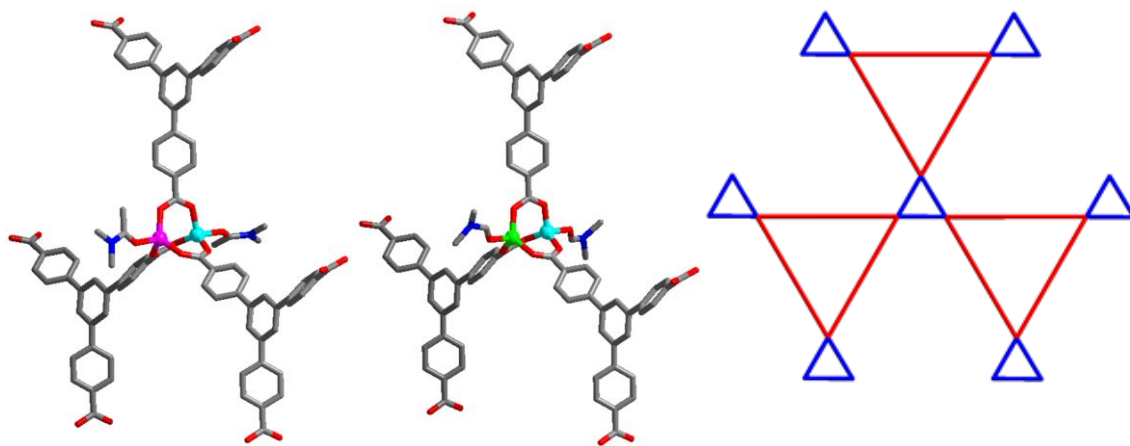


Рис. 50. Структура вторичного строительного блока в **15** и **16**. Топологическое представление связывания треугольных блоков

Четыре таких независимых слоя упакованы по типу ABCD (рис. 51). В проекции кристаллической структуры, перпендикулярной оси *c*, есть каналы диаметром около 6 Å, которые заняты сильно разупорядоченными молекулами растворителя. Процедура PLATON / SQUEEZE позволила рассчитать вклад в дифракцию из области растворителя. Окончательная формула **15**, $[\text{LiCo}(\text{btb})(\text{dma})_2] \cdot \text{DMA}$, была получена в результате процедуры SQUEEZE (188e на элементарную ячейку, 25,8% объем доступный для растворителя), что хорошо согласуется с элементным анализом. Термогравиметрические данные показывают устойчивое снижение массы на 39% при нагревании до 400°C, что соответствует удалению всех молекул растворителя с последующим разложением каркаса.

Соединение **16** изоструктурно **15**. Здесь в биметаллической трикарбоксилатном «китайском фонарике» катионы Li и Zn вместо Li/Co координируются молекулами растворителя, разупорядоченными по нескольким положениям. Катионы Li/Zn имеют тетраэдрическое окружение (Li/Zn–O: 1,898(3) – 2,016(3) Å). Из-за изоретикулярной структуры система каналов почти идентична **15** (рис. 51). Окончательная формула **16**, $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, была получена из результатов SQUEEZE (168e на элементарную ячейку), что хорошо согласуется с элементным анализом. Термогравиметрические данные показывают постепенное снижение массы на 41% при нагревании до 400°C, что соответствует удалению как гостевых, так и скоординированных молекул растворителя с последующим разложением каркаса. Соединения **14**, **15**, **16** и **17** являются изоструктурными, согласно данным РФА (рис. 32, 33).

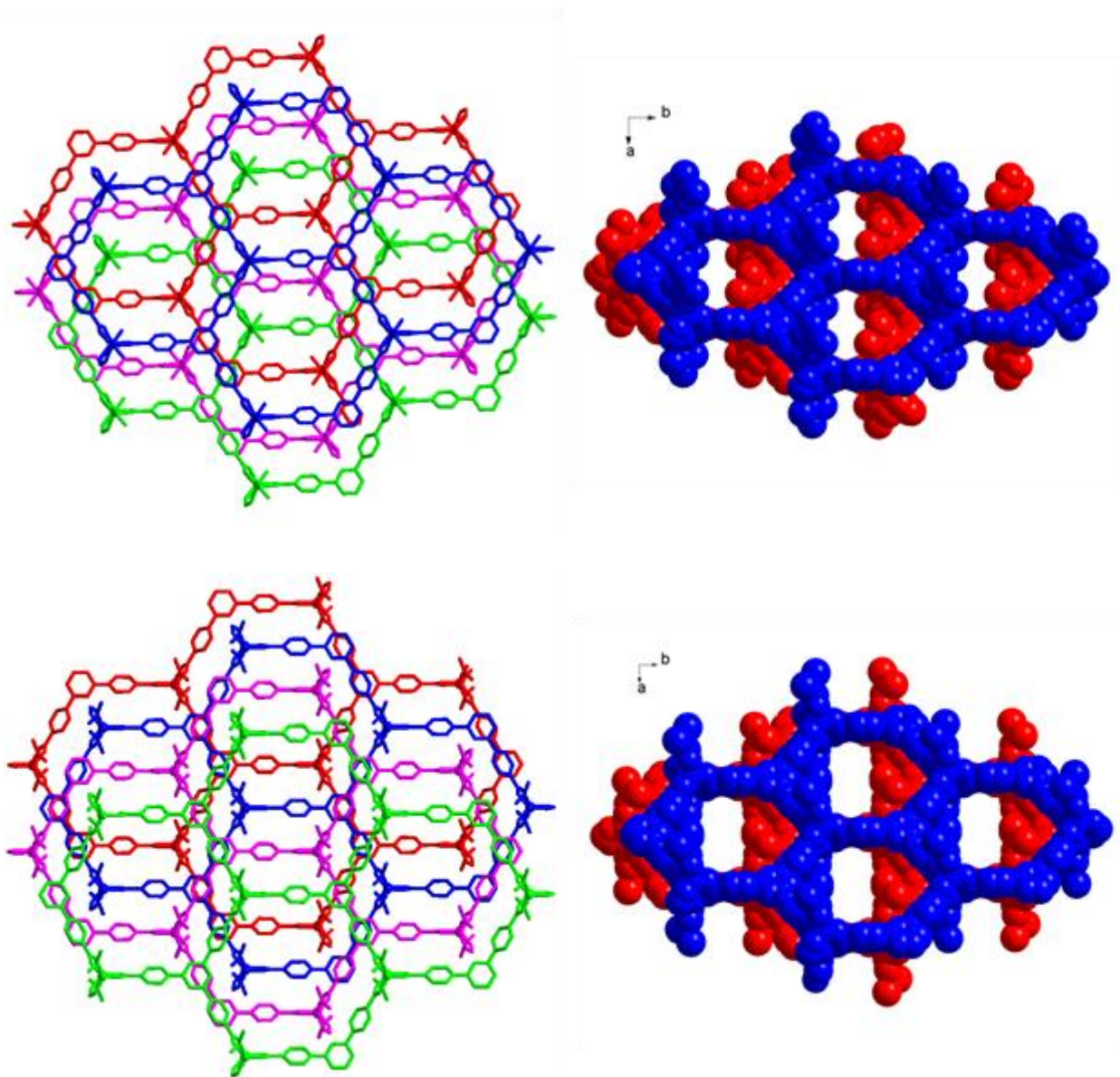


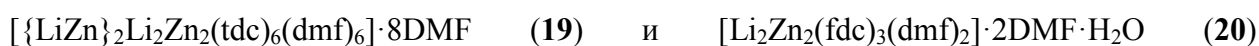
Рис. 51. Упаковка слоев в **15** и **16** (слева), проекция структур **15** и **16** в ван-дер-Ваальсовой модели перпендикулярно каналам (справа)

3.2.3. 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 на основе линейных дикарбоксилатных линкеров в реакции с тетраядерным комплексом, можно сделать вывод, что при такой комбинации 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 **hcb**. Поэтому для получения каркасных структур можно использовать дополнительный линкер, который будет координирован в аксиальном положении, как в

случае соединения **8**. В то же время использование нелинейных, например трикарбоксилатных линкеров, в некоторых случаях позволяет получать трехмерные структуры 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.

Наибольший интерес для данной работы представляют собой соединения, одновременно являющиеся пористыми и обладающие функционализированной внутренней поверхностью, что ведет к возникновению специфических сорбционных свойств. Так, наличие определенных сорбционных центров, расположенных на внутренней поверхности каркаса позволит селективно сорбировать не только субстраты, соответствующие размеру полостей координационного полимера, но и адсорбаты, которые наиболее эффективно взаимодействуют с центрами на стенках каркаса. Такими центрами взаимодействия могут быть легко поляризуемые гетероатомы, например S, P, N, O, а так же специфические функциональные группы, например, нитро- или амино-, входящие в состав мостиковых лигандов. Эти функциональные группы способствуют образованию межмолекулярных взаимодействий типа диполь – диполь или диполь – наведенный диполь между лигандом и молекулой адсорбированного газа, что в итоге положительно сказывается как на селективности адсорбции, так и на суммарной сорбционной емкости материала.



синтезировали нагреванием комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с одной из гетероциклических кислот (**18**, **19** – тиофендикарбоновой, **20** – фурандикарбоновой) в DMF. Одной из важных особенностей синтеза является предварительное нагревание исходных растворов комплекса и тиофендикарбоновой кислоты для получения **18**. Поскольку каркас является анионным в его структуре есть противоионы диметиламмония, которые образуются в реакционной смеси вследствие разложения диметилформамида. Предварительное нагревание растворов исходных реагентов в течение 24 часов при 100°C позволяет создать определенную концентрацию диметиламмония благоприятствующую образованию кристаллов **18**. Простое введение солей диметиламмония без предварительного нагревания растворов не привело к образованию **18**. Интересно, что в большинстве случаев при варьировании концентраций исходных реагентов, растворителей и температуры образуется соединение **19**, в структуре которого нет диметиламмония, и каркас нейтрален. Как и ожидалось, все три координационных полимера имеют трехмерную структуру, более того в случае **19** впервые удалось получить строительный блок с полным сохранением исходного четырехъядерного фрагмента $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$, однако в

структуре все равно присутствует второй тип строительных блоков – биядерный $\{LiZn\}$. В структуре **20** присутствует уже только один тип строительных блоков – исходный тетрадерный шестикарбоксилатный фрагмент $\{Li_2Zn_2\}$. Исходный тетрадерный комплекс является необходимым компонентом реакции, при использовании солей лития и цинка не удалось выделить кристаллических продуктов.

МОКП **18** кристаллизуется в ромбической пространственной группе *R₃cm*. Катионы Li и Zn имеют разное координационное окружение, так каждый катион Li связан с атомом кислорода координированной сольватной молекулы DMF и тремя O-донорами трех карбоксилатных групп, что приводит к искаженной тетраэдрической координации (Li–O: 1,911(4) – 1,920(4) Å). Каждый катион Zn связан с четырьмя атомами кислорода карбоксильной группы тиофендикарбоксилатов, три из которых образуют биядерный фрагмент с катионом Li, в то время как четвертый является мостиковым, связывая два биядерных блока друг с другом (Zn–O: 1,9404(16) – 1,9631(15) Å). Таким образом, вторичный строительный блок представляет собой тетраэдрический четырехсвязный узел, такие узлы связываются в трехмерную пористую структуру с алмазной топологией (рис. 52). Обычно структуры с алмазной топологией подвержены взаимопрорастанию из-за значительного объема пустого пространства, в нашем случае так же наблюдается двойное взаимопрорастание, причем, вторая сетка располагается таким образом, что образуются два типа каналов – большего диаметра, которые заняты координированными и гостевыми молекулами растворителя, и меньшего диаметра. На два катиона биядерного вторичного строительного блока приходится два аниона тиофендикарбоновой кислоты, соответственно каркас несет отрицательный заряд. В каналах меньшего диаметра методом PCA найдены катионы диметиламмония, которые удерживаются на своих позициях за счет водородных связей (рис. 52). Рассчитанный доступный для растворителя объем составляет 49,2%. Окончательная формула **18**, $(H_2NMe_2)[LiZn(tdc)_2(dmf)] \cdot 2DMF$, была получена по данным элементного и термогравиметрического анализа. Процедура SQUEEZE дает 801 e⁻ на элементарную ячейку или около 2 молекул DMF на формульную единицу, что сопоставимо с гостевым составом, уточненным с помощью элементного и термогравиметрического анализов. На графике термического разложения можно видеть устойчивое снижение веса на 33% при нагревании до 200°C, соответствующее удалению всех гостевых и координированных молекул растворителя, после чего происходит разложение структуры.

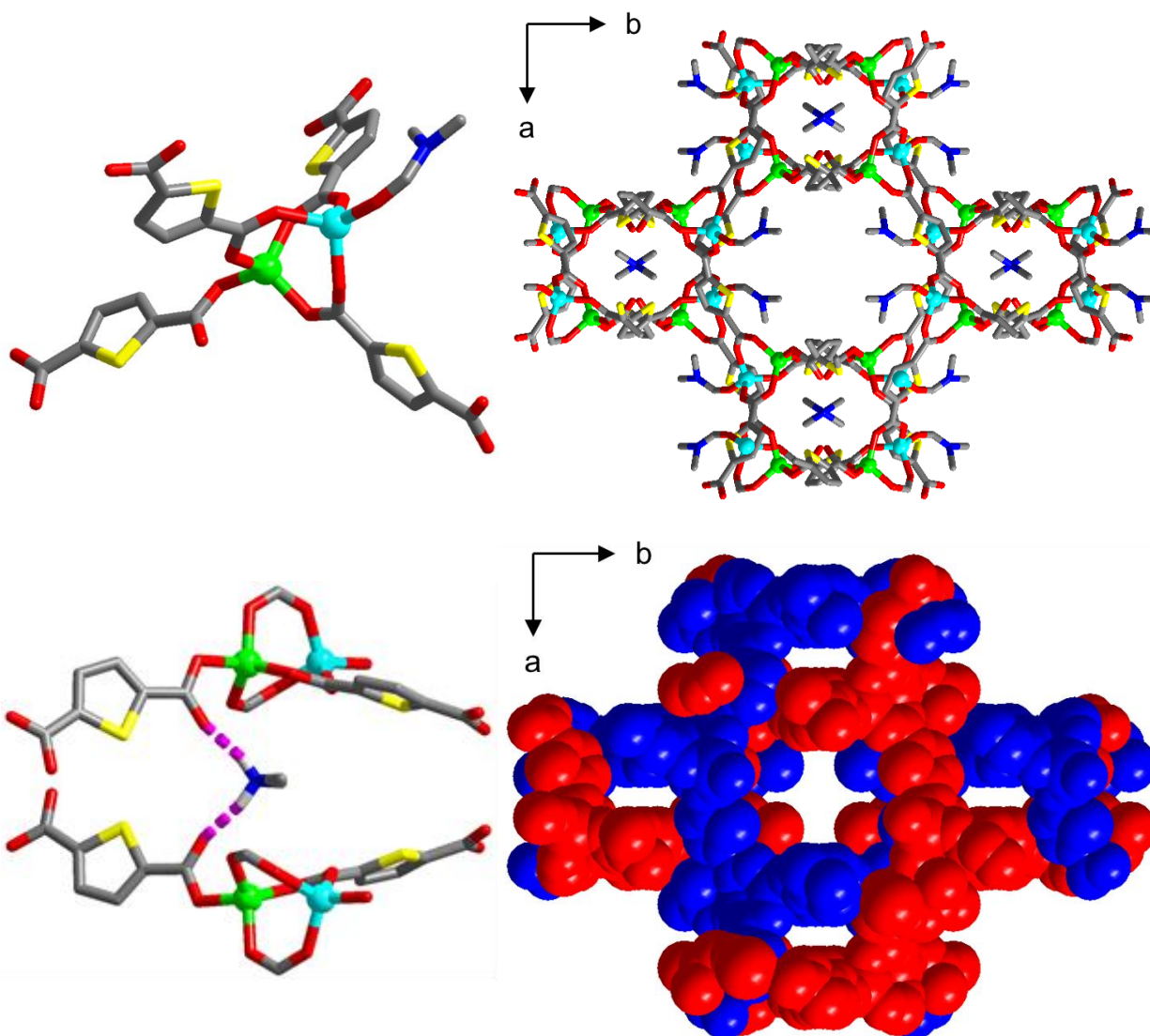


Рис. 52. Вторичный строительный блок и проекция структуры на плоскость ab (сверху). Расположение катиона диметиламмония и проекция структуры в ван-дер-Ваальсовых шарах, где цветом показаны независимые взаимопроросшие сетки

Соединение **19** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$. Интересной особенностью структурой является наличие сразу двух типов вторичных строительных блоков, что не так часто встречается в структурах МОКП. Здесь присутствует как исходный тетраядерный шестикарбоксилатный фрагмент $\{Li_2Zn_2\}$, так и биядерный трикарбоксилатный вторичный строительный блок $\{LiZn\}$. В случае трикарбоксилатного узла катионы Li и Zn разупорядочены по двум позициям с заселенностью по 50%. Каждый катион Li/Zn связан с атомом кислорода координированной сольватной молекулы DMF и тремя O-донорами трех карбоксилатных групп, что приводит к искаженной тетраэдрической координации. В тетрадерном вторичном строительном блоке сохраняется исходная геометрия гетерометаллического фрагмента, катионы Zn координированы молекулами DMF. Каждый вторичный строительный блок первого типа связан с тремя соседними вторичными блоками второго типа, а каждый блок второго типа с шестью блоками первого

типа соответственно, образуя сложную трехмерную топологию, в которой присутствуют каналы двух типа (рис. 53). В каналы меньшего диаметра направлены координированные молекулы растворителя, каналы большего диаметра заняты разупорядоченными гостевыми молекулами растворителя. Рассчитанный доступный для растворителя объем составил 43,8 %. Окончательная формула **19**, $[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{tdc})_6(\text{dmf})_6] \cdot 8\text{DMF}$, была получена по данным элементного и термогравиметрического анализа. Процедура SQUEEZE дает 806 е- на элементарную ячейку или 8 молекул DMF на формульную единицу, что сопоставимо с гостевым составом, уточненным с помощью элементного и термогравиметрического анализов. На графике термического разложения можно увидеть устойчивое снижение веса на 42% при нагревании до 200°C, соответствующее удалению всех гостевых и координированных молекул растворителя, после чего происходит разложение структуры.

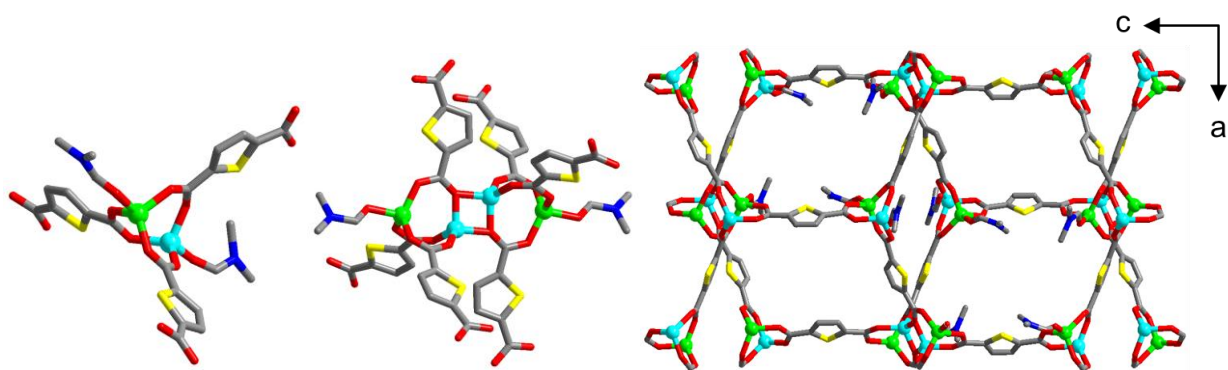


Рис. 53. Вторичные строительные блоки и проекция структуры на плоскость *ac*

Соединение $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{fdc})_3(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**20**) кристаллизуется в ромбической пространственной группе $Pna2_1$. Эта структура является первым из ряда примеров, где полностью сохраняется исходный тетраядерный гексакарбоксилатный фрагмент $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$ в качестве вторичного строительного блока. Катионы Li и Zn имеют искаженное тетраэдрическое окружение как в исходном комплексе, однако в случае Zn в аксиальном положении находится атом кислорода координированной молекулы DMF. Если сравнить этот блок с тетраядерным блоком в предыдущей структуре, то можно отметить, что два тиофен-дикарбоксилата в **19** направлены в обратную сторону по сравнению с двумя фуран-дикарбоксилатами в **20**, чем, по всей видимости, и обусловлено некоторое различие в построении каркасов **19** и **20**. Структура **20** представляет собой трехмерный каркас на основе шестисвязных вторичных строительных блоков, в проекции на плоскость *cb* видны каналы двух типов. Каналы первого типа заняты координированными молекулами растворителя, каналы второго типа заняты разупорядоченными гостевыми молекулами, как и в случае соединения **19** (рис. 54). Рассчитанный доступный для растворителя объем составил 38,2 %. Окончательная формула **20**, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{fdc})_3(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, была получена по

данным элементного и термогравиметрического анализа. Процедура SQUEEZE дает 101 или 2 молекулы DMF и молекулу воды на формульную единицу, что сопоставимо с гостевым составом, уточненным с помощью элементного и термогравиметрического анализа. На графике термического разложения можно увидеть устойчивое снижение веса на 34% при нагревании до 200°C, соответствующее удалению всех гостевых и координированных молекул растворителя, после чего происходит разложение структуры.

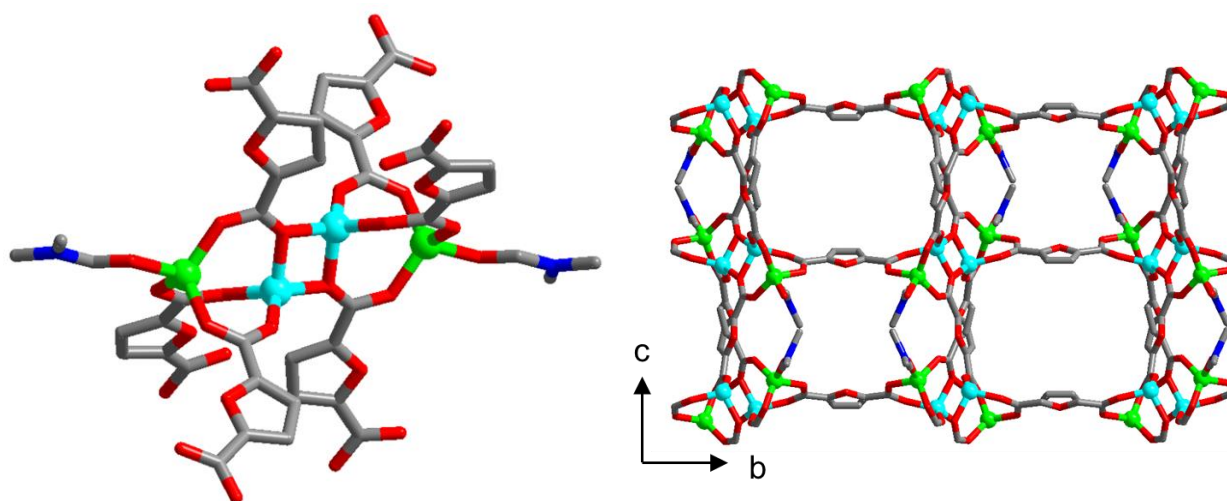


Рис. 54. Вторичные строительные блоки и проекция структуры на плоскость *cb*

Таким образом, предложенная идея использования нелинейных дикарбоксилатных линкеров действительно позволяет получать трехмерные координационные полимеры, более того в двух случаях удалось получить каркасные структуры, в которых сохраняется исходный четырехъядерный вторичный строительный блок. Тем не менее, данный подход все же не позволяет во всех случаях сохранять структуру исходного гетерометаллического фрагмента $\{Li_2Zn_2\}$. Для решения этой проблемы можно использовать не только замещение карбоксилатного линкера, но и пиридина в структуре, что должно способствовать более жесткому связыванию блока в трехмерную сетку.

3.2.4. Синтез и строение координационных полимеров на основе $\{Li_2Zn_2\}$ тетраядерного фрагмента

Согласно экспериментальным данным, полученным в ходе синтеза предыдущих соединений, можно сделать вывод о том, что сохранение тетраядерной 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 легкодоступные и стерически

жесткие dabco и bvu, которые широко распространены в химии пористых металл-органических координационных полимеров.

Соединение **21** $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 9\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получено в реакции комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ с бифенилдикарбоновой кислотой и гетероциклическим лигандом dabco в DMF в сольвоотермальных условиях. Удивительно, но порядок добавления реагентов оказывает решающее влияние на состав продуктов реакции. Сначала к полиядерному комплексу должен быть добавлен раствор dabco и только после это следует добавление бифенилдикарбоновой кислоты. Обратный порядок добавления компонентов приводит к образованию неизвестных аморфных продуктов. Аналогично синтезу других гетерометаллических координационных полимеров **2–20**, соединение **21** нельзя получить исходя из эквимольной смеси солей Li (I) и Zn (II).

Соединение **21** кристаллизуется в тригональной пространственной группе $P3_221$. Вторичный строительный блок содержит исходный тетраядерный гексакарбоксилатный фрагмент $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CR})_6\}$ (рис. 55).

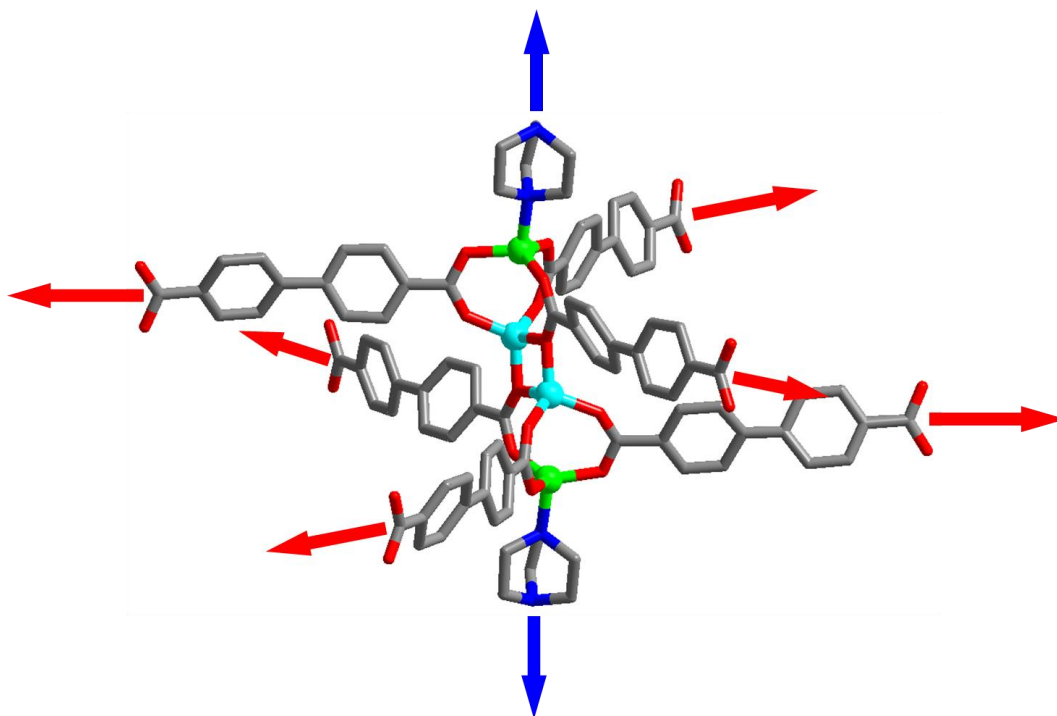


Рис. 55. Направления роста структуры в **21** за счет шести дикарбоксилатных линкеров и 2 мостиковых лигандов dabco. Цинк показан зеленым, литий – бирюзовым

Фрагмент Li_2Zn_2 имеет плоскую структуру (расстояния $\text{Zn} \dots \text{Li}$, 3.116(5) Å; $\text{Li} \dots \text{Li}$ 2.637(10) Å; угол Zn-Li-Li 123,7(3) °). Каждый катион Zn (II) связан с атомом азота лиганда dabco и тремя атомами кислорода трех карбоксилатных групп, таким образом, цинк имеет

искаженную тетраэдрическую координационную сферу (Zn–N: 2.060(2), Zn–O: 1.910(2) – 1,921(2) Å). Координационная сфера ионов Li (I) также является тетраэдрической (Li–O: 1,872(7) – 1,934 (6) Å). Три карбоксилатных мостика связывают катионы Zn (II) и Li (I), с образованием трикарбоксилатного «китайского фонарика», аналогичного приведенным ранее примерам (соединения **6-8**, **10-13**, **16-18**), которые затем соединяются вместе посредством дополнительного взаимодействия между катионами Li (I) и атомом O одной карбоксилатной группы. Общая связность каждого тетраэдерного узла $\{Li_2Zn_2(O_2CR)_6\}$ равна восьми, причем шесть карбоксилатных анионов направлены перпендикулярно оси Zn–Zn комплекса и две связи Zn–N, направлены вдоль этой оси. Органические линкеры $bpdc^{2-}$ и $dabco$, собирают четырехъядерные узлы в 8-связную сеть с кубической (bcu) топологией. Металл-органическая каркасная структура **21** является потенциально высокопористой с большими каналами диаметром около 9Å, соединяющимися окнами размером $6 \times 7\text{Å}$ (рис. 56).

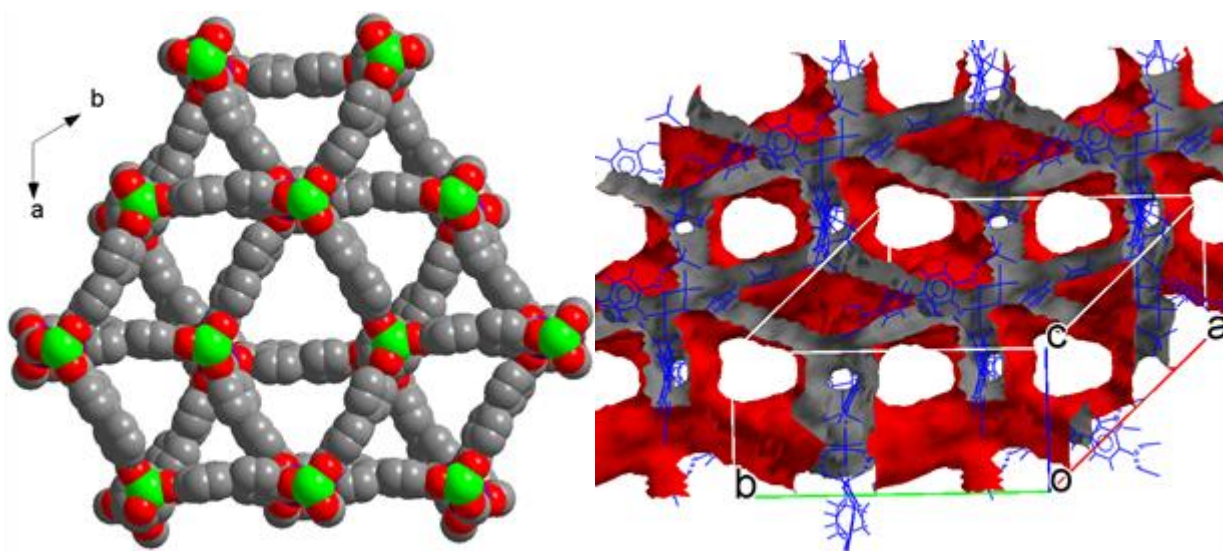


Рис. 56. Проекция структуры **21** в ван-дер-Ваальсовой модели перпендикулярно каналам. Атомы водорода не показаны (слева). Соединяющие каналы окна и рассчитанная внутренняя поверхность пор (справа)

Было установлено, что рассчитанный в программе PLATON доступный для растворителя объем в **21** составляет 65%. Каналы заняты сильно разупорядоченными молекулами растворителя, которые невозможно смоделировать как набор дискретных атомов. Мы использовали процедуру PLATON / SQUEEZE для расчета вклада в дифракцию от растворителя и, таким образом, получили структурные данные для каркаса без гостевых молекул. Окончательная формула $[Li_2Zn_2(bpdc)_3(dabco)] \cdot 9DMF \cdot 4H_2O$ была

получена по данным элементного и термogrавиметрического анализа. Процедура SQUEEZE дает 914 e- на элементарную ячейку, что соответствует 8 молекулам DMF в исследованном монокристалле на формульную единицу, что сопоставимо с гостевым составом уточненным с помощью элементного и термogrавиметрического анализов. На графике термического разложение можно увидеть устойчивое снижение веса на 44% при нагревании до 200°C, соответствующее удалению всех гостевых молекул, после чего происходит разложение структуры. К сожалению, попытки активации **21** либо нагреванием в вакууме, либо с предварительной заменой DMF на низкокипящие растворители приводит к аморфизации кристаллического материала. Для образца, полученного активацией после замены гостевых молекул на молекулы ацетона, были измерены изотермы сорбции N₂ и CO₂ (S_{ВЕТ} около 120 м²·г⁻¹). Полученная площадь внутренней поверхности на порядок меньше теоретически возможной, что подтверждает нестабильность координационного соединения в отсутствие гостевых молекул. Тем не менее, по данным РФА мы видим сохранения некоторых основных пиков на порошкограмме для частично активированного образца, что свидетельствует о сохранение связности узлов. Это предположение подтверждается, поскольку при выдерживании активированного образца в DMF происходит полное восстановление исходной дифракционной картины (рис 57).

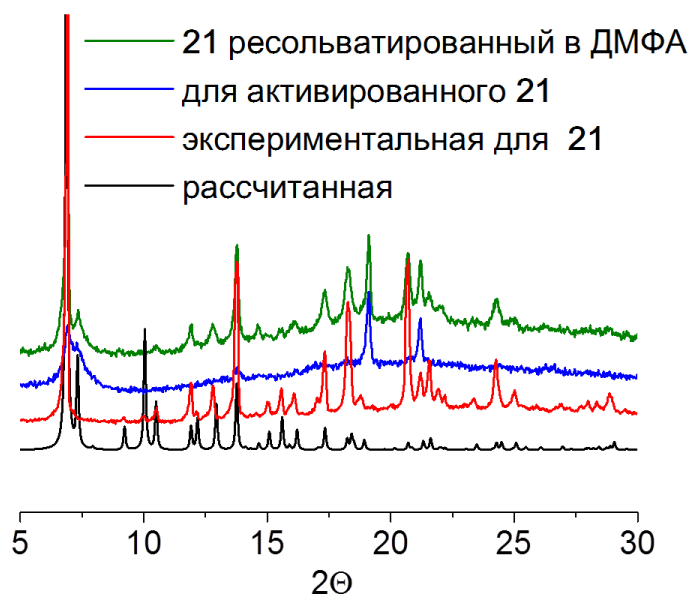


Рис. 57. Рентгеновская дифракция на порошке для свеже синтезированного соединения **21**, активированного и восстановившего свою структуру после обработки DMF

Синтезы координационных полимеров [Li₂Zn₂(bdc)₃(bpy)]·3DMF·CH₃CN·H₂O (**22**), [Li₂Zn₂(Br-bdc)₃(bpy)]·2DMF·CH₃CN·H₂O (**23**), [Li₂Zn₂(NO₂-bdc)₃(bpy)]·2DMF·H₂O (**24**),

$[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**25**) проводились в сольвотермальных условиях, аналогичных синтезу **21**. Так же как и в случае синтеза **21**, порядок добавления реагентов оказывает заметное влияние на продукты реакции. Сначала к раствору полиядерного комплекса должен быть добавлен раствор bpy с последующим добавлением терефталевой кислоты. Обратный порядок добавления реагентов приводит к образованию неизвестных аморфных продуктов. Также важно отметить, что предварительно синтезированный тетраядерный комплекс является необходимым компонентом реакции, поскольку использование смеси ионов Li (I) и Zn (II) приводит к образованию только аморфного осадка или к кристаллизации известных монокристаллов терефталатов цинка различного состава.

По данным РСА структуры соединений **22–25** основаны на восьмисвязном тетраядерном гетерометаллическом узле $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{OOCR})_6\text{L}_2]$, соединенном как терефталатами, так и 4,4'-бипиридином. Соединения **22–25** являются изоструктурными и кристаллизуются в моноклинной группе *C2/c*. Катионы Li (I) и Zn (II) имеют тетраэдрическое координационное окружение, причем Li (I) связан с 4 атомами кислорода четырех R-bdc²⁻ (R = H, Br, NO₂ и NH₂) -лигандов. Длины связей Li-O лежат в диапазоне 1,888(5) – 2,007(5), 1,884(8) – 2,024(8), 1,880(7) – 2,012(7) Å и 1,875(5) – 2,048(5) Å для соединений **22**, **23**, **24** и **25**, соответственно. Катионы Zn (II) координируются тремя атомами кислорода трех разных R-bdc²⁻ лигандов и одного атома азота молекулы 4,4'-bpy. Расстояние связи Zn-O находится в диапазоне 1,900(2) – 1,961(2), 1,904(3) – 1,944(3), 1,909(3) – 1,942(3) Å и 1,910(2) – 1,945(2) Å для **22**, **23**, **24** и **25**, соответственно; Zn-N-связь 2,034(2), 2,026(3), 2,026(3) и 2,041(2) Å для **22**, **23**, **24** и **25**, соответственно. Узлы $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{OOCR})_6\text{N}_2]$ расположены на 2-кратной оси вращения и имеются два кристаллографически независимых R-bdc²⁻-лиганда. Каждый узел $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{OOCR})_6\text{N}_2]$ соединен с восемью другими с помощью шести терефталатов и двух линейных линкеров bpy, образующих открытую трехмерную металл-органическую структуру со сложной топологией (рис. 58).

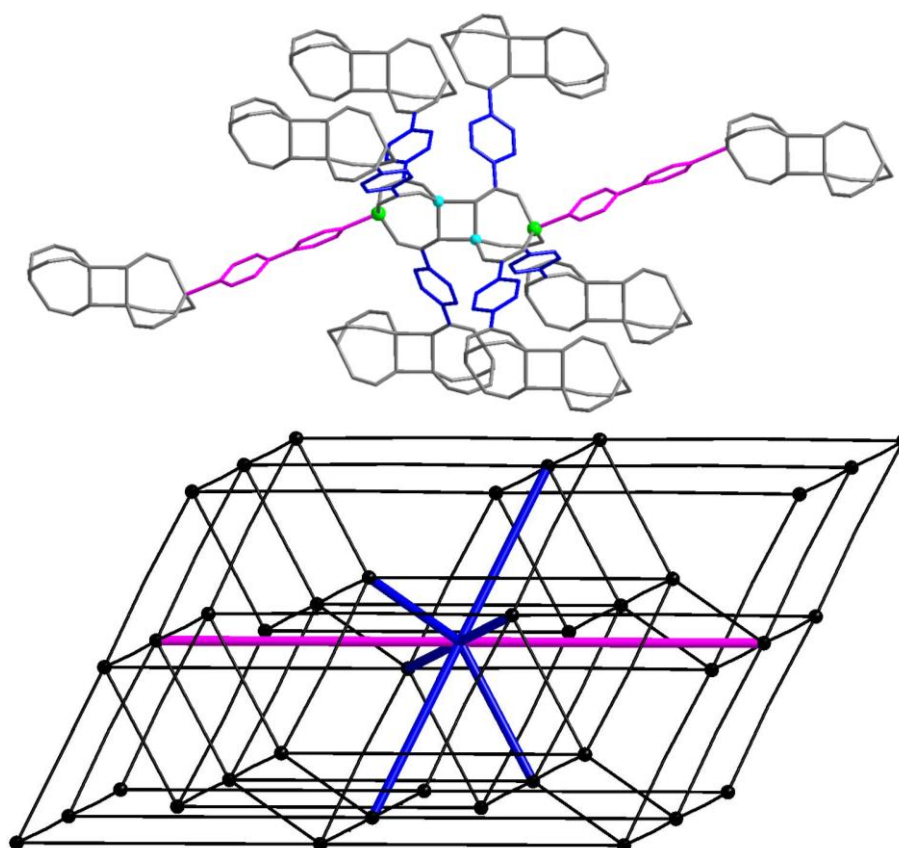


Рис. 58. Соединение $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{RCOO})_6(\text{bpy})]$ комплекса в качестве 8-связного узла в **22**. Терфталатные и бипиридиновые линкеры показаны синим и малиновым цветами, цинк – зеленым, литий – бирюзовым; топологическое представление каркаса в **21**. Каждый черный шарик представляет собой $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{RCOO})_6(\text{bpy})]$ узел (снизу)

Интересно, что в структурах **22–25** можно идентифицированы каналы разного диаметра, идущие вдоль направления $[101]$ (рис. 59). Для соединения **22** самый широкий диаметр составляет 7 \AA , и каналы соединены более широкими $5 \times 7 \text{ \AA}$ и более узкими $3 \times 4 \text{ \AA}$ окошками.

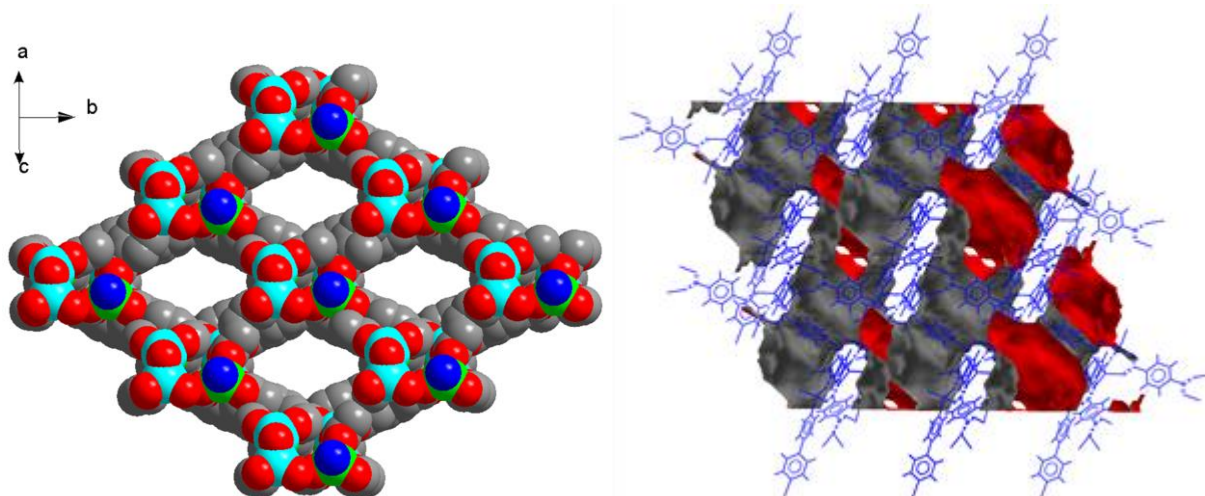


Рис. 59. Проекция структуры **22** в ван-дер-Ваальсовой модели перпендикулярно каналам (слева). Рассчитанная внутренняя поверхность пор (красным; справа)

Функциональные группы терефталатных линкеров в **23**, **24**, **25** направлены во внутреннее пространство каналов, уменьшая, таким образом, диаметр этих окон или даже блокируя некоторые из боковых проходов в случае самой объемной группы $R = \text{NO}_2$. Для $R = \text{Br}$ и NH_2 диаметр окон изменяется от 2×4 до 4×4 Å и от 2×3 до 5×6 Å, соответственно. Предполагая наличие полностью открытых каналов, доступный для растворителей объем, полученный из анализа PLATON / SOLV, составляет 45%, 40%, 37% и 42% для структур **22**, **23**, **24**, **25**, соответственно. Эти пустоты занимают сильно разупорядоченные молекулы растворителя, которые по данным PCA невозможно смоделировать как набор дискретных атомов. Состав был установлен с помощью термогравиметрического и элементного анализов. Данные ТГА показывают устойчивое снижение массы при нагревании до 200°C из-за непрерывной потери слабосвязанных молекул гостевого растворителя. Наблюдаемые потери массы составили 25,5% для **22**, 16,5% для **23**, 16,1% для **24** и 18,0% для **25**. Следует отметить, что наблюдаемые потери массы образцов во время ТГ анализа и, следовательно, количества молекул-растворителей, присутствующих в порах, согласуются с рассчитанным свободным объемом пористых координационных полимеров, а также с электронной плотностью в каналах, полученных процедурой SQUEEZE. Структурная целостность и фазовая чистота кристаллических соединений были подтверждены с помощью рентгеновской дифракции на порошках.

Таким образом, было показано, что гетерометаллические пивалатные комплексы могут служить источниками предсинтезированных вторичных строительных блоков для получения МОКП на их основе. Было получено три типа гетерометаллических узлов $\{\text{ML}_n\}$, $\{\text{LiM}\}$ и $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$. В случае исходного тетраядерного комплекса важную роль играет выбор линкеров для замещения; так при использовании жестких дитопных линейных карбоксилатов можно получать слоистые координационные полимера на основе биядерного $\{\text{LiM}\}$ фрагмента. Использование тритопных линкеров дает большее разнообразие 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 $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$. Использование двух типов линкеров – дитопных карбоксилатов и дитопных мостиковых азотсодержащих линкеров для замещения пивалат-анионов и пиридина, соответственно, позволяет сохранить структуру исходного четырехъядерного фрагмента $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2\}$, при этом связность узлов оказывается максимальной – 8, что потенциально важно для создания более жестких каркасов, способных сохранять структуру после активации.

Одним из ключевых преимуществ показанного подхода к синтезу является невозможность получения описанных гетерометаллических координационных полимеров из смеси солей $M(II)/Ln(III)$ или $M(II)/Li(I)$ и соответствующих органических реагентов.

3.3. Изучение люминесцентных свойств полученных координационных полимеров

Умение распознавать структурные различия в похожих молекулах является важной и сложной задачей, которая представляет большой интерес для биотехнологии, наук об окружающей среде, разделения газов и для создания молекулярных сенсоров. Такие хемосенсоры должны обнаруживать взрывоопасные, вредные или загрязняющие вещества в соответствии со своими специфическими свойствами поверхности и преобразовывать явление распознавания в детектируемый сигнал. Флуоресцентные датчики на основе МОКП обладают многими преимуществами, такими как низкие пределы обнаружения, простой способ детекции, низкая стоимость и хорошая надежность. В литературе описаны примеры, когда небольшие ароматические молекулы, такие как нитробензол, можно детектировать благодаря механизму тушения люминесценции [8]. С другой стороны, разгорание люминесценции при включении интересующего аналита является более привлекательным, однако в настоящее время есть не так много соответствующих примеров [116-118]. Использование новых и эффективных сенсорных материалов на основе МОКП для обнаружения аналитов различной природы по-прежнему является важной задачей в химии координационных полимеров.

В диссертации 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 [17], поэтому соответствующие комплексы металлов демонстрируют преимущественно лиганд-центрированное люминесцентное поведение. Выбор таких комплексов в качестве модельной системы для изучения люминесцентных свойств МОКП на основе предсинтезированных гетерометаллических комплексов позволяет более точно предсказывать функциональные свойства таких пористых координационных полимеров, а также их соединений включения.

Одним из недостатков люминесценции солей лантанидов является слабое поглощения света из-за запрещенных $f-f$ -переходов, что делает прямое возбуждение термов катионов металлов очень неэффективным, если не используется мощное лазерное излучение. Эту проблему можно преодолеть путем использования линкеров, которые могут участвовать в процессах переноса энергии, известных как «сенсбилизация люминесценции» или «эффект антенны» [119-121]: свет поглощается органическими лигандами, энер-

гия переносится на ионы лантанидов, а затем люминесценция генерируется ионами лантанидов. Одним из основных путей переноса энергии является лиганд-центрированное поглощение, за которым следуют переходы $S_1 \rightarrow T_1$, $T_1 \rightarrow Ln^{3+}$ и эмиссия на катионе металла. Другим возможным путем является прямая передача энергии из возбужденного синглетного состояния S_1 на энергетические уровни иона лантанида, как в случае Eu^{3+} и Tb^{3+} [122]. Из-за переноса энергии органических лигандов на ион лантанида флуоресценция и фосфоресценция лигандов не наблюдается. Если такой перенос энергии не очень эффективен, наблюдаются как остаточная флуоресценция лиганда, так и люминесценция лантанид-иона.

3.3.1. Люминесценция $[ZnEu(dma)_2]_2(bdc)_5 \cdot 4DMA$

Для исследования люминесцентных свойств **4**, были записаны твердотельные спектры флуоресценции при комнатной температуре (рис. 60). Поскольку в структуре соединения присутствуют два типа катионов металлов, имеющих в своем координационном окружении атомы кислорода карбоксильных групп терефталатного линкера, можно было ожидать в спектре люминесценции два типа полос. Первая обусловлена внутрелигандной 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 внутрелигандной люминесценции терефталатного линкера [123-125], второй набор полос в красной области спектра соответствует люминесценции лантанид-иона Eu^{3+} : 580 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 590 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 615 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 650 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$), и 695 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Квантовый выход составил 7% для обоих типов люминесценции.

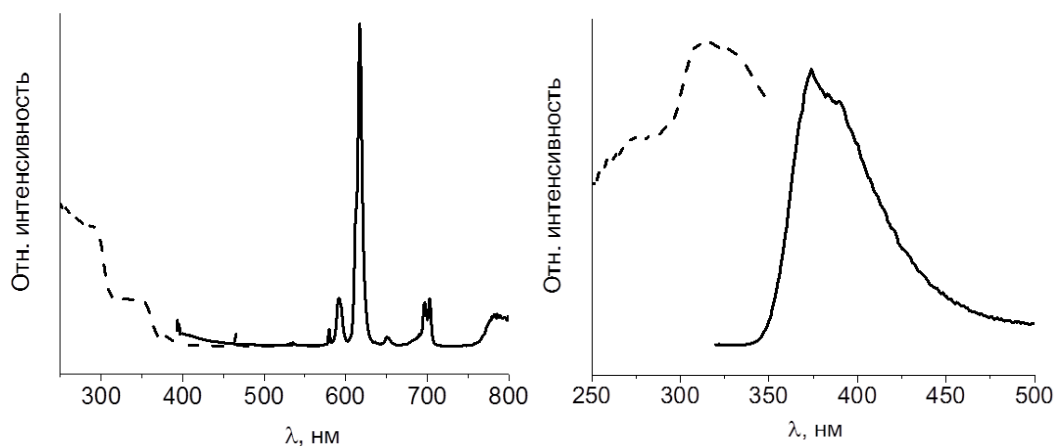


Рис. 60. Спектры возбуждения (пунктиром) и испускания образца соединения **4** в разных областях спектра

3.3.2. Люминесценция соединений на основе трикарбоксилатных лигандов

Было изучено люминесцентное поведение МОКП $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2] \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**), $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**), содержащих остатки тримезиновой и бензолтрибензойной кислот. Было показано, что включение различных нитроароматических молекул в такие пористые структуры приводит к интересному изменению люминесцентных свойств. Выбор самих гостевых молекул обусловлен желанием изучить возможность детекции потенциально взрывоопасных соединений, поэтому нитробензол (NB), 2-нитро-*m*-ксилол (NX) и 2,6-диметилнитробензол (DMNB) являются подходящими модельными молекулами. Гостевой обмен проводили выдерживанием навески свеже синтезированного образца (DMF) в соответствующем госте в течение 48 часов. Соединение **11**, относительно стабильно только в нитробензоле (NB), согласно данным рентгеновской дифракции на порошке (рис. 61). При включении 2-нитро-*m*-ксилола и 2,6-диметилнитробензола кристалличность образцов заметно уменьшается. Анализ данных РФА соединений включения на основе каркаса **16**, с каждым из трех ароматических гостей, показывает сохранение кристаллической структуры соединений (рис. 61).

Спектры люминесценции **11** имеют максимум при длине волны $\lambda_{\text{Em}} = 370$ нм ($\lambda_{\text{Ex}} = 300$ нм, рис. 62). Это значение λ_{Em} лиганд-центрированной люминесценции близко к значениям λ_{Em} для других бензолтрикарбоксилатных МОКП [126-130]. При включении нитробензола происходит тушение люминесценции благодаря механизму переноса заряда с возбужденных btc^{3-} лигандов на электронно-дефицитную ароматическую систему нитробензола, как описано в других литературных примерах [131-133]. Аналогичное тушение люминесценции происходит и в случае включения 2-нитро-*m*-ксилола и 2,6-диметилнитробензола, однако эти эксперименты представляют меньший интерес, поскольку кристалличность образцов после включения гостевых молекул нитросоединений существенно падает.

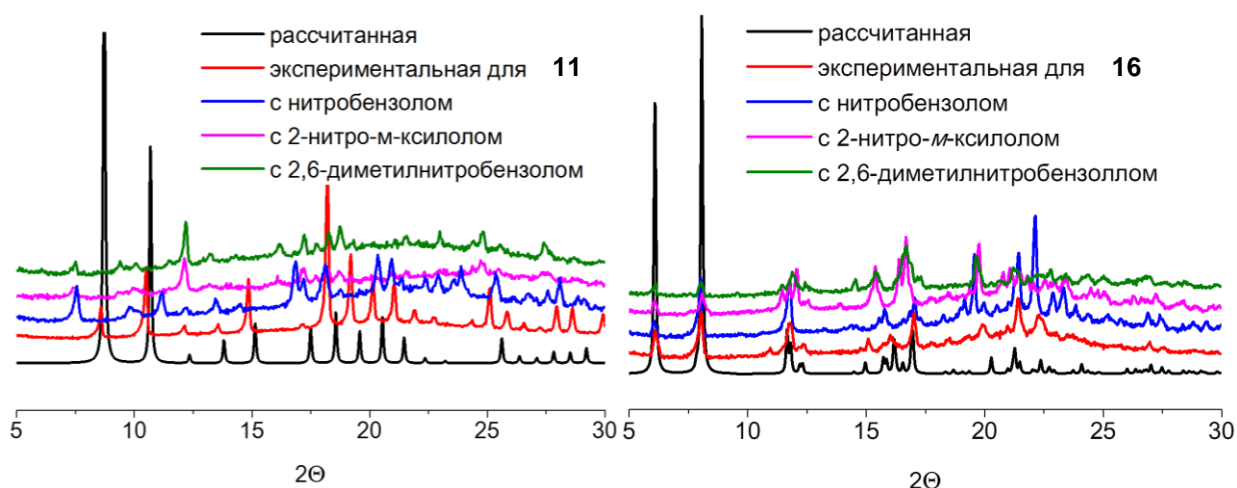


Рис. 61. Сравнение порошковых дифрактограмм соединений включения с рассчитанной для изоструктурного каркаса

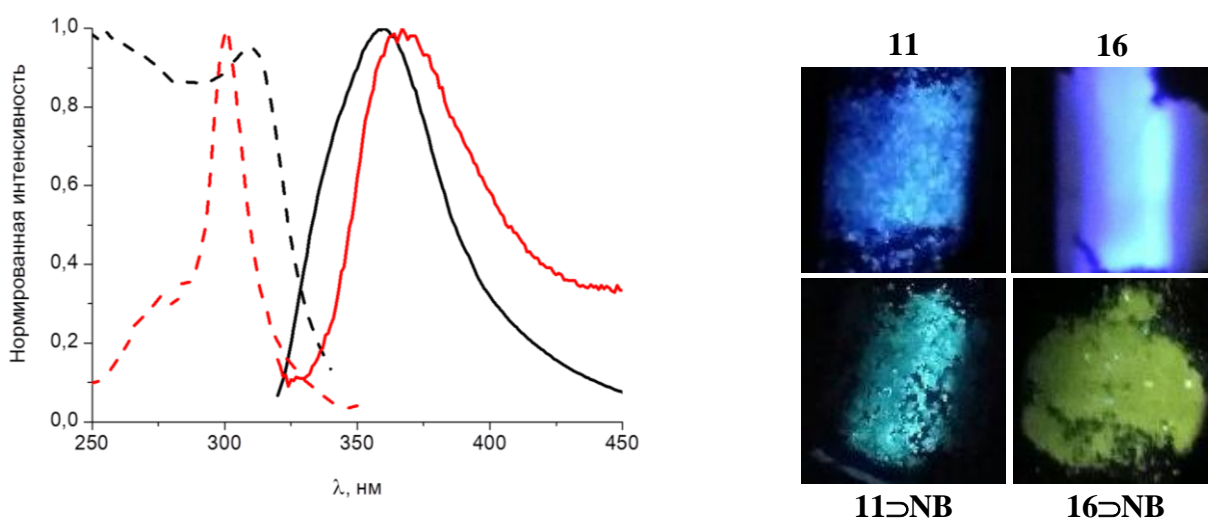


Рис. 62. Спектры возбуждения (пунктиром) и испускания образцов соединений **10** (красным) и **16** (черным). Фотографии люминесценции образцов

В спектрах люминесценции свеже синтезированного **16** максимум испускания наблюдается при $\lambda_{Em} = 350$ нм ($\lambda_{Ex} = 300$ нм, рис. 62). Как и в предыдущем случае механизм люминесценции обусловлен внутрiligандным $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходом в ароматическом линкере и хорошо согласуется с известными примерами [134]. 2D-соединение **16** имеет высокоинтенсивный пик люминесценции с высоким квантовым выходом около 30%. Такое интересное поведение должно быть связано с плотной упаковкой двумерной структуры, повышенной жесткостью, небольшим объемом пор и возможностью дополнительной стабилизации за счет слабых взаимодействий ароматических систем карбоксилатных линкеров друг с другом в структуре. Полное тушение люминесценции при включении нитроароматических молекул нитробензола (NB), 2-нитро-м-ксилола (NX) и 2,6-диметилнитробензола (DMNB) (рис. 63) происходит

из-за переноса заряда на электронно-дефицитную ароматическую систему в результате электроноакцепторного эффекта нитрогруппы.

В целом показанное люминесцентное поведение, зависящее от природы гостевых молекул, представляет потенциальный интерес для создания детекторов на взрывчатые вещества. Важной особенностью обнаруженного тушения люминесценции является то, что кроме существенного падения интенсивности люминесценции (тушения), происходит сдвиг этой малоинтенсивной полосы эмиссии в красную область спектра при включении гостевых молекул. Такой сдвиг возможен в том случае, если молекулы аналита хорошо упорядочены в структуре хозяина и образуют контакты с ароматической системой линкера (стэкинг). Здесь образуются так называемые эксимеры, что меняет энергию перехода между возбужденным и невозбужденным состоянием в люминесцирующей молекуле, соответственно меняется длина волны эмиссии. Такой эффект дает дополнительное изменение сигнала, что так же немаловажно для селективной детекции.

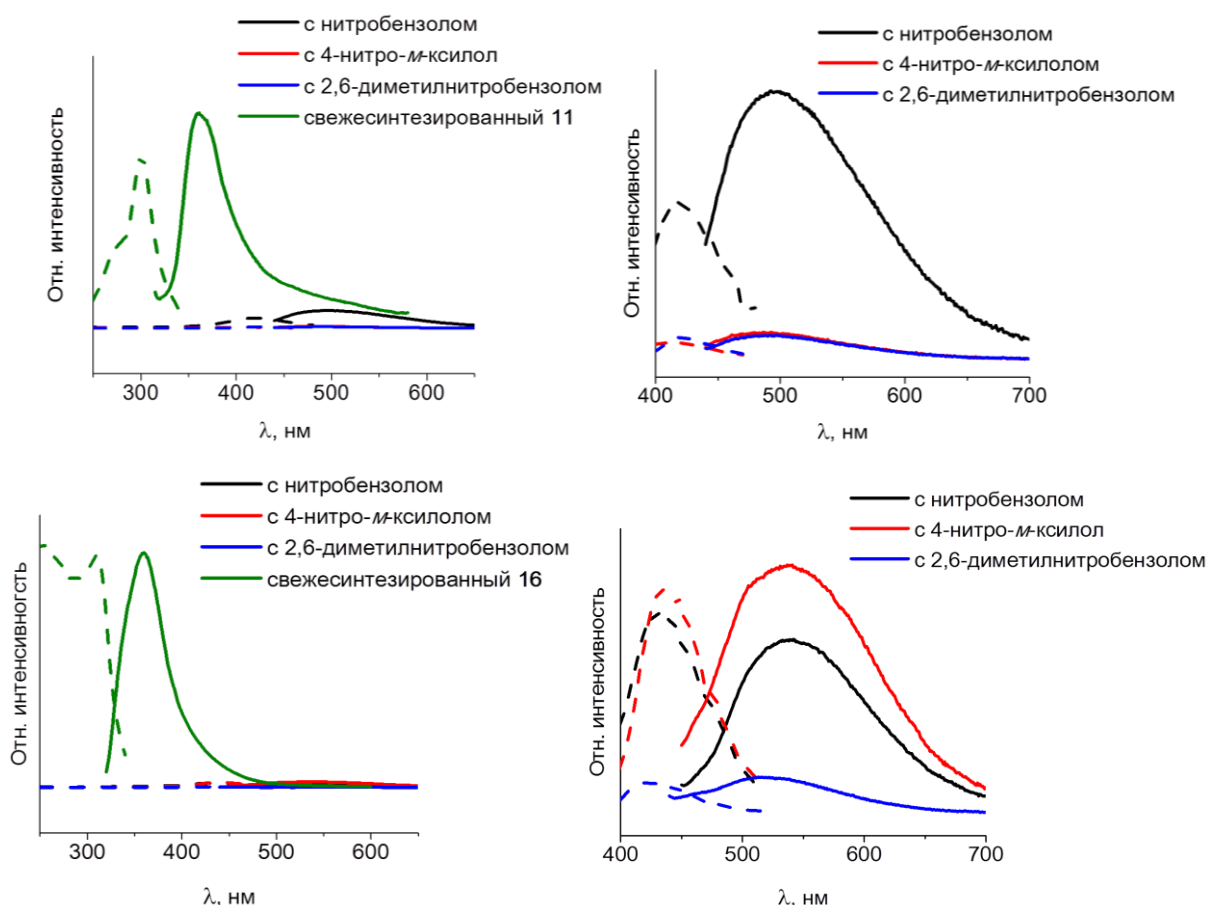


Рис. 63. Спектры возбуждения (*пунктиром*) и испускания образцов соединений **11** и **16**, их соединений включения. Спектры люминесценции образцов с нитроароматикой (*справа*) показаны в увеличенном масштабе

3.3.3. Люминесценция соединений на основе бифенилдикарбоксилатов

Соединения $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{dma})_4]\cdot 3\text{DMA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\{\text{LiZn}\}_2(\text{bpdc})_3(\text{nmp})_4]\cdot 4\text{NMP}$ (**7**) и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})]\cdot 9\text{DMF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**21**) показывают лиганд-центрированную люминесценцию. Включение различных гостевых молекул в такие пористые структуры приводит к интересному изменению люминесцентных свойств. Соединения **6** и **7** сохраняют структуру при выдерживании в нитробензоле (NB), согласно данным рентгеновской дифракции на порошке. Небольшое смещение пиков в $7\rightarrow\text{NB}$ в область более высоких углов указывает на изменение параметров элементарной ячейки, по-видимому, из-за замещения гостевых молекул NMP на ароматический нитробензол (рис. 64).

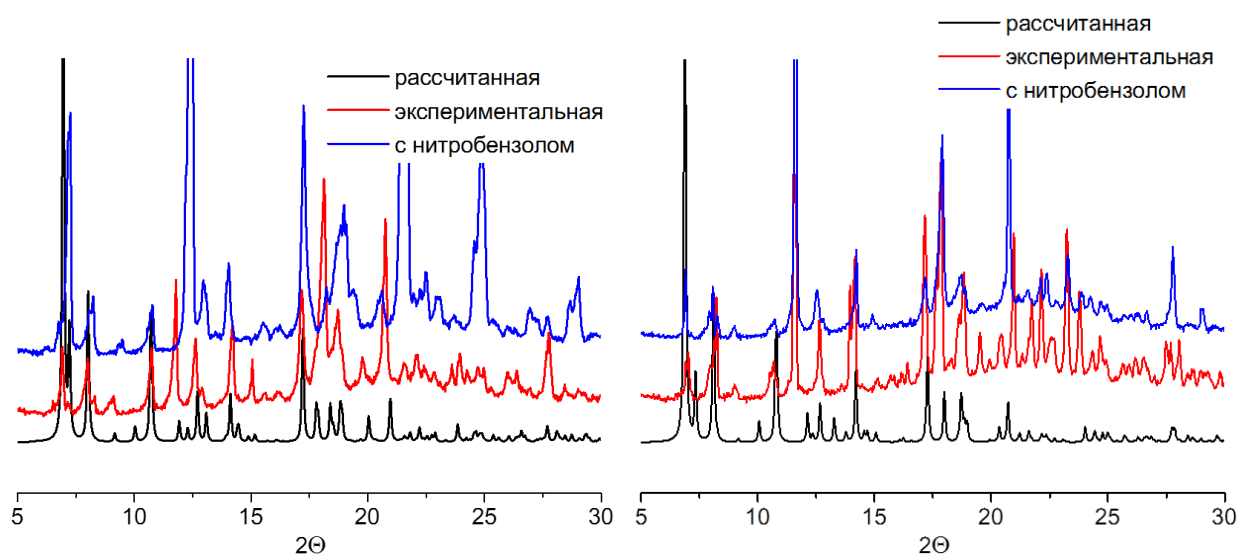


Рис. 64. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной, рассчитанной и с гостевым нитробензолом для соединения **6** (слева) и **7** (справа)

Соединение **21** с высокопористой открытой каркасной структурой демонстрирует не только люминесцентный отклик, который зависит от природы гостевых молекул, но и высокие сорбционные емкости по нитробензолу (50 мас.%), бензиловому спирту (59 мас.%), анизолу (47 мас.%), ацетофенону (55 мас.%), рассчитанные по данным элементного анализа. Такое поведение может оказаться важным при разработке материалов для удаления вредных ароматических веществ. Такие высокие значения сорбционной емкости предполагают такие возможные области применения как удаление ароматических веществ, поскольку эффективность такого процесса напрямую зависит от максимальных значения массовой доли включенного гостя. Данные РФА показывают стабильность структуры при включении гостевых молекул (рис. 65).

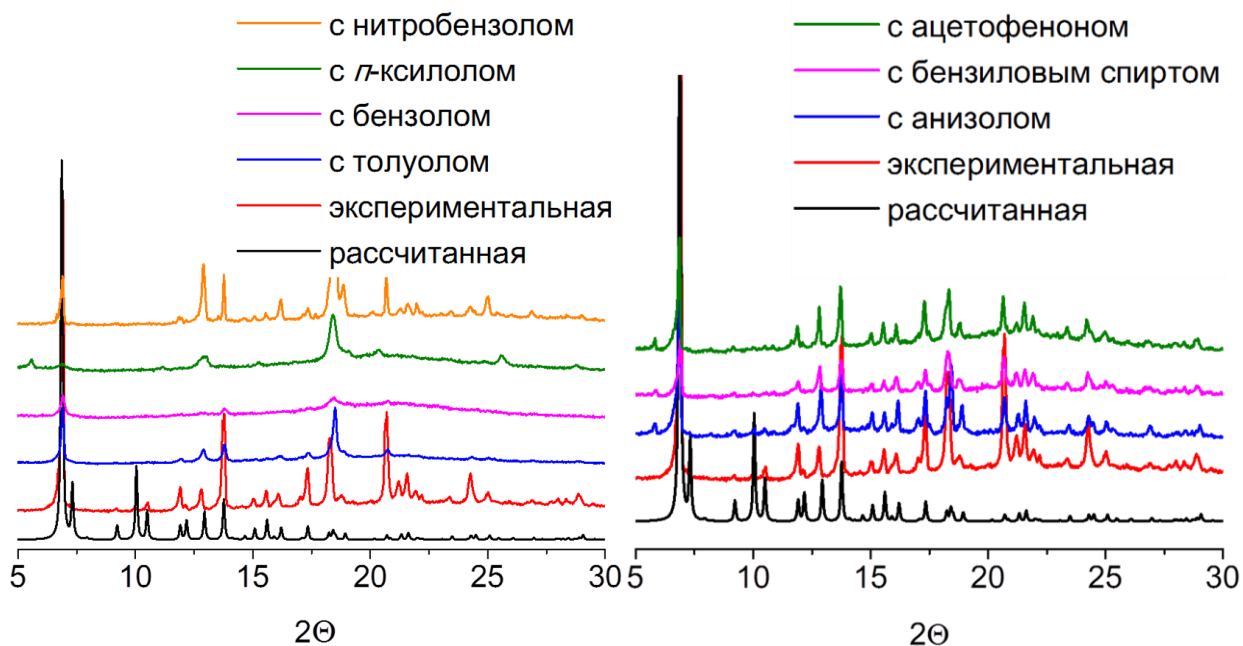


Рис. 65. Сравнение порошковых дифрактограмм экспериментальной, соединений включения с рассчитанной для **21**

Спектры люминесценции как **6DMA**, так и **7NMP** очень похожи и имеют максимум эмиссии $\lambda_{Em} = 370$ нм ($\lambda_{Ex} = 345$ нм, рис. 66). Это значение хорошо согласуется с известными МОКП на основе бифенилдикарбоксилата [123, 135, 136]. Эмиссия обусловлена внутрелигандным $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходом в ароматическом линкере. Включение нитробензола практически полностью тушит люминесценцию как **6NB**, так и **7NB**, что так же согласуется с литературными данными для координационных полимеров на основе $bpdc^{2-}$.

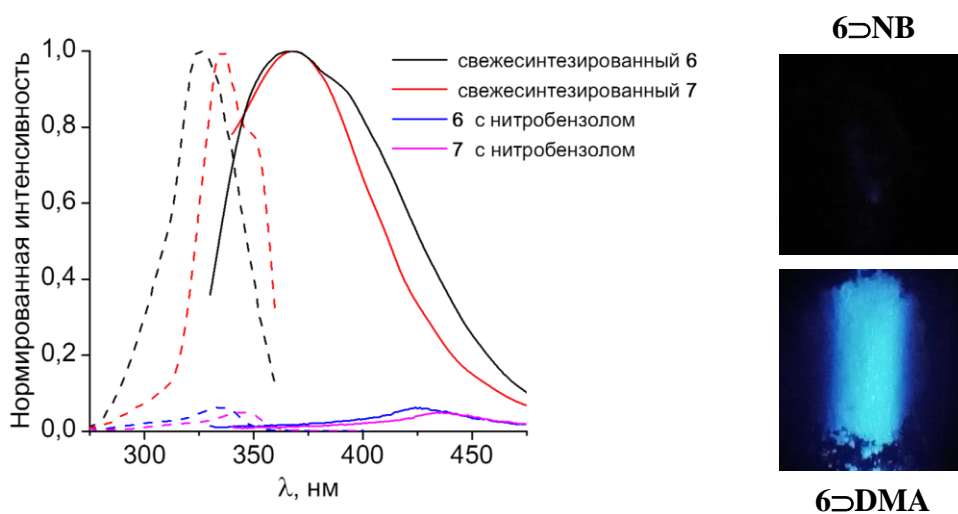


Рис. 66. Спектры возбуждения (пунктиром) и испускания образцов соединений **6** и **7**, их соединений включения

Люминесцентные свойства пористого каркаса **21** показали сильную зависимость, как интенсивности, так и положения максимума спектров испускания от природы гостевых молекул. При включении бензола, толуола, *n*-ксилола происходит существенное уширение пиков на порошковой дифрактограмме, что может свидетельствовать о некоторой деградации кристаллической структуры (рис. 65). Положение полосы люминесценции соответствует положению полосы люминесценции активированного каркаса, в котором так же происходит потеря кристалличности. Тем не менее, при включении нитробензола соединение остается кристаллическим и происходит полное тушение люминесценции (рис. 67).

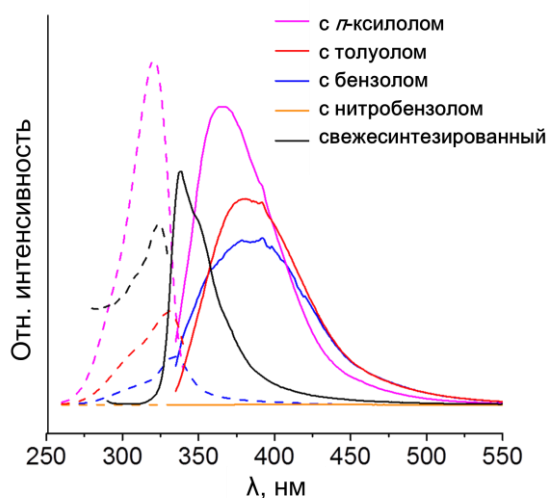


Рис. 67. Спектры возбуждения (*пунктиром*) и испускания образцов **21**, соединений включения

Активированный каркас **21** демонстрирует максимум эмиссии $\lambda_{Em} = 395$ нм, тогда как свежесинтезированный **21**DMF характеризуется пиком $\lambda_{Em} = 340$ нм. Для **21**BA, **21**AP и **21**anisole положение полосы испускания заметно изменяется и составляет $\lambda_{Em} = 365$ нм, $\lambda_{Em} = 400$ нм и $\lambda_{Em} = 400$ нм, соответственно. Интересно, что интенсивность люминесценции соединений включения в несколько раз выше, чем для активированного соединения, что показывает редкий пример разгорания люминесценции при включении гостевых молекул в пористые каркасы. Это увеличение интенсивности может быть объяснено усилением жесткости пористой структуры при насыщении молекулами-гостями, что препятствует колебательным движениям и, следовательно, уменьшает вероятность безизлучательных переходов. Измеренные квантовые выходы люминесценции составляют 6,4% для активированного **21**, 2,4% для **21**DMF, 2,0% для **21**AP, 14,5% для **21**BA и 37% для **21**anisole (рис. 68). Положение пика люминесценции аниона бифенилдикарбоксилата определяется электронной структурой этой биароматической системы, которая очень сильно зависит от делокализации π -электронов, которая, в свою очередь, зависит от тор-

сионного угла между фениленовыми кольцами. Хотя у нас нет прямых структурных доказательств, полученных методом РСА, активация каркаса, а также включение ароматических гостевых молекул могут влиять на торсионный угол в $\text{bpd}c^{2-}$ и соответственно на положение полосы люминесценции. 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 материала для детекции ароматических молекул и других сенсорных применений.

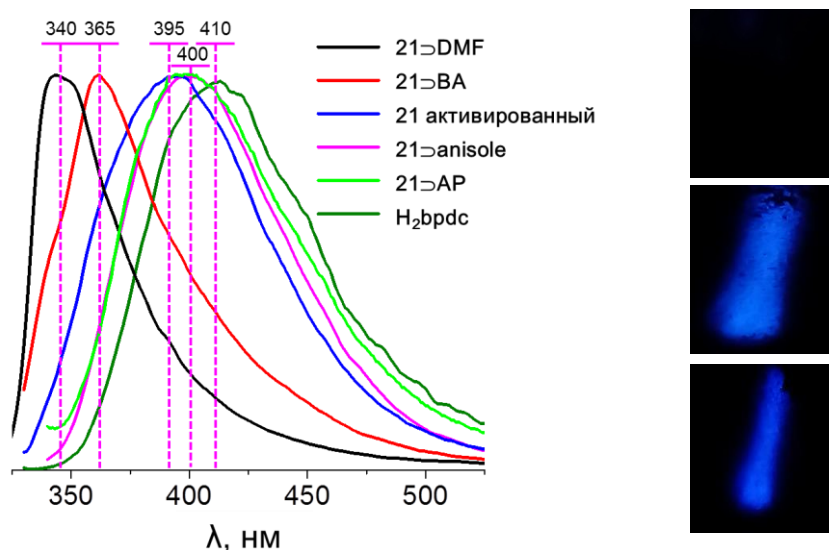


Рис. 68. Нормированные на максимум спектры испускания образцов соединения **21**, и его соединений включения. Фотографии люминесценции образцов с нитробензолом, свеже синтезированныго, с бензиловым спиртом (*сверху вниз*)

3.3.4. Люминесценция соединений на основе терефталатов

Комплекс **22** имеет наибольший доступный для растворителя объем 45% в ряду соединений **22-25** ($[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Br-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и поэтому был выбран для экспериментов по изучению люминесценции, зависящей от природы гостя. Молекулы растворителя в синтезированных кристаллах были замещены ароматическими молекулами с различными заместителями путем погружения кристаллов в бензол, толуол, анизол или нитробензол. Спектры возбуждения и излучения соединений показаны на рисунке 70. Спектр возбуждения **22** имеет две широкие полосы с максимумами при 320 и 380 нм, и на основании литературных данных наблюдаемые максимумы возбуждения могут быть отнесены к поглощению терефталатного (320 нм) [123-125] и бипиридилного фрагментов (380 нм) [137-139]. Спектры испускания регистрировались при двух разных длинах волн

возбуждения. В случае $\lambda_{\text{Ex}} = 380$ нм активированный образец показывает голубую эмиссию с широкой полосой при $\lambda_{\text{Em}} = 450$ нм. Образцы, с включенными гостевыми молекулами бензола, толуола и анизола, показывают аналогичные спектры фотолюминесценции с широким максимумом в той же области. Наблюдаемый пик при $\lambda = 450$ нм может быть отнесен к внутрелигандному $\pi^* \rightarrow \pi$ -переходу в бру-линкере. Заметное увеличение интенсивности люминесценции соединений включения с бензолом, толуолом и анизолом по сравнению с активированным МОКП **22** (рис. 70) может быть результатом более высокой механической стабильности (жесткости) каркаса при насыщении молекулами-гостями. Напротив, включение нитробензола приводит к полному тушению люминесценции, согласно механизму, обсуждавшемуся в предыдущих пунктах.

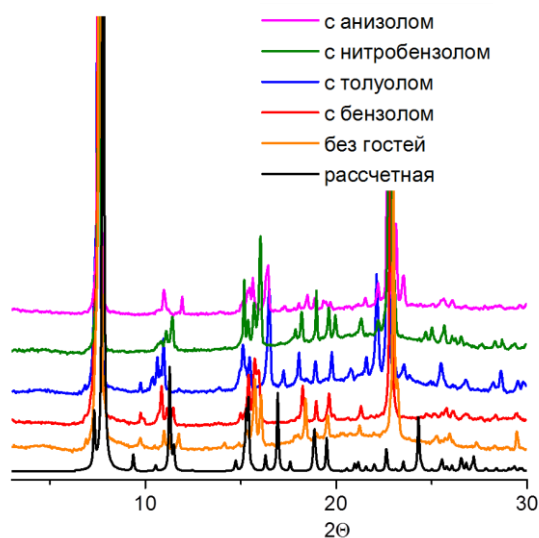


Рис. 69. Сравнение порошковых дифрактограмм соединений включения с рассчитанной для исходного пустого каркаса

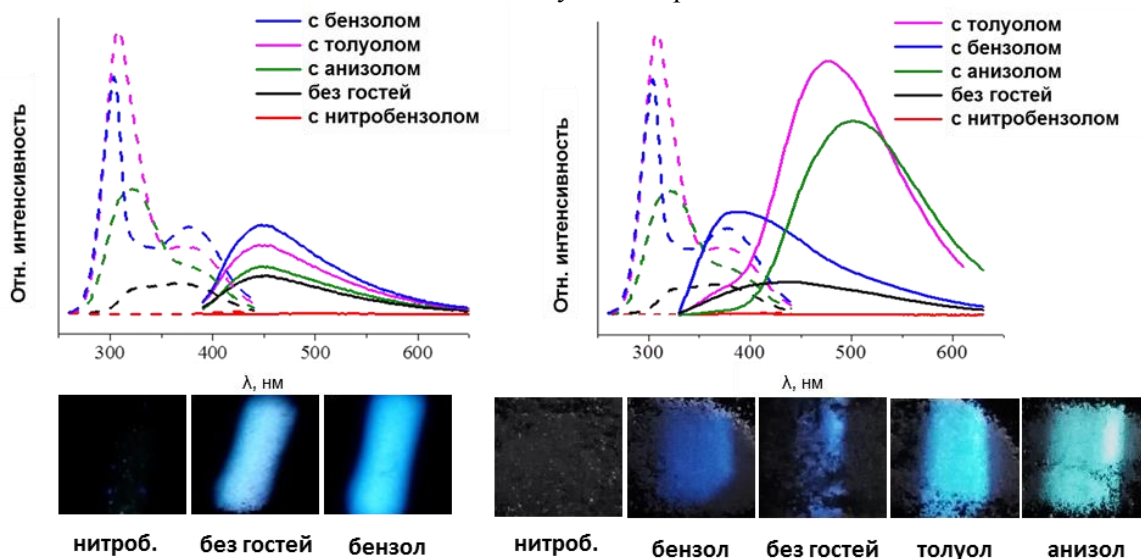


Рис. 70. Спектры возбуждения (пунктиром, $\lambda_{\text{Ex}} = 320$ справа, $\lambda_{\text{Ex}} = 380$ нм слева) и испускания образцов соединения **22**, его соединений включения. Фотографии люминесценции образцов

Интересно, что спектры люминесценции соединений, полученные при $\lambda_{\text{Ex}} = 320$ нм (поглощение анионов терефталата), имеют очень разные формы и положения максимумов, в зависимости от природы гостевых молекул (рис. 70). Люминесценция активированного образца **22** характеризуется широким пиком при $\lambda_{\text{Em}} = 430$ нм. Включение нитробензола, ожидаемо, гасит люминесценцию из-за переноса заряда с последующей безизлучательной диссипацией энергии. Включение других ароматических гостевых молекул, напротив, усиливает интенсивность люминесценции. Важно то, что длина волны максимума люминесценции смещается в зависимости от характера гостя: $\lambda = 380$ нм для бензола, 480 нм для толуола и 500 нм для анизола и коррелирует с донорными свойствами заместителей в ароматическом соединении. Такое существенное различие в люминесцентном поведении соединений включения в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{Ex}} = 320$ или 380 нм) можно объяснить структурными особенностями каркаса **22**. Согласно данным РСА, фрагменты 4,4'-bpy расположены таким образом, что невозможно взаимодействие между ароматической π -электронной системой bpy и молекулой гостя (рис. 71). Напротив, терефталатные группы развернуты своими π -электронами ароматических систем внутрь каналов, что дает возможность гостевым молекулам взаимодействовать с каркасом благодаря π - π или другим ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям. Следовательно, фотовозбуждение bpy-линкера ($\lambda_{\text{Ex}} = 380$ нм) должно приводить к $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу с лиганд-центрированной люминесценцией при $\lambda_{\text{Em}} = 450$ нм, и эта длина волны не меняется в зависимости от природы гостя, поскольку π -электронная система bpy не способна взаимодействовать с ароматическими гостевыми молекулами в каналах. Фотовозбуждение терефталатных фрагментов ($\lambda_{\text{Ex}} = 320$ нм) также приводит к излучательному переходу, но в этом случае π -электронная система bdc^{2-} доступна для взаимодействия с ароматическими гостевыми молекулами с образованием эксиплексов [140]. Такие эксиплексы существуют очень короткое время в качестве димеров с переносом заряда с фотовозбужденного лиганда bdc^{2-*} на ароматическую систему гостевой молекулы. Эксиплекс-центрированная природа люминесценции косвенно подтверждается заметным красным смещением люминесценции, когда в молекулах гостей (480 и 500 нм соответственно) присутствуют донорные группы $-\text{CH}_3$ или $-\text{O}-\text{CH}_3$, по сравнению с ароматической системой бензола (380 нм). Отметим также, что люминесценция активированного соединения **22** ($\lambda_{\text{Ex}} = 320$ нм) имеет максимум эмиссии при $\lambda_{\text{Em}} = 430$ нм. Это типично для МОКП на основе терефталата, никаких электронных эксимерных структур не может образоваться в отсутствие гостевых молекул. Таким образом, люминесцентные свойства этого пористого координационного полимера, содержащего два типа ароматических мостиковых лигандов (bpy и bdc^{2-}), показывают

четкий отклик, зависящий как от длины волны возбуждения, так и от природы гостевых молекул. Полученные нами результаты важны для разработки сенсоров для обнаружения разных типов ароматических молекул, включая потенциально взрывоопасные нитроароматические соединения.

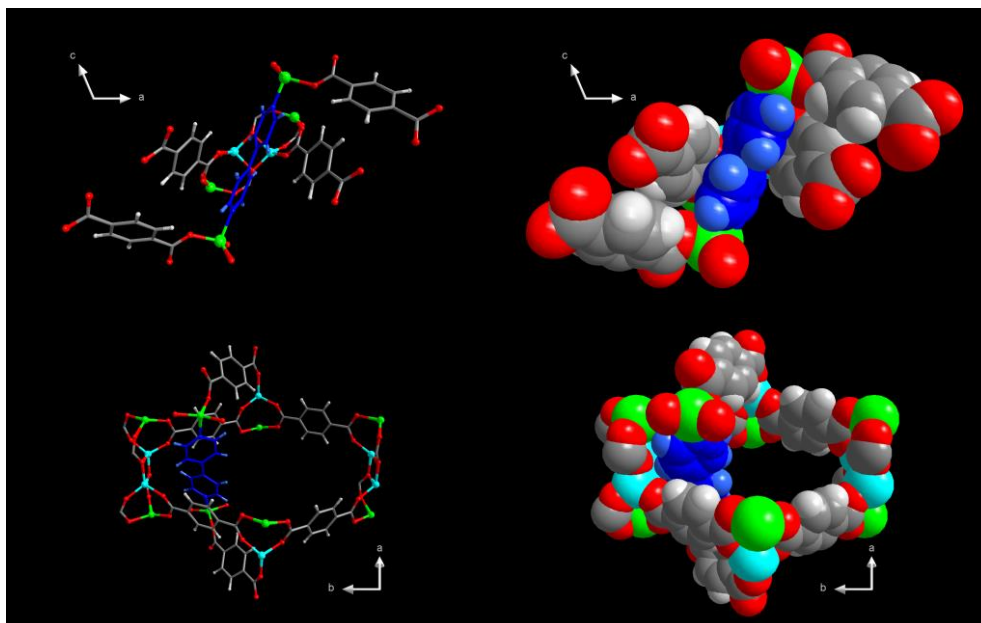


Рис. 71. Положение бипиридилного линкера (выделен синим цветом) в структуре **21**

Для соединений **23-25** изучали фотолюминесценцию активированных образцов и соединений включения нитробензола (рис. 72). В случае соединений **23** и **24** при выдерживании образцов в нитробензоле не происходит тушения люминесценции, что свидетельствует о том, что гость, по всей видимости, не входит в поры каркаса, или, по крайней мере, о том, что более узкая апертура каналов не позволяет гостевым молекулам нитробензола располагаться в порах так, чтобы тушение люминесценции с переносом заряда было возможно. В спектрах возбуждения в обоих случаях присутствует одна широкая полоса, соответствующая возбуждению электронов для обоих ароматических линкеров (для соединения **23** это $\text{bpy} - 380 \text{ нм}$, $\text{Br-bdc}^{2-} - 420 \text{ нм}$; для соединения **24** это $\text{bpy} - 420 \text{ нм}$, $\text{NO}_2\text{-bdc}^{2-} - 480 \text{ нм}$). Другая картина наблюдается в случае соединения **25**, здесь исходный активированный каркас не проявляет люминесцентных свойств, что по всей видимостью связано с высокой механической гибкостью (дыханием) каркаса в отсутствие гостевых молекул. Для образца, выдержанного в нитробензоле, наблюдается полоса люминесценции с $\lambda_{\text{Em}} = 440 \text{ нм}$. При включении нитробензола существенно возрастает механическая жесткость каркаса, что уменьшает вероятность безизлучательных переходов, кроме того возможна дополнительная стабилизация нитрогруппы гостевой молекулы за счет образования водородных связей с аминогруппой терефталатного

линкера. Такой интересный эффект разгорания люминесценции при включении нитробензола является уникальным.

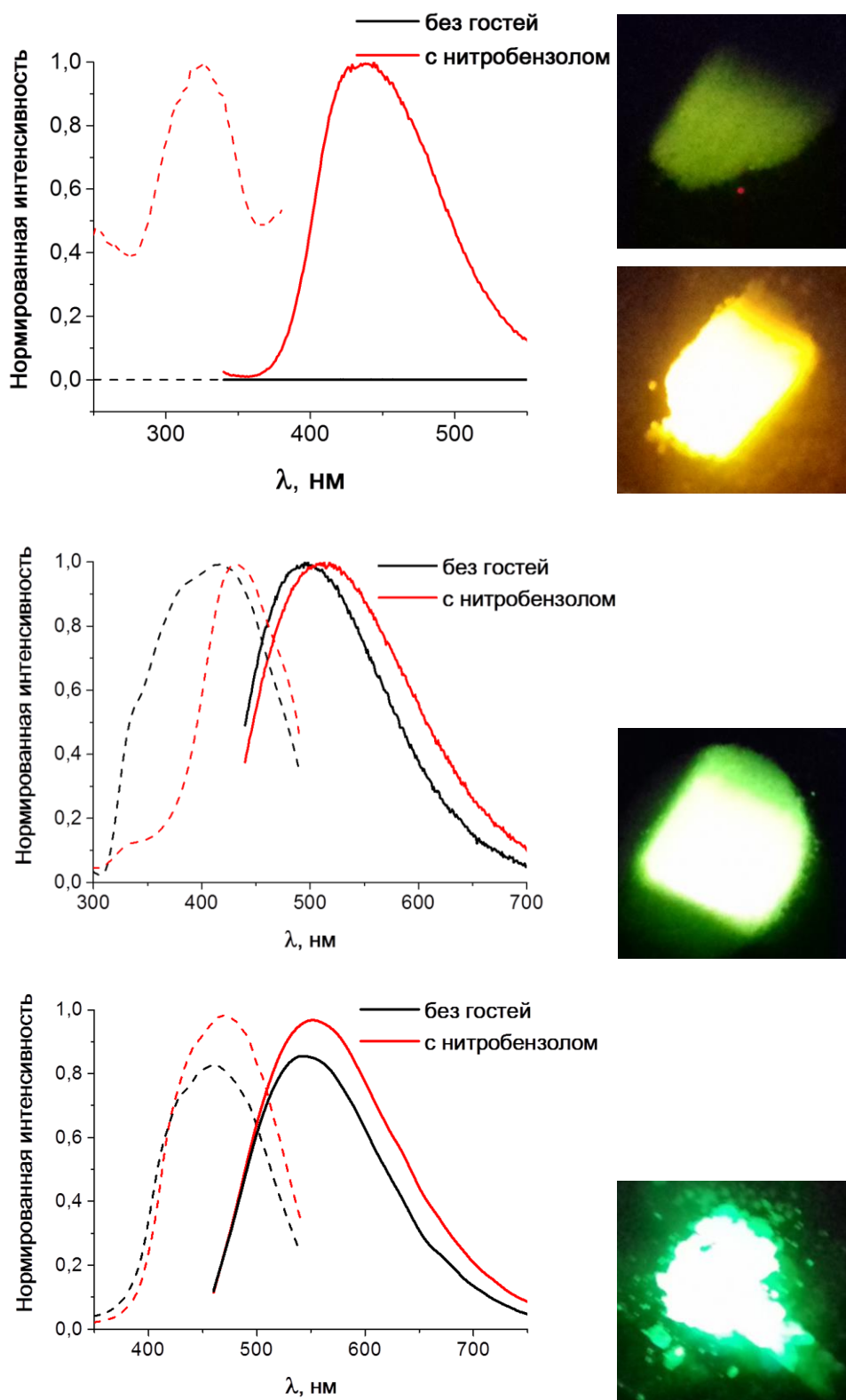


Рис. 72. Спектры возбуждения (пунктиром) и испускания образцов соединений **25**, **23**, **24** (сверху вниз), соединений включения. Фотографии люминесценции образцов

3.3.5. Люминесцентные свойства МОКП на основе гетероциклических дикарбоксилатов при включении катионов тяжелых металлов

Соединения $[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{tdc})_6(\text{dmf})_6]\cdot 6\text{DMF}$ (**19**) и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{fdc})_3(\text{dmf})_2]\cdot 2\text{DMF}$ (**20**) построены на основе гетероциклических фуран- и тиофендикарбоксилатов, что может способствовать сорбции катионов тяжелых металлов из растворов внутрь пор МОКП. В данном разделе изучалась возможность детекции таких катионов по изменению люминесцентного отклика. Навески свежесинтезированных МОКП помещали в 2 мл растворов нитратов металлов в DMF, спустя 48 часов отфильтровывали. Было показано, что в случае соединения **19** при включении различных катионов металлов может происходить как разгорание, так и тушение люминесценции. Исходный свежесинтезированный каркас **19** обладает малоинтенсивной внутрелигандной люминесценцией с квантовым выходом около 1% и излучением при 520 нм (рис. 73). При включении UO_2^{2+} происходит тушение люминесценции, а при включении катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} разгорание люминесценции с увеличением квантовых выходов до 4% и 21%, соответственно. Интенсивный отклик наблюдается в случае соединения **20**, где исходный каркас имеет слабую внутрелигандную люминесценцию с квантовым выходом менее 1%, однако при включении катионов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} интенсивность люминесценции возрастает в разы, а квантовый выход для образца включения Cd^{2+} составил 9% (рис. 73). Такое разгорание люминесценции по всей видимости связано с тем, что большие катионы металлов, располагаясь в порах, с одной стороны увеличивают механическую жесткость каркасов, с другой стороны стабилизируют каркас за счет дополнительных взаимодействий с атомами кислорода или серы в гетероциклических лигандах.

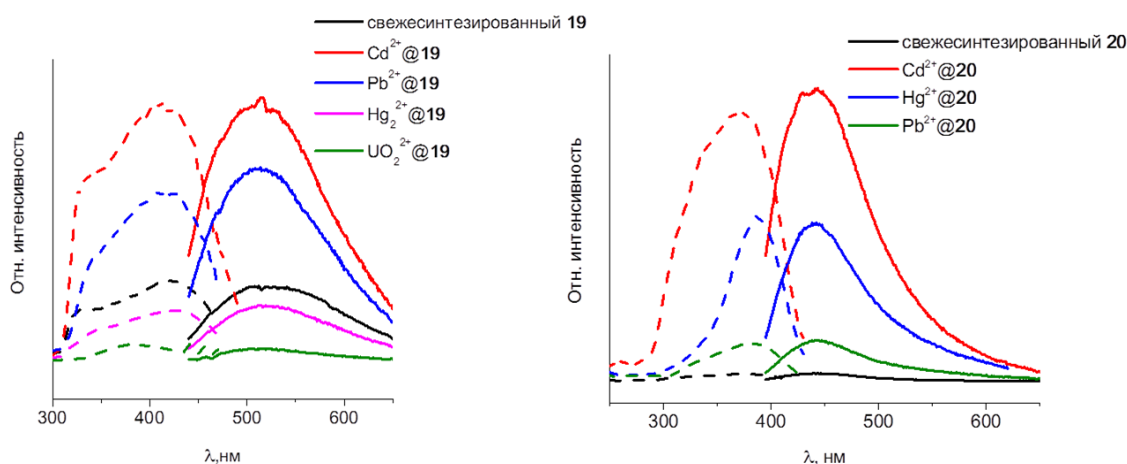


Рис. 73. Спектры возбуждения (пунктиром) и испускания образцов соединений **19**, **20**, соединений включения катионов тяжелых металлов

Таким образом, было показано, что МОКП на основе LiZn вторичных строительных блоков являются хорошими кандидатами для создания сенсоров для детекции широкого спектра аналитов. В частности, большинство 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. Кроме того, МОКП на основе гетероциклических лигандов показали свой потенциал для детекции катионов тяжелых металлов.

3.4 Сорбция и разделение газов

Основными областями применения материалов на основе пористых МОКП являются хранение и разделение газов, в том числе диоксида углерода и его удаление из различных газовых смесей. Использование лигандов с различными функциональными группами позволяет получать новые координационные полимеры, обладающие улучшенными сорбционными, термическими, сенсорными и др. характеристиками [141-143]. Так, наличие определенных сорбционных центров, расположенных на внутренней поверхности каркаса позволит селективно сорбировать не только субстраты, соответствующие размеру полостей координационного полимера, но и адсорбаты, которые наиболее эффективно взаимодействуют с центрами на стенках каркаса. Такими центрами взаимодействия могут быть легко поляризуемые гетероатомы, а так же функциональные группы, например, нитро- или аминогруппы. Эти функциональные группы способствуют образованию межмолекулярных взаимодействий типа диполь – диполь или диполь – наведенный диполь между лигандом и молекулой адсорбированного газа, что в итоге положительно сказывается как на селективности адсорбции, так и на суммарной сорбционной емкости материала. Исследования в области селективной сорбции и разделения смесей органических субстратов является одной из важнейших задач на данном этапе развития пористых металл-органических координационных полимеров [144].

Улавливание и селективная сорбция CO₂ из промышленных выбросов, природного газа, считается важным подходом к сокращению выбросов парниковых газов и выработке чистой энергии [1,145]. Так же потенциально важно отделение диоксида углерода от природного газа/метана, для предотвращения коррозии труб в газопроводах и очистки получаемого природного газа в месторождениях. Высокоселективное разделение углеводородов, имеющих сходные физические свойства, такие как температура кипения и

молекулярный размер, остается серьезной проблемой, которая является крайне важной как с научной, так и с коммерческой точки зрения, примером является важнейшая задача разделения бензола и циклогексана. Поскольку циклогексан получают исключительно путем гидрирования бензола в смеси бензол/циклогексан, используемой в нефтехимической промышленности, вопрос о разделении компонентов этой смеси является первостепенным [146]. Производство циклогексана составляют примерно 11,4% мирового спроса на бензол [147]. Однако их разделение затруднено тем, что вещества имеют очень близкие точки кипения (бензол, 80,1°C и циклогексан, 80,7°C), и диаметры Леннарда-Джонса.

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

3.4.1 Изучение пористости соединений на основе треугольных дикарбоксилатов

Соединения $[\text{LiZn}(\text{btc})(\text{dmf})_2] \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) и $[\text{LiZn}(\text{btb})(\text{dmf})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**16**) были выбраны для изучения сорбционных свойств в качестве прототипичных для рядов изоструктурных каркасов **11–13** и **14–17**. Активация проводилась с предварительной заменой гостевых молекул на легкокипящий ацетон. Соединение **11** оказалось нестабильно при удалении гостевых молекул, тем не менее судя по форме изотермы сорбции диоксида углерода при 195К (рис. 74), в оставшейся фазе присутствуют микропоры, хотя ожидаемая емкость должна быть на порядок выше (400 мл/г). Такое явление характерно для соединений, которые активируются со схлопыванием каркасной структуры, когда небольшая часть кристаллической фазы, например самые мелкие кристаллиты, все же сохраняют исходную геометрию пор. Соединение **16** оказалось более стабильно при удалении гостевых молекул, несмотря на свою слоистую природу. Так емкость по сорбции CO_2 составляет до 45 мл/г, что соответствует рассчитанной пористости каркаса с 25% доступным для растворителя объемом. Азот в обоих случаях не сорбируется, однако только соединение **16** можно рассматривать с точки зрения селективного сорбента для диоксида углерода по отношению к азоту.

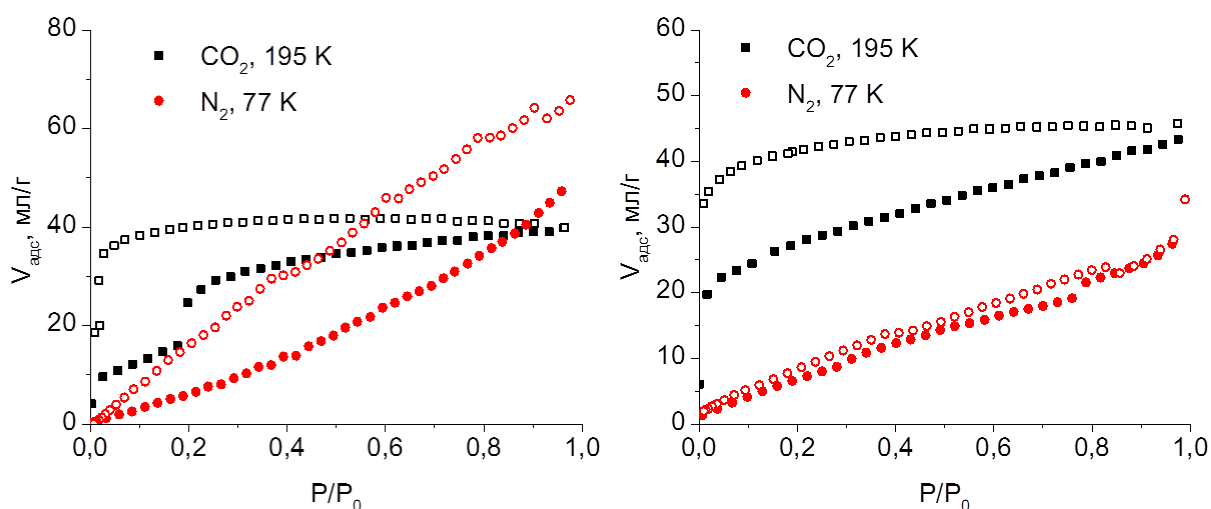


Рис. 74. Изотермы сорбции азота при 77К и диоксида углерода при 195К для соединений **11** (слева) и **16** (справа).

3.4.2 Изучение пористости соединения на основе бифенилдикарбоксилата и dabco

Соединение **21** $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bpdc})_3(\text{dabco})] \cdot 9\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обладает наибольшим среди всех полученных нами каркасов рассчитанным доступным для растворителя объемом в 65% и может быть перспективным в качестве сорбента с высокой емкостью. Тем не менее, мы показали, что активация как простым нагреванием при пониженном давлении, так и с заменой гостевых молекул на легкокипящие ацетон или хлористый метилен приводит к деградации кристаллической структуры. Хотя кристалличность может быть восстановлена простым выдерживанием аморфизованного продукта в растворе DMF, сорбирование диоксида углерода или азота не приводит к восстановлению пористой структуры, как это бывает в случае некоторых других МОКП, которые так же теряют кристалличность при активации, но могут восстанавливать пористость при сорбции некоторых газов. Изотерма сорбции диоксида углерода имеет форму присущую соединениям с микропористой структурой (рис. 75), как и в случае с **11**. Полученная емкость по CO₂ при 195К на порядок ниже ожидаемой (2000 м²/г) при такой рассчитанной пористости. Тем не менее азот не сорбируется при 77К, а следовательно можно ожидать определенной селективности при разделении смесей CO₂/N₂.

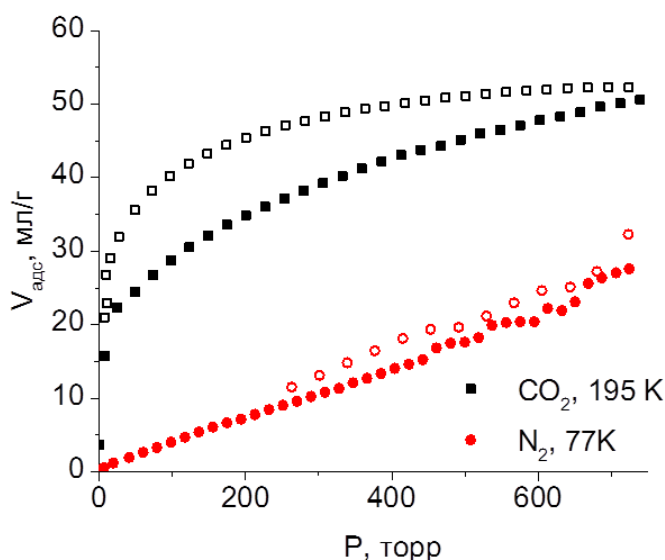


Рис. 75. Изотермы сорбции азота при 77К и диоксида углерода при 195К для соединения **21**

3.4.3 Изучение пористости соединений **22-25**. Сорбция и разделение газов CO₂ и CH₄, C₆H₆ и C₆H₁₂

Активация соединений [Li₂Zn₂(bdc)₃(bpy)]·3DMF·CH₃CN·H₂O (**22**), [Li₂Zn₂(Br-bdc)₃(bpy)]·2DMF·CH₃CN·H₂O (**23**), [Li₂Zn₂(NO₂-bdc)₃(bpy)]·2DMF·H₂O (**24**), [Li₂Zn₂(NH₂-bdc)₃(bpy)]·DMF·CH₃CN·3H₂O (**25**) проходила при пониженном давлении после замены гостевых молекул на ацетон. Стабильность активированных пористых металл-органических каркасов была установлена с помощью РФА (рис. 76).

Перманентная пористость соединений **22-25** была установлена путем измерения изотерм сорбции N₂ при 77К (рис. 77). Соединения **22**, **24**, **25** показывают IV тип (согласно официальной классификации IUPAC) [148] изотермы с существенными петлями гистерезиса, тогда как соединение **23** демонстрирует изотерму I типа с незначительным гистерезисом между кривыми адсорбции-десорбции, что свидетельствует о микропористой структуре. Гистерезис обусловлен либо обратимыми структурными перестройками (дыханием) каркасов при увеличении давления газа, либо вследствие эффекта сит: кинетически затрудненной адсорбцией/десорбцией в узких каналах. Поскольку, судя по данным рентгеновской дифракции на порошках для соединений включения наблюдается существенное смещение положения дифракционных пиков, меняются параметры ячейки и наиболее вероятным объяснением петли гистерезиса является дыхание каркасов **22**, **23** и **25**. С другой стороны нитрогруппы в **24** блокируют некоторые из боковых окон каналов, тем самым изолируя 1D-каналы в пористой структуре. Эта структурная особенность приводит к сорбции без гистерезиса в изотерме **24** по сравнению с другими соединениями **22**, **23** и **25**, которые имеют трехмерные

пористые структуры с пересекающимися каналами.

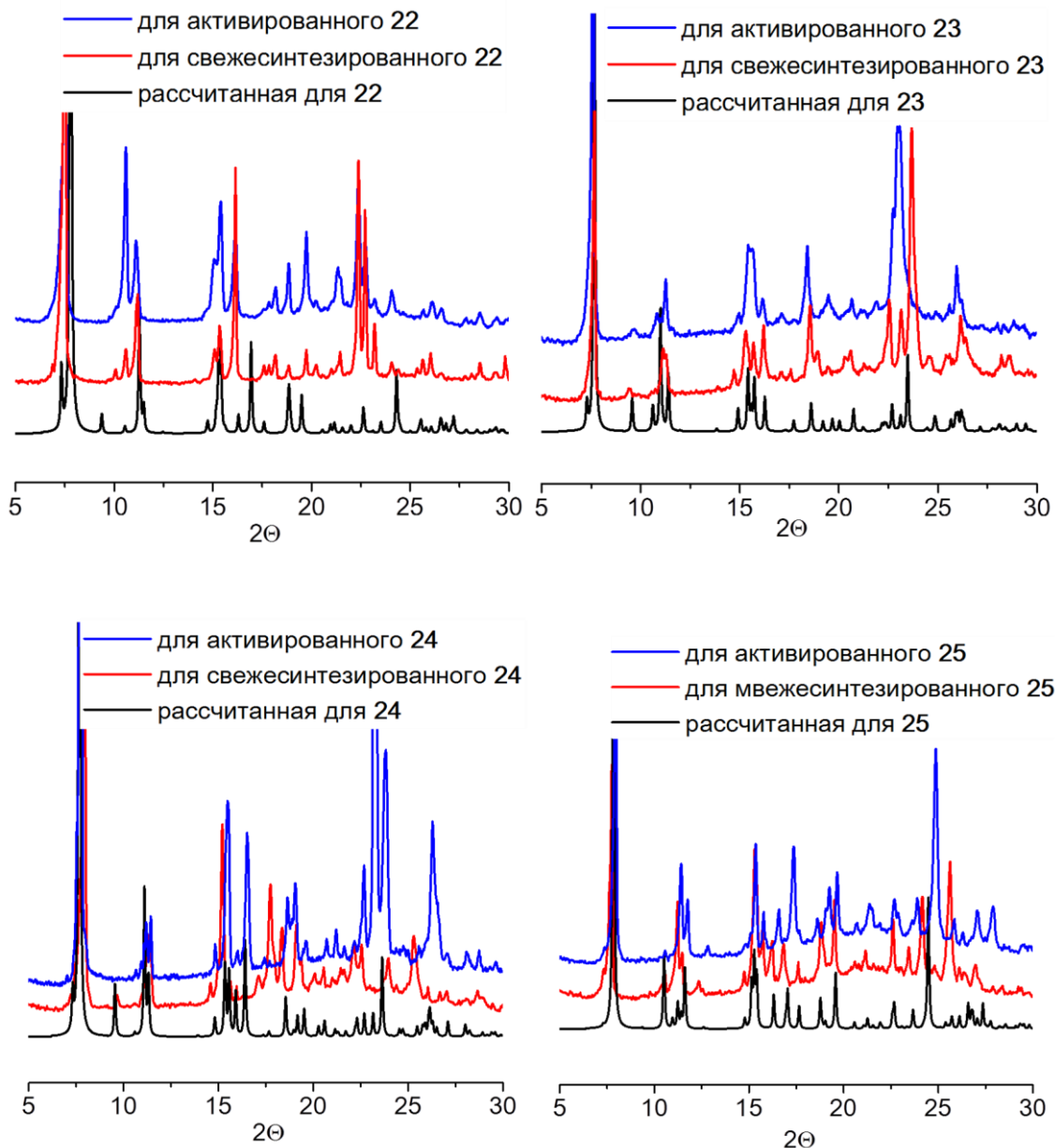


Рис. 76. Рентгеновская дифракция на порошке для свежесинтезированных соединений **22-25**, активированных и в сравнении с рассчитанными

Вычисленные значения удельной площади поверхности и параметров пористой структуры показаны в таблице 3. Из-за значительного гистерезиса удельные площади поверхности для соединений **22**, **23** и **25** были рассчитаны по кривым десорбции. Полученные данные по площади внутренней поверхности и объему пор хорошо согласуются с объемом заместителей в бензольном кольце терефталатного линкера. Наибольшая площадь и объем пор характерны для соединений с наименьшими заместителями $-H$ и $-NH_2$, в то время как большие заместители $-NO_2$ и $-Br$ уменьшают объем каналов и площадь внутренней поверхности.

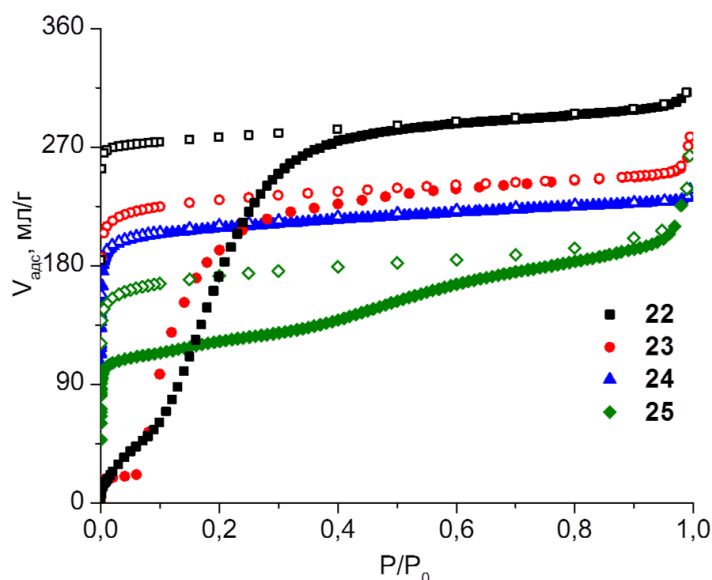


Рис. 77. Изотермы сорбции азота при 77 К для соединений **22-25**

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные параметры пористости структур

Соединение	Площадь поверхности/ м ² ·г ⁻¹ БЭТ	V _{пор} / см ³ ·г ⁻¹	V _{адс} (N ₂) ^a / см ³ (STP)·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.

Соединения **22-25** также показывает обратимую адсорбцию CH₄ и CO₂, изотермы, измеренные при 273К, представлены на рисунках 78 и 79. Емкость по CH₄ при 1 бар и 273К составила 0,62, 1,02, 1,62, 0,36 мас.%, а емкость по CO₂ при 1 бар и 273К достигает 6,38, 11,54, 20,76, 5,69 мас. % для **22**, **23**, **24** и **25**, соответственно. В отличие от данных адсорбции-десорбции N₂ не наблюдалось значительного гистерезиса для изотерм CO₂ и CH₄ в диапазоне низких давлений. Емкость по CO₂ для **24** при стандартной температуре и низком давлении (105 мл·г⁻¹ или 20,76 мас.%) является одной из лучших для известных МОКП [149-153]. Интересно, что была 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 (**22** и **25**), показывают самые низкие емкости CO₂ и CH₄. Напротив, самые высокие емкости CO₂ и CH₄ наблюдаются для **24** с наименьшим объемом пор и площадью

поверхности. В отсутствие относительно сильных взаимодействий между молекулами газа и поверхностью, например, с кислотными или основными сайтами Льюиса, слабые ван-дер-Ваальсовы взаимодействия должны играть ключевую роль в связывании субстрата при нормальных условиях. Высокополярные NO_2 группы в **24** могут образовывать сильные диполь-дипольные взаимодействия с квадруполом в CO_2 или наведенным диполем в CH_4 . Более узкая апертура каналов в **23** и **24**, вероятно, является еще одной причиной более высокой емкости, поскольку узкие каналы дают лучшее перекрытие потенциалов между стенками, поэтому поглощение при низких давлениях выше в более узких порах. Напротив, **22** с большими каналами и отсутствием полярных групп на поверхности показывают относительно низкую емкость CO_2 и CH_4 при обычной температуре и низком давлении.

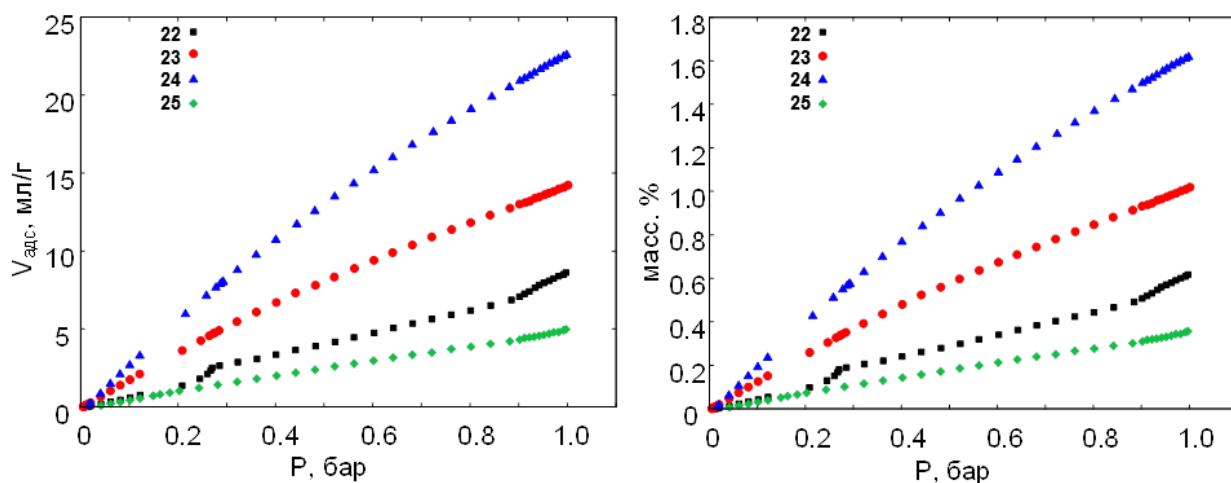


Рис. 78. Изотермы адсорбции метана при 273К для **22** (черным квадратом), **23** (красным кругом), **24** (синим треугольником), **25** (зеленым ромбом) как функция адсорбированного объема на массу образца (слева) или масс % (справа)

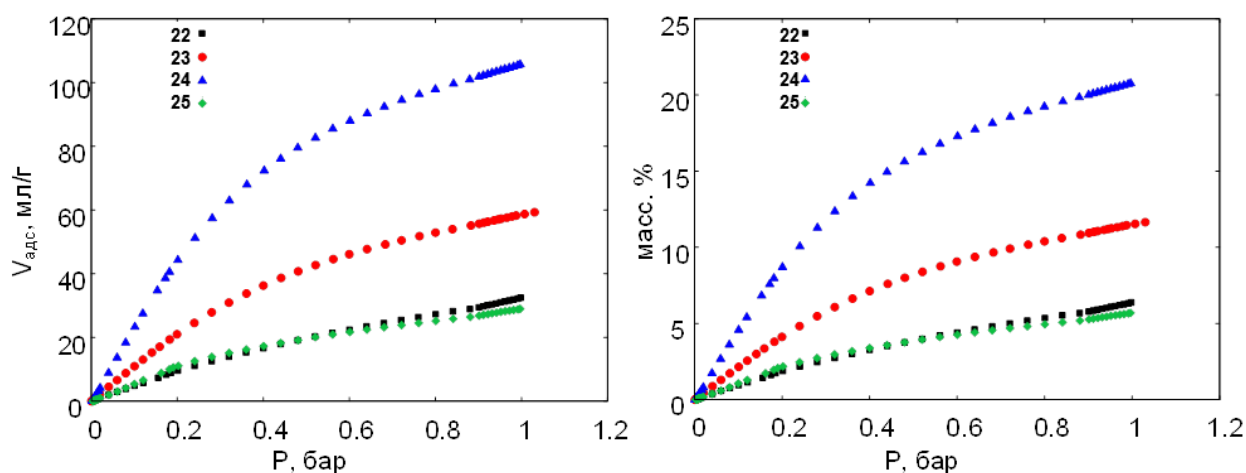


Рис. 79. Изотермы адсорбции диоксида углерода при 273К для **22** (черным квадратом), **23** (красным кругом), **24** (синим треугольником), **25** (зеленым ромбом) как функция адсорбированного объема на массу образца (слева) или масс % (справа)

Коэффициенты селективности для разделения CO_2/CH_4 были оценены двумя

стандартными методами: i) как отношение адсорбированных объемов и ii) как отношение констант Генри. Объемы адсорбированного газа были найдены из изотерм сорбции (рис. 78, 79). Константы Генри рассчитывались по наклону линейной аппроксимации начальных частей изотерм в области низких давлений. Объем адсорбированного газа, рассчитанные константы Генри и факторы селективности, которые оценивали двумя методами, приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Объем адсорбированного газа, рассчитанные константы Генри и факторы селективности

Соединение	$V_{\text{адс}}^a / \text{см}^3(\text{STP}) \cdot \text{г}^{-1}$		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	$V(\text{CO}_2) / V(\text{CH}_4)$	$K_H(\text{CO}_2) / K_H(\text{CH}_4)$
22	33	9	47.44	6.93	3.7	6.8
23	59	14	106.96	17.90	4.2	6.0
24	106	23	224.8	29.48	4.6	7.6
25	29	5	54.62	5.836	5.8	9.3

^a измерено при $P = 750$ торр;

Для оценки соответствующих коэффициентов селективности при различных составах газовых смесей и абсолютных давлениях проводились расчеты IAST. Экспериментальные изотермы сорбции были аппроксимированы уравнением Генри, уравнением Ленгмюра-Фрейндлиха или суммой уравнения Генри и Ленгмюра-Фрейндлиха, чтобы найти наилучшее соответствие между измеренными и аппроксимированными изотермами. Затем получали выражения для нахождения факторов селективности сильнее адсорбированного компонента по отношению к слабее адсорбированному компоненту в бинарной смеси исследуемых газов и общее давление при заданной температуре. Было рассчитано молярное соотношение компонентов в адсорбированной и газовой фазе при температуре 273К и общем давлении в 1 бар (рис 80). Показана зависимость факторов селективности от общего давления газовой смеси CO₂/CH₄ при 273К (рис. 80).

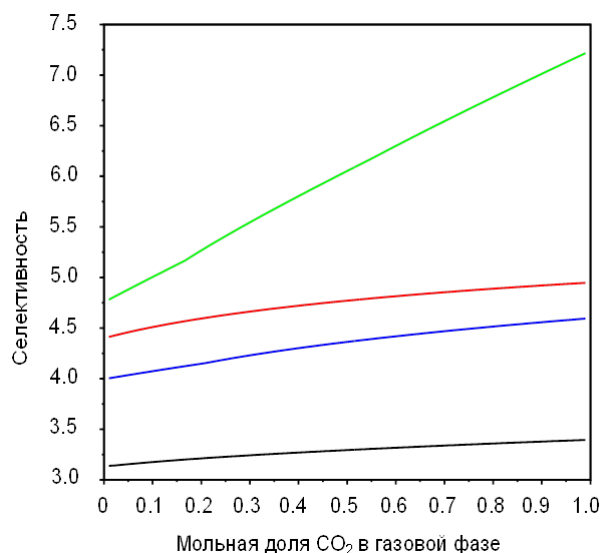


Рис. 80. Рассчитанные селективности для **22** (черным), **23** (красным), **24** (синим), **25** (зеленым)

Интересно, что прогноз теории IAST в целом хорошо согласуется со значениями селективности рассчитанными по константам Генри и отношениям объемов для соединений **22**, **23**, **25**, однако не согласуется в случае соединения **24**. Здесь теория прогнозирует невысокую селективность сорбции метана по отношению к диоксиду углерода, в то время как оставшиеся три соединения должны обладать неплохой селективностью при сорбции именно диоксида углерода по отношению к метану. Селективность разделения CO₂/CH₄ для соединений **22**, **23**, **24** зависит от состава газовой смеси как показано на рисунке 80, 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 $x(\text{CO}_2) = 0.9$). Как видно из этих данных, селективность (наклон функции) для **25** довольно отличается от других пористых соединений в серии. Значения селективности последовательно выше для **25**, тогда как селективность нефункционализированного **22** является самой низкой среди изученных пористых соединений в соответствии с хорошо известным свойством зависимости поглощения и селективности, наблюдаемого в пористых материалах [2, 149-153]. Менее пористые **23** и **24** показывают промежуточные значения селективности, не зависящие от используемого метода анализа.

Следующим этапом в исследовании сорбционных свойств серии соединений **22-25** было изучение возможности разделения бензола и циклогексана. Для этого на первом этапе 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. Тем не менее, наиболее интересны два случая – каркасы **23** и **24** (рис. 81).

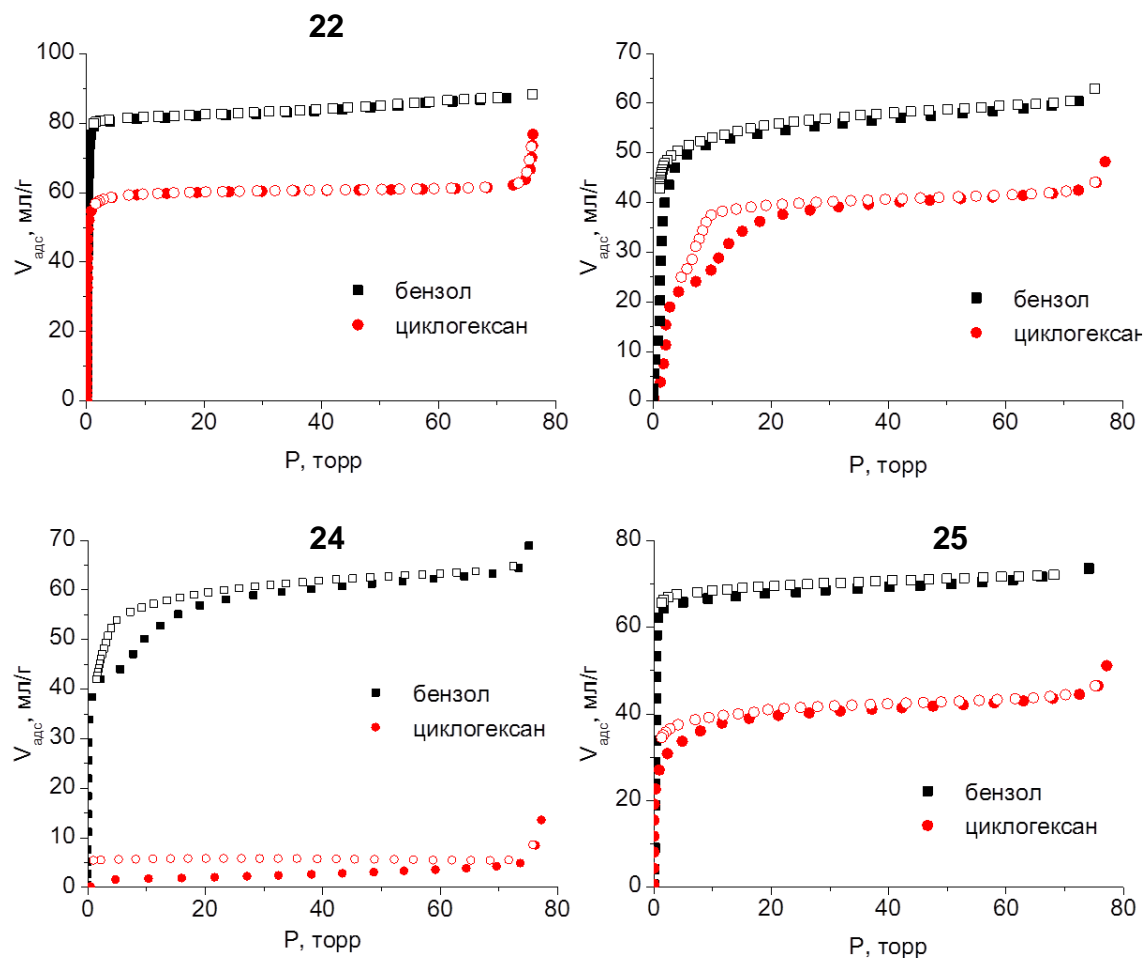


Рис. 81. Изотермы сорбции бензола и циклогексана для соединений $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$ (**22**), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Br-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**23**), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NO}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**24**), $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{NH}_2\text{-bdc})_3(\text{bpy})]$ (**25**)

В случае соединения **23** не смотря на то, что разница в емкости не очень существенная, отличается угол наклона изотерм при малых давлениях. В случае соединения **24** можно говорить о том, что каркас сорбирует только бензол и не сорбирует циклогексан. Интересно, что наилучшую селективность показывают соединения с наименьшим диаметром пор. По всей видимости, в таких узких каналах возможность сорбции той или иной молекулы определяется наличием какой-либо движущей силы. В данном случае движущей силой может являться наличие ароматической системы в молекуле бензола, которая может взаимодействовать с ароматической системой одного из линкеров в структуре каркаса, в то время как для циклогексана такие взаимодействия не возможны. С другой стороны, не смотря на то, что обе молекулы углеводородов имеют одинаковый объем, они имеют несколько разную геометрию – бензол можно назвать условно «плоским», а циклогексан нет. Поэтому нельзя исключать влияния эффекта сит в данном случае. Стабильность со-

единений была подтверждена по данным РФА после проведения сорбционных экспериментов (рис. 82).

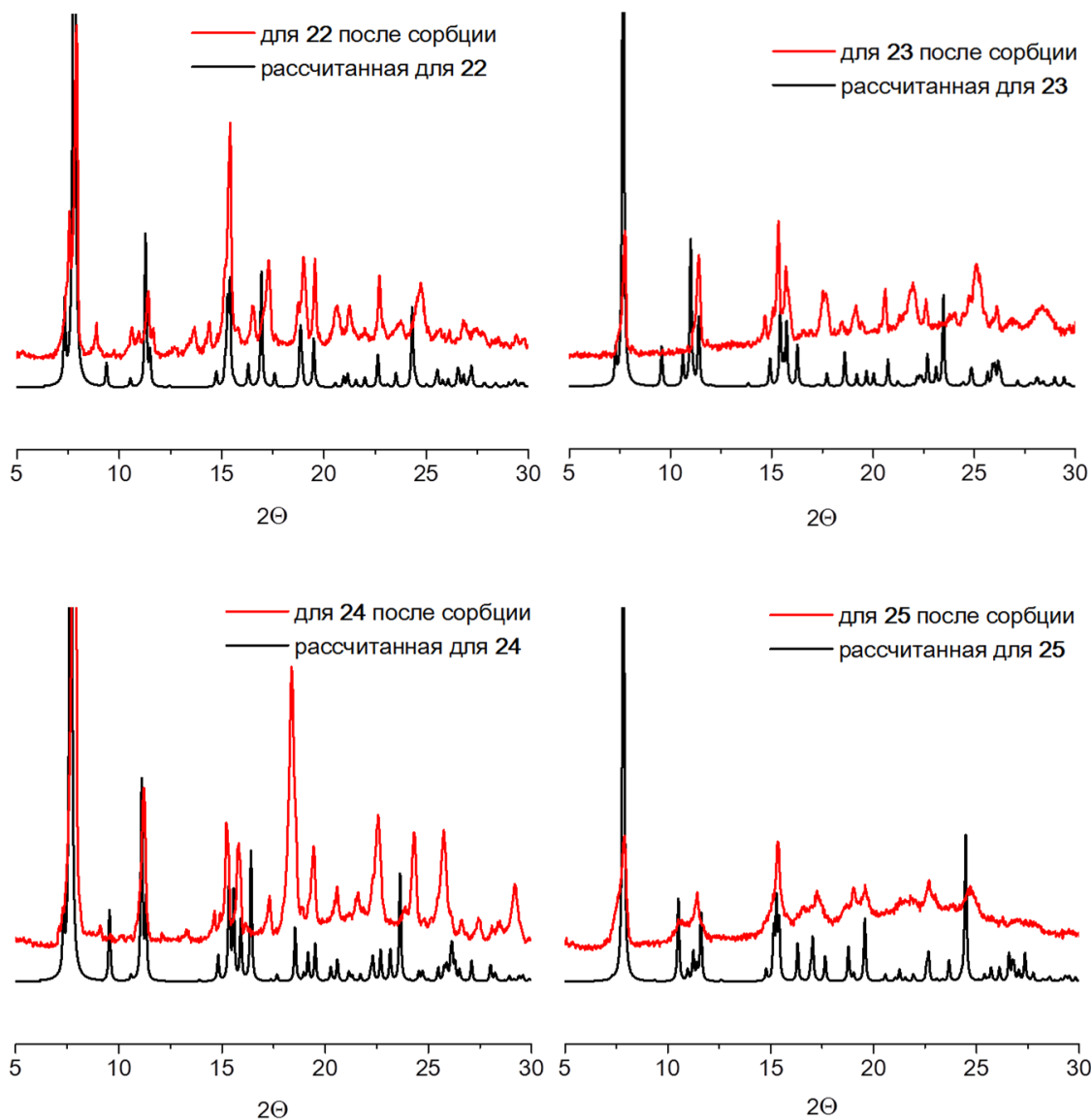


Рис. 82. Рентгеновская дифракция на порошке для образцов соединений **22-25** после сорбции и в сравнении с рассчитанными порошкограммами для исходных каркасов

По методу IAST были рассчитаны теоретические факторы селективности сорбции бензола по отношению к циклогексану. Как и предполагалось, наилучшую селективность демонстрируют соединения **23** и **24**, причем факторы селективности для соединения **24** достигают рекордных значений порядка десятков тысяч (рис. 83). Полученные данные представляют потенциальный интерес для дальнейшего изучения разделения смеси бензол-циклогексан, но в реальных условиях.

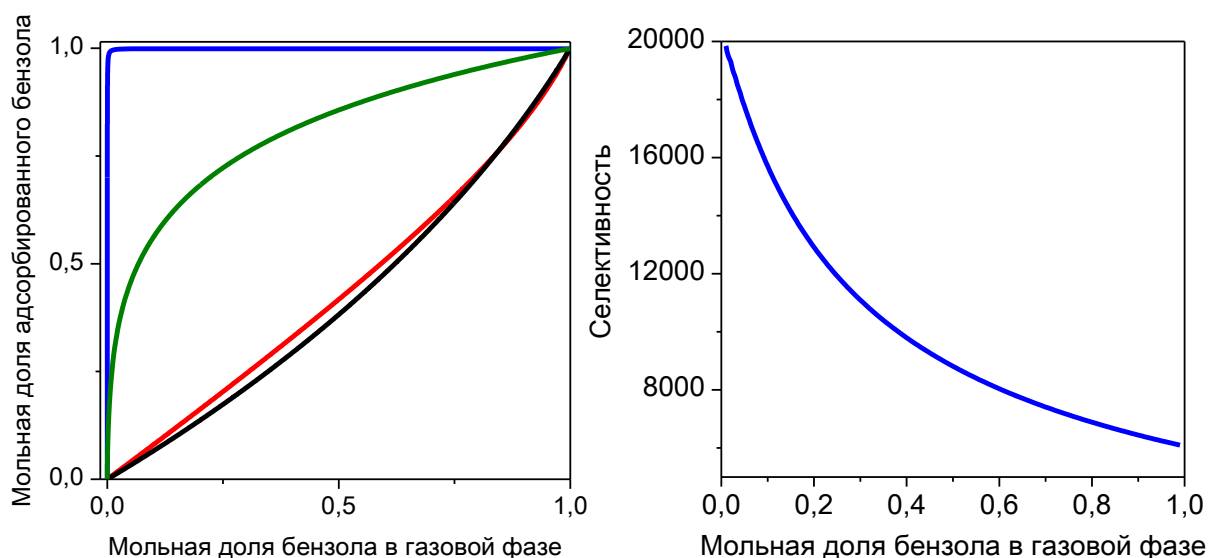


Рис. 83. Рассчитанные селективности для **22** (черным), **23** (красным), **24** (синим), **25** (зеленым)

Дальнейшее изучение селективного разделения бензола и циклогексана проводили для реальных газовых смесей бензол:циклогексан состава 9:1, 3:1, 1:1, 1:3, 1:9, соответственно. Навеску активированного образца **24** помещали в открытой виале над жидкой смесью бензола и циклогексана с соответствующим соотношением. По окончании изменения привеса массы оценили время установления равновесия между газовой и адсорбированными фазами – 30 минут. Для определения соотношения бензола и циклогексана в адсорбированной фазе образец выдерживали в смеси d_7 -DMF:DMF. Показано, что даже при соотношении бензол:циклогексан 1:9 доля бензола в адсорбированной фазе составляет 80% и растет вплоть до 97% при соотношении 9:1 (рис. 84). Полученные результаты сопоставимы с лучшими значениями для МОКП. В исследовании, выполненном Китагавой [154], соотношение бензол:циклогексан в адсорбированной фазе составило 96:4 при соотношении в газовой фазе – 1:1, а в нашей работе эта цифра составила 95:5.

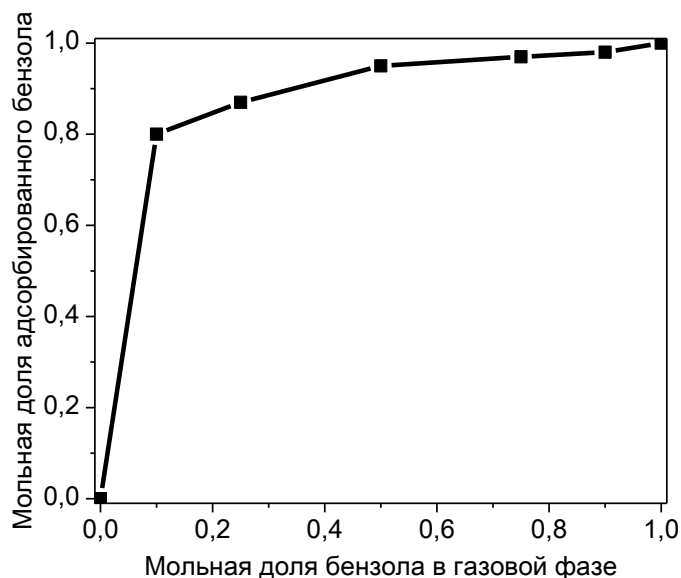


Рис. 84. Построенная по данным ЯМР-спектроскопии зависимость мольной доли бензола в адсорбированном состоянии от мольной доли бензола в исходной газовой смеси

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 амино-групп 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 так же подтверждено для реальных газовых смесей с различным соотношением компонентов для соединения **24**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе впервые осуществлен синтез металл-органических координационных полимеров из предсинтезированных гетерометаллических пивалатных комплексов $\{Li_2M_2\}$ и $\{M_2Ln\}$ с замещением карбоксилатных линкеров. Соединения были охарактеризованы рядом физико-химических методов. Было получено 25 новых координационных полимеров, из которых 24 содержат в своей структуре гетерометаллический вторичный строительный блок. Было получено три типа гетерометаллических узлов $\{MLn\}$, $\{LiM\}$ и $\{Li_2Zn_2\}$, а также показано, что выбор карбоксилатного линкера оказывает решающее влияние как на образование того или иного вторичного строительного блока, так и на размерность получаемого МОКП (слоистые или каркасные).

При изучении люминесцентных свойств МОКП на основе $LiZn$ и $ZnEu$ вторичных строительных блоков показана возможность детекции различных молекул и катионов, за счет изменения люминесцентного сигнала. В частности, большинство $LiZn$ 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. Кроме того, МОКП на основе гетероциклических лигандов показали свой потенциал для детекции катионов тяжелых металлов.

Показана перманентная пористость некоторых каркасов. Продемонстрированная селективность координационных полимеров по отношению к углекислому газу показывает перспективность использования координационных полимеров в практических приложениях для выделения CO_2 из газовых смесей, в частности для очистки природного газа. Полученные нами данные по селективному разделению промышленно важной смеси бензол/циклогексан на координационном полимере $[Li_2Zn_2(NO_2-bdc)_3(bpy)]$ сопоставимы с наилучшими результатами известными в литературе и представляют большой интерес для промышленного процесса получения циклогексана гидрированием бензола.

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 гетерометаллических 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, а, следовательно, и на сорбционную способность. Перманентная пористость доказана по измерению изотерм сорбции азота, площадь поверхности, определенная методом БЭТ уменьшается при увеличении 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 $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{bdc})_3(\text{bpy})]$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sumida K., Rogow D. L., Mason J. A., McDonald T. M., Bloch E. D., Herm Z. R., Bae T.-H., Long J. R., Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 724–781.
2. Zhang Z., Yao Z.-Z., Xiang S., Chen B., Perspective of microporous metal–organic frameworks for CO₂ capture and separation // *Energ. Envir. Sci.* – 2014. – V. 7, No. 9. – P. 2868–2899.
3. Sculley J., Yuan D., Zhou H.-C., The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks—updated // *Energ. Environ. Sci.* – 2011. – V. 4, No. 8. – P. 2721–2735.
4. Suh M. P., Park H. J., Prasad T. K., Lim D.-W., Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 782–835.
5. He Y., Zhou W., Qian G., Chen B., Methane storage in metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5657–5678.
6. Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C., Metal–Organic Frameworks for Separations // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 869–932.
7. Van de Voorde B., Bueken B., Denayer J., De Vos D., Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5766–5788.
8. Liu Y., Xuan W., Cui Y., Engineering Homochiral Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Asymmetric Catalysis and Enantioselective Separation // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22, No. 37. – P. 4112–4135.
9. Yutkin M. P., Dybtsev D. N., Fedin V. P., Homochiral porous metal-organic coordination polymers: synthesis, structure and functional properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2011. – V. 80, No. 11. – P. 1009–1034.
10. Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Férey G., Morris R.E., Serre C., Metal–Organic Frameworks in Biomedicine // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1232–1268.
11. Horike S., Umeyama D., Kitagawa S., Ion Conductivity and Transport by Porous Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46, No. 11. – P. 2376–2384.
12. Ramaswamy P., Wong N. E., Shimizu G. K. H., MOFs as proton conductors – challenges and opportunities // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 5913–5932.
13. Yamada T., Otsubo K., Makiura R., Kitagawa H., Designer coordination polymers: dimensional crossover architectures and proton conduction // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 16. – P. 6655–6669.

14. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J., Zhang L., Su C.-Y., Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43, No. 16. – P. 6011–6061.
15. Yoon M., Srirambalaji R., Kim K., Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1196–1231.
16. Cui Y.J., Yue Y.F., Qian G.D., Chen B.L., Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1126–1162.
17. Heine J., Muller-Buschbaum K., Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 24. – P. 9232–9242.
18. 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.
19. Müller-Buschbaum K., Beuerle F., Feldmann C., MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2015. – V. 216. – P. 171–199.
20. Wang C., Zhang T., Lin W., Rational Synthesis of Noncentrosymmetric Metal–Organic Frameworks for Second-Order Nonlinear Optics // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1084–1104.
21. Kurmoo M., Magnetic metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1353–1379.
22. Roques N., Mugnaini V., Veciana J., Magnetic and porous molecule-based materials // *Top. Curr. Chem.* – 2010. – V. 293. – P. 207–258.
23. Zhang W., Xiong R.-G., Ferroelectric Metal–Organic Frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112, No. 2. – P. 1163–1195.
24. Sun L., Campbell M. G., Dinca M., Electrically Conductive Porous Metal–Organic Frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016. – V. 55, No. 11. – P. 3566–3579.
25. Givaja G., Amo-Ochoa P., Gómez-García C. J., Zamora F., Electrical conductive coordination polymers // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, No. 1. – P. 115–147.
26. Morozan A., Jaouen F., Metal organic frameworks for electrochemical applications // *Eng. Environ. Sci.* – 2012. – V. 5, No. 11. – P. 9269–9290.
27. Férey G., Building Units Design and Scale Chemistry // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V. 152, No. 1. – P. 37–48.
28. Blake A. J., Champness N. R., Hubberstey P., Li W.-S., Withersby M. A., Schroder M., Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks // *Coordin. Chem. Rev.* – 1999. – V. 183, No. 1. – P. 117–138.

29. Eddaoudi M., Moler D. B., Li H., Chen B., Reineke T. M., O’Keeffe M., Yaghi O. M., Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks // *Acc. Chem. Res.*, – 2001. – V. 34, No. 4. – P. 319–330.
30. Zhang W.-X., Liao P.-Q., Lin R.-B., Wei Y.-S., Zeng M.-H., Chen X.-M., Metal cluster-based functional porous coordination polymers // *Coordin. Chem. Rev.* – 2015. – V. 293–294. – P. 263–278.
31. Tranchemontagne D. J., Mendoza-Cortés J. L., O’Keeffe M., Yaghi O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1257–1283.
32. Perry J. J. IV, Perman J. A., Zaworotko M. J., Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38, No. 5. – P. 1400–1417.
33. Chui S. S.-Y., Lo S. M.-F., Charmant J. P. H., Orpen A. G., Williams I. D., A chemically functionalizable nanoporous material // *Science* – 1999. – V. 283, No. 5405. – P. 1148–1150.
34. Eddaoudi M., Li H., O’Keeffe M., Yaghi O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nat.* – 1999. – V. 402. – P. 276–279.
35. Rao C. N. R., Natarajan S., Vaidhyanathan R., Metal Carboxylates with Open Architectures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 12. – P. 1466–1496.
36. Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Porous coordination polymers based on carboxylate complexes of 3d metals // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 42, No. 9. – P. 557–573.
37. Mori W., Takamizawa S., Microporous Materials of Metal Carboxylates // *J. Solid. State. Chem.* – 2000. – V. 152, No. 1. – P. 120–129.
38. Valentine J. S., Silverstein A. J., Soos Z. G., Interdimer exchange in linear chain copper acetate-pyrazine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1974. – V. 96, No. 1. – P. 97–103.
39. Cotton F. A., Lin C., Murillo C. A., Supramolecular Arrays Based on Dimetal Building Units // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34, No. 10. – P. 759–771.
40. Knight L. K., Vukotic V. N., Viljoen E., Caputo C. B., Loeb S. J., Eliminating the need for independent counterions in the construction of metal–organic rotaxane frameworks (MORFs) // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 0, No. 37. – P. 5585–5587.

41. Belcher W. J., Longstaff C. A., Neckenig M. R., Steed J.W., Channel-containing 1D coordination polymers based on a linear dimetallic spacer // *Chem. Commun.* – 2002. – V. 0, No. 15. – P. 1602–1603.
42. Luan X.-J., Cai X.-H., Y.-Y.Wang, Li D.-S., Wang C.-J., Liu P., Hu H.-M., Shi Q.-Z., Peng S.-M., An Investigation of the Self-Assembly of Neutral, Interlaced, Triple-Stranded Molecular Braids // *Chem. Eur. J.* – 2006. – V. 12, No. 24. – P. 6281–6289.
43. Batten S. R., Hoskins B. F., Moubaraki B., Murray K. S., Robson R., An alternative to interpenetration whereby nets with large windows may achieve satisfactory space filling // *Chem. Commun.* – 2000. – V. 0, No. 13. – P. 1095–1096.
44. Papaefstathiou G. S., MacGillivray L. R., An Inverted Metal-Organic Framework with Compartmentalized Cavities Constructed by Using an Organic Bridging Unit Derived from the Solid State // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002. – V. 41, No. 12. – P. 2070–2073.
45. Ohmura T., Usuki A., Fukumori K., Ohta T., Ito M., Tatsumi K., New Porphyrin-Based Metal–Organic Framework with High Porosity: 2-D Infinite 22.2-Å Square-Grid Coordination Network // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45, No. 20. – P. 7988–7990.
46. Moulton B., Lu J., Zaworotko M. J., Periodic Tiling of Pentagons: The First Example of a Two-Dimensional (5_3^3)-net // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, No. 37. – P. 9224–9225.
47. Pickardt J., Struktur von catena- μ -(Hexa-methylentetramin-N,N')-[tetra- μ -acetato-dikupfer(II)] // *Acta Crystallogr.*, 1981, 37, 1753 – 1981. – V. B37. – P. 1753–1756.
48. Ackermann H., Weller F., Stief R., Dehnicke K., $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_4 \cdot 1/2 \{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ – ein Donor-Akzeptor-Komplex mit supramolekularer Struktur // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V. 626, No. 7. – P. 1496–1498.
49. H. Miyasaka, N. Motokawa, S. Matsunga, M. Yamashita, K. Sugimoto, T. Mori, N. Toyota and K. R. Dunbar, Control of Charge Transfer in a Series of $\text{Ru}_2^{\text{II,II}}/\text{TCNQ}$ Two-Dimensional Networks by Tuning the Electron Affinity of TCNQ Units: A Route to Synergistic Magnetic/Conducting Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, No. 5. – P. 1532–1544.
50. Miyasaka H., Campos-Fernandez C. S., Clerac R., Dunbar K. R., Hexagonal Layered Materials Composed of $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$ (M=Ru and Rh) Donors and TCNQ Acceptors // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2000. – V. 39, No. 21. – P. 3831–3835.
51. Mori W., Inoue F., Yoshida K., Nakayama H., Takamizawa S., Kishita M., Synthesis of New Adsorbent Copper(II) Terephthalate // *Chem. Lett.* – 1997. – V. 26, No. 12. – P. 1219–1220.

52. Seki K., Takamizawa S., Mori W., Characterization of microporous copper(II) dicarboxylates (fumarate, terephthalate, and trans-1,4- cyclohexanedicarboxylate) by gas adsorption // *Chem. Lett.* – 2001. – V. 30, No. 2. – P. 122–123.
53. Seki K., Mori W., Syntheses and Characterization of Microporous Coordination Polymers with Open Frameworks // *J. Phys. Chem. B* – 2002. – V. 106, No. 6. – P. 1380–1385.
54. Cotton F. A., Lin C., Murillo C. A., Supramolecular Arrays Based on Dimetal Building Units // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34, No. 10. – P. 759–771.
55. Pichon A., James S. L., An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends // *CrystEngComm* – 2008. – V. 10, No. 12. – P. 1839–1847.
56. Li Z.-Q., Qiu L.-G., Xu T., Wu Y., Wang W., Wu Z.-Y., Jiang X., Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method // *Mater. Lett.* – 2009. – V. 63, No. 1. – P. 78–80.
57. Zhang W., Kozachuk O., Medishetty R., Schneemann A., Wagner R., Khaletskaya K., Epp K., Fischer R.A., Controlled SBU Approaches to Isorecticular Metal-Organic Framework Ruthenium-Analogues of HKUST-1 // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2015. – No. 23. – P. 3913–3920.
58. Li J.-R., Timmons D. J., Zhou H.-C., Interconversion between Molecular Polyhedra and Metal–Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, No. 18. – P. 6368–6369.
59. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Cador O., Mikhalyova E. A., Lytvynenko A. S., Golhen S., Ouahab L., Ovcharenko V. I., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Pavlishchuk V. V., Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. – No. 32. – P. 5055–5057.
60. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Cador O., Golhen S., Shvets O. V., Ouahab L., Dobrokhotova Z. V., Ovcharenko V. I., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Pavlishchuk V. V., Structural Flexibility and Sorption Properties of 2D Porous Coordination Polymers Constructed from Trinuclear Heterometallic Pivalates and 4,4'-Bipyridine // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – No. 32. – P. 4985–4992.
61. Dorofeeva V. N., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Polunin R. A., Dobrokhotova Z. V., Cador O., Golhen S., Ouahab L., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., 2D Porous Honeycomb Polymers versus Discrete Nanocubes from Trigonal Trinuclear Complexes and

- Ligands with Variable Topology // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18, No. 16. – P. 5006–5012.
62. Sotnik S. A., Polunin R. A., Kiskin M. A., Kirillov A. M., Dorofeeva V. N., Gavrilenko K. S., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Kolotilov S. V., Heterometallic Coordination Polymers Assembled from Trigonal Trinuclear Fe₂Ni-Pivalate Blocks and Polypyridine Spacers: Topological Diversity, Sorption, and Catalytic Properties // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54, No. 11. – P. 5169–5181.
63. Lytvynenko A. S., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Cador O., Golhen S., Aleksandrov G. G., Mishura A. M., Titov V. E., Ouahab L., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Redox-Active Porous Coordination Polymers Prepared by Trinuclear Heterometallic Pivalate Linking with the Redox-Active Nickel(II) Complex: Synthesis, Structure, Magnetic and Redox Properties, and Electrocatalytic Activity in Organic Compound Dehalogenation in Heterogeneous Medium // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, No. 10. – P. 4970–4979.
64. Serre C., Millange F., Surblé S., Férey G., A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43, No. 46. – P. 6285–6289.
65. Surblé S., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Férey G., A new isorecticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 0, No. 3. – P. 284–286.
66. Surblé S., Millange F., Serre C., Férey G., Walton R. I., An EXAFS study of the formation of a nanoporous metal–organic framework: evidence for the retention of secondary building units during synthesis // *Chem. Commun.* – 2006. – V. 0, No. 14. – P. 1518–1520.
67. Cundy C. S., Cox P. A., The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2005. – V. 82, No. 1-2. – P. 1–78.
68. Wongsakulphasatch S., Nouar F., Rodriguez J., Scott L., Le Guillouzer C., Devic T., Horcajada P., Grenèche J.-M., Llewellyn P. L., Vimont A., Clet G., Daturid M., Serre C., Direct accessibility of mixed-metal (III/II) acid sites through the rational synthesis of porous metal carboxylates // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, No. 50. – P. 10194–10197.
69. Feng D., Wang K., Wei Z., Chen Y.-P., Simon C. M., Arvapally R. K., Martin R. L., Bosch M., Liu T.-F., Fordham S., Yuan D., Omary M. A., Haranczyk M., Smit B., Zhou H.-C., Kinetically tuned dimensional augmentation as a versatile synthetic route towards robust metal–organic frameworks // *Nat. Commun.* – 2014. – No. 5. – P. 5723.

70. Kim Y. J., Jung D.-Y., Structure evolution and coordination modes of metal-carboxylate frameworks with robust linear trinuclear complexes as building units // *CrystEngComm*. – 2012. – V. 14, No. 14. – P. 4567–4569.
71. Hausdorf S., Baitalow F., Bohle T., Rafaja D., Mertens F. O. R. L., Main-Group and Transition-Element IRMOF Homologues // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132, No. 32. – P. 10978–10981.
72. Nayuk R., Zacher D., Schweins R., Wiktor C., Fischer R. A., van Tendeloo G., Huber K., Modulated Formation of MOF-5 Nanoparticles—A SANS Analysis // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – V. 116, No. 10. – P. 6127–6135.
73. Hermes S., Witte T., Hikov T., Zacher D., Bahnmüller S., Langstein G., Huber K., Fischer R.A., Trapping Metal-Organic Framework Nanocrystals: An in-Situ Time-Resolved Light Scattering Study on the Crystal Growth of MOF-5 in Solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, No. 17. – P. 5324–5325.
74. Zacher D., Nayuk R., Schweins R., Fischer R. A., Huber K., Monitoring the Coordination Modulator Shell at MOF Nanocrystals // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, No. 9. – P. 4859–4863.
75. Prochowicz D., Sokołowski K., Justyniak I., Kornowicz A., Fairen-Jimenez D., Friščić T., Lewiński J., A mechanochemical strategy for IRMOF assembly based on pre-designed oxo-zinc precursors // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51, No. 19. – P. 4032–4035.
76. Cubillas P., Etherington K., Anderson M. W., Attfield M. P., Crystal growth of MOF-5 using secondary building units studied by in situ atomic force microscopy // *CrystEngComm* – 2014. – V. 16, No. 42. – P. 9834–9841.
77. Guillerme V., Gross S., Serre C., Devic T., Bauerc M., Férey G., A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46, No. 5. – P. 767–769.
78. Užarević K., Wang T. C., Moon S.-Y., Fidelli A. M., Hupp J. T., Farha O. K., Friščić T., Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal–organic frameworks // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52, No. 10. – P. 2133–2136.
79. Nakata K., Miyasaka H., Sugimoto K., Ishii T., Sugiura K., Yamashita M., Construction of a One-Dimensional Chain Composed of Mn₆ Clusters and 4,4'-Bipyridine Linkers: The First Step for Creation of “Nano-Dots-Wires” // *Chem. Lett.* – 2002. – V. 31, No. 7. – P. 658–659.

80. Ovcharenko V., Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V., Synthesis and Structure of Heterospin Compounds Based on the $[\text{Mn}_6(\text{O})_2\text{Piv}_{10}]$ -Cluster Unit and Nitroxide // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, No. 11. – P. 3332–3334.
81. Malaestean I. L., Ellern A., van Leusen J., Kravtsov V. C., Kögerler P., Baca S. G., Cluster-based networks: assembly of a (4,4) layer and a rare T-shaped bilayer from $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{O}_2(\text{RCOO})_{10}]$ coordination clusters // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16, No. 29. – P. 6523–6525.
82. Marshall J. H., Preparation and characterization of tetrakis(2,4-pentanedionato)hexakis(benzotriazolato)pentacopper(II) // *Inorg. Chem.* – 1978. – V. 17, No. 12. – P. 3711–3713.
83. Biswas S., Tonigold M., Volkmer D., Homo- and Heteropentanuclear Coordination Compounds with T_d Symmetry – the Solid State Structures of $[\text{MZn}_4(\text{L})_4(\text{L}')_6]$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ or Zn ; $\text{L} = \text{chloride}$ or acac ; $\text{L}' = 1,2,3\text{-benzotriazolate}$) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – V. 634, No. 14. – P. 2532–2538.
84. Wang X.-L., Qin C., Wu S.-X., Shao K.-Z., Lan Y.-Q., Wang S., Zhu D.-X., Su Z.-M., Wang E.-B., Bottom-up synthesis of porous coordination frameworks: apical substitution of a pentanuclear tetrahedral precursor // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48, No. 29. – P. 5291–5295.
85. Zhang L., Clerac R., Onet C. I., Venkatesan M., Heijboer P., Schmitt W., Supramolecular Approach by Using Jahn–Teller Sites to Construct a $\{\text{Mn}_{13}\}$ -Based Coordination Polymer and Modify its Magnetic Properties // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18, No. 44. – P. 13984–13988.
86. Liu Y.-Y., Grzywa M., Weil M., Volkmer D., $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{DABCO})_2] \cdot 0.5\text{DABCO} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (“MFU-5”): Modular synthesis of a zeolite-like metal-organic framework constructed from tetrahedral $\{\text{Cu}_4\text{OCl}_6\}$ secondary building units and linear organic linkers // *J. Solid. State. Chem.* – 2010. – V. 183, No. 1. – P. 208–217.
87. Dybtsev D. N., Sopianik 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.
88. Yaghi O. M., Davis C. E., Li G., Li H., *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, No. 12. – P. 2861–2268.
89. CrysAlisPro 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction. 2015.
90. Sheldrick G. M., SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.

91. Sheldrick G. M., Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – P. 3–8.
92. Spek A. L., PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – P. 9–18.
93. Dobrohotova Zn. V., Sidorov A. A., Kiskin M. A., Aleksandrov G. G., Gavrichev K. S., Tyurin A. V., Emelina A. L., Bykov M. A., Bogomyakov A. S., Malkerova I. P., Alihanian A. S., Novotortsev V. M., Eremenko I. L., Synthesis, structure, solid-state thermolysis, and thermodynamic properties of new heterometallic complex $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6(\text{NEt}_3)_2$ // *J. Sol. St. Chem.* – 2010. – V. 183, No. 10. – P. 2475–2482.
94. Dobrokhotova Zh., Emelina A., Sidorov A., Aleksandrov G., Kiskin M., Koroteev P., Bykov M., Fazylbekov M., Bogomyakov A., Novotortsev V., Eremenko I., Synthesis and characterization of Li(I)–M(II) (M = Co, Ni) heterometallic complexes as molecular precursors for LiMO_2 // *Polyhedron* – 2011. – V. 30, No. 1. – P 132–141.
95. Bykov M., Emelina A., Kiskin M., Sidorov A., Aleksandrov G., Bogomyakov A., Dobrokhotova Zh., Novotortsev V., Eremenko I., Coordination polymer $[\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{Piv})_6(\text{L})_2]_n$ (L = 2-amino-5-methylpyridine) as a new molecular precursor for LiCoO_2 cathode material // *Polyhedron* – 2009. – V. 28, No. 16. – P. 3628–3634.
96. Gol'dberg A. E., Nikolaevskii S. A., Kiskin M. A., Sidorov A. A., Eremenko I. L., Syntheses and Structures of Heterometallic Complexes M–Co(II) (M = Li(I), Mg(II), and Eu(III)) with Anions of 2-Naphthoic Acid. An Influence of the Heterometal on the Structure of the Complex // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2015. – V. 41, No. 12. – P. 777–786.
97. Cheprakova E. M., Verbitskiy E. V., Kiskin M. A., Aleksandrov G. G., Slepukhin P. A., Sidorov A. A., Starichenko D. V., Shvachko Y. N., Eremenko I. L., Rusinov G. L., Charushin V. N., Synthesis and characterization of new complexes derived from 4-thienyl substituted pyrimidines // *Polyhedron* – 2015. – V. 100. – P. 89–99.
98. Evstifeev I. E., Kiskin M. A., Bogomyakov A. S., Sidorov A. A., Novotortsev V. M., Eremenko I. L., Structure and Magnetic Properties of Heterometallic Coordination Carboxylate Polymers with Cobalt and Lithium Atoms // *Crystallogr. Rep.* – 2011. – V. 56, No. 5. – P. 842–847.
99. Cui Y., Chen G., Ren J., Qian Y., Huang J., Syntheses, Structures and Magnetic Behaviors of Di- and Trinuclear Pivalate Complexes Containing Both Cobalt(II) and Lanthanide(III) Ions // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39, No. 18. – P. 4165–4168.
100. Fursova E. Yu., Kuznetsova O. V., Ovcharenko V. I., Romanenko G. V., Bogomyakov A. S., Kiskin M. A., Eremenko I. L., Heterospin mixed ligand heterotrinnuclear

- CoII, GdIII, CoII complex with nitronyl nitroxide* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2007. – V. 56, No. 9. – P. 1805–1808.
101. Wu B., Synthesis and crystal structure of d–f heteronuclear Gd(III)–Co(II) system // *J. Coord. Chem.* – 2008. – V. 61, No. 16. – P. 2558–2562.
 102. Kiskin M., Zorina-Tikhonova E., Kolotilov S., Goloveshkin A., Romanenko G., Efimov N., Eremenko I., Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Family of Complexes Containing a {Co^{II}₂Dy^{III}} Pivalate Core and a Pentanuclear Co^{II}₄Dy^{III} Derivative // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – DOI: 10.1002/ejic.201701056.
 103. Huang Y.-L., Zhong D.-C., Jiang L., Gong Y.-N., Lu T.-B., Two Li–Zn Cluster-Based Metal–Organic Frameworks: Strong H₂/CO₂ Binding and High Selectivity to CO₂ // *Inorg. Chem.* – 2017. – V. 56, No. 2. – P. 705–708.
 104. Caskey S. R., Matzger A. J., Selective Metal Substitution for the Preparation of Heterobimetallic Microporous Coordination Polymers // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, No. 18. – P. 7942–7944.
 105. Saha D., Hazra D. K., Maity T., Koner S., Heterometallic Metal–Organic Frameworks That Catalyze Two Different Reactions Sequentially // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, No. 12. – P. 5729–5731.
 106. Zhang X., Chen C., Liu X., Gao P., Hu M., Series of chiral interpenetrating 3d–4f heterometallic MOFs: Luminescent sensors and magnetic properties // *J. Sol. St. Chem.* – 2017. – V. 253. – P. 360–366.
 107. Qi X., Jin Y., Li N., Wang Z., Wang K., Zhang Q., A luminescent heterometallic metal–organic framework for the naked-eye discrimination of nitroaromatic explosives // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53, No. 74. – P. 10318–10321.
 108. 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. Структ. Хим.* – 2018. В печати.
 109. 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 [Co₂Gd(NO₃)(piv)₆(py)₂] and coordination polymer [{CoGd(dma)₂]₂(bdc)₅]•4DMA: the synthesis, structure, and properties // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2016. – V. 65, No. 11. – P. 2601–2606.
 110. Sapianik 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. В печати.

111. Sopianik 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.
112. Oh M., Rajput L., Kim D., Moon D., Soo Lah M., Crystal-to-Crystal Transformations of a Series of Isostructural Metal–Organic Frameworks with Different Sizes of Ligated Solvent Molecules // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52, No. 7. – P. 3891–3899.
113. Huang X., Chen Y., Lin Z., Ren X., Song Y., Xu Z., Dong X., Li X., Hu C., Wang B., Zn-BTC MOFs with active metal sites synthesized via a structure-directing approach for highly efficient carbon conversion // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50, No. 20. – P. 2624–2627.
114. Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M., Polycatenation, polythreading and polyknotting in coordination network chemistry // *Coord. Chem. Rev.* – 2003. – V. 246, No. 1-2. – P. 247–289.
115. Yang H., Li T., Wang F., Zhang J., Unusual heterometallic ZnMg(COO)₃ building blocks for the construction of a homochiral srs-type metal-organic framework // *Inorg. Chem. Commun.* – 2012. – V. 48, No. 16. – P. 86–88.
116. Yi F.-Y., Wang Y., Li J.-P., Wu D., Lan Y.-Q., Sun Z.-M., An ultrastable porous metal–organic framework luminescent switch towards aromatic compounds // *Mater. Horiz.* – 2015. – No. 2. – P. 245–251.
117. Takashima Y., Martínez Martínez V., Furukawa S., Kondo M., Shimomura S., Uehara H., Nakahama M., Sugimoto K., Kitagawa S., Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework // *Nat. Commun.* – 2011. – No. 2. – P. 168.
118. Guo Y., Feng X., Han T., Wang S., Lin Z., Dong Y., Wang B., Tuning the Luminescence of Metal–Organic Frameworks for Detection of Energetic Heterocyclic Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014 – V. 136, No. 44. – P. 15485–15488.
119. Binnemans K., *Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials* // *Chem. Rev.* – 2009. – V. 109, No. 9. – P. 4283–4374.
120. Moore E. G., Samuel A. P. S., Raymond K. N., From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence // *Acc. Chem. Res.* – 2009. – V. 42, No. 4. – P. 542–552.
121. Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M., Luminescent Lanthanide Complexes as Photochemical Supramolecular Devices // *Coord. Chem. Rev.* – 1993. – V. 123. – P. 201–228.

122. Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G., Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39, No. 1. – P. 189–227.
123. Sapchenko S. A., Dybtsev D. N., Samsonenko D. G., Fedin V. P., Synthesis, crystal structures, luminescent and thermal properties of two new metal–organic coordination polymers based on zinc(II) carboxylates // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34, No. 11. – P. 2445–2450.
124. Geranmayeh S., Abbasi A., Skripkin M. Y., Badiei A., A novel 2D zinc metal-organic framework: Synthesis, structural characterization and vibrational spectroscopic studies // *Polyhedron* – 2012. – V. 45, No. 1. – P. 204–212.
125. Rodríguez N. A., Parraab R., Grela M. A., Structural characterization, optical properties and photocatalytic activity of MOF-5 and its hydrolysis products: implications on their excitation mechanism // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5, No. 89. – P. 73112–73118.
126. Braverman M. A., Supkowski R. M., LaDuca R. L., Luminescent zinc and cadmium complexes incorporating 1,3,5-benzenetricarboxylate and a protonated kinked organodiimine: From a hydrogen-bonded layer motif to thermally robust two-dimensional coordination polymers // *J. Sol. St. Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 1852–1862.
127. He J., Zhang J.-X., Tan G.-P., Yin Y.-G., Zhang D., Hu M.-H., Second Ligand-Directed Assembly of Photoluminescent Zn(II) Coordination Frameworks // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – V. 7, No. 8. – P. 1508–1513.
128. Koltunova T. K., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I., Dybtsev D. N., Fedin V. P., Synthesis, crystal structure, thermal stability, and luminescent properties of lithium trimesate coordination polymer // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* – 2015. – V. 64, No. 12. – P. 2903–2907.
129. Li J., Ma C., He G., Qiu L., Polymeric frameworks constructed from Zn with benzenetricarboxylic acid ligands and monodentate 4,4'-bipyridine: hydrothermal synthesis, crystal structures and luminescence // *J. Coord. Chem.* – 2008. – V. 61, No. 2. – P. 251–261.
130. Wang H., Yang W., Sun Z.-M., Mixed-Ligand Zn-MOFs for Highly Luminescent Sensing of Nitro Compounds // *Chem. Asian J.* – 2013. – V. 8, No. 5. – P. 982–989.
131. Aliev S. B., Samsonenko D. G., Rakhmanova M. I., Dybtsev D. N., Fedin V. P., Syntheses and Structural Characterization of Lithium Carboxylate Frameworks and Guest-Dependent Photoluminescence Study // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14, No. 9. – P. 4355–4363.

132. Chaudhari A. K., Nagarkar S. S., Joarder B., Ghosh S. K., A Continuous π -Stacked Starfish Array of Two-Dimensional Luminescent MOF for Detection of Nitro Explosives // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13, No. 8. – P. 3716–3721.
133. Zhang H., Jiang W., Yang J., Liu Y.-Y., Song S., Ma J.-F., Four coordination polymers constructed by a novel octacarboxylate functionalized calix[4]arene ligand: syntheses, structures, and photoluminescence property // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16, No. 42. – P. 9939–9946.
134. Xiang H., Gao W.-Y., Zhong D.-C., Jiang L., Lu T.-B., The diverse structures of Cd(II) coordination polymers with 1,3,5-benzenetricarboxylate tuned by organic bases // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13, No. 19. – P. 5825–5832.
135. Xu G., Lv J., Guo P., Zhou Z., Du Z., Xie Y., Two ligand-length-tunable interpenetrating coordination networks with stable Zn²⁺ unit as three-connected uninode and supramolecular topologies // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15, No. 22. – P. 4473–4482.
136. Lan A., Li K., Wu H., Olson D. H., Emge T. J., Ki W., Hong M., Li J., A Luminescent Microporous Metal–Organic Framework for the Fast and Reversible Detection of High Explosives // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48, No. 13. – P. 2334–2338.
137. Song J.-L., Zhao H.-H., Mao J.-G., Dunbar K. R., New Types of Layered and Pillared Layered Metal Carboxylate-Phosphonates Based on the 4,4'-Bipyridine Ligand // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, No. 10. – P. 1884–1889.
138. Croitor L., Coropceanu E. B., Siminel A. V., Kravtsov V. C., Fonari M. S, Polymeric Zn(II) and Cd(II) Sulfates with Bipyridine and Dioxime Ligands: Supramolecular Isomerism, Chirality, and Luminescence // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11, No. 8. – P. 3536–3544.
139. Song X.-Z., Song S.-Y., Zhao S.-N., Hao Z.-M., Zhu M., Meng X., Zhang H.-J., Two high-connected metal–organic frameworks based on d¹⁰-metal clusters: syntheses, structural topologies and luminescent properties // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42, No. 23. – P. 8183–8187.
140. McManus G. J., Perry IV J. J., Perry M., Wagner B. D., Zaworotko M. J., Exciplex Fluorescence as a Diagnostic Probe of Structure in Coordination Polymers of Zn²⁺ and 4,4'-Bipyridine Containing Intercalated Pyrene and Enclathrated Aromatic Solvent Guests // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, No. 29. – P. 9094–9101.
141. Alsmail N. H., Suyetin M., Yan Y., Cabot R., Krap C. P., Lü J., Easun T. L., Bichoutskaia E., Lewis W., Blake A. J., Schröder M., Analysis of High and Selective Uptake of CO₂ in an Oxamide-Containing {Cu₂(OOCR)₄}-Based Metal–Organic Framework // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20, No. 24. – P. 7317–7324.

142. Yoon M., Moon D., New Zr (IV) based metal-organic framework comprising a sulfur-containing ligand: Enhancement of CO₂ and H₂ storage capacity // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2015. – V. 215. – P. 116–122.
143. Sopianik 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.
144. Andirova D., Cogswell C.F., Lei Y., Choi S., Effect of the structural constituents of metal organic frameworks on carbon dioxide capture // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2016. – V. 219. – P. 276–305.
145. Wang J., Huang L., Yang R., Zhang Z., Wu J., Gao Y., Wang Q., O'Hareb D., Zhong Z., Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – V. 7, No. 11. – P. 3478–3518.
146. Bai Y. X., Qian J. W., Zhao Q., Xu Y., Ye S. R., Compatibility of PTET-60/CA blends and separation performance of their membranes for benzene/cyclohexane mixture by pervaporation // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – V. 102, No. 3. – P. 2832–2838.
147. <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/benzene/>
148. Sing K.S.W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 603–619.
149. Liu J., Thallapally P. K., McGrail B. P., Brown D. R., Liua J., Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, No. 6. – P. 2308–2322.
150. Chaemchuen S., Kabir N. A., Zhou K., Verpoort F., Metal-organic frameworks for upgrading biogas via CO₂ adsorption to biogas green energy // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42, No. 24. – P. 9304–9332.
151. D'Alessandro D. M., Smit B., Long J. R., Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49, No. 35. – P. 6058–6082.
152. Belmabkhout Y., Guillerm V., Eddaoudi M., Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: Are Metal-Organic Frameworks becoming the new benchmark materials? // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 296. – P. 386–397.
153. Liao, P.-Q.; Chen, X.-W.; Liu, S.-Y.; Li, X.-Y.; Xu, Y.-T.; Tang, M.; Rui, Z.; Ji, H.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Putting an ultrahigh concentration of amine groups into a

metal–organic framework for CO₂ capture at low pressures // *Chem. Sci.* – 2016. – V. 7, No. 10. – P. 6528–6533.

154. 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 ИНХ 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. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов полученных металл-органических координационных полимеров и их соединений включения.