

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

На правах рукописи

ЧЕПЛАКОВА Анастасия Михайловна

**Металл-органические координационные полимеры
на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых
кислот: синтез, строение, адсорбционные свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
чл.-к. РАН, д.х.н. Федин Владимир Петрович

Новосибирск – 2019

Содержание

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
Введение	11
1.1. Реакционная способность перфторированных ароматических карбоновых кислот	12
1.2. МОКП на основе анионов изомерных фталевых кислот	17
1.2.1. МОКП на основе анионов фталевой кислоты 1,2-tFBDC ²⁻	17
1.2.2. МОКП на основе анионов изофталевой кислоты 1,3-tFBDC ²⁻	21
1.2.3. МОКП на основе анионов терефталевой кислоты tFBDC ²⁻	25
1.3. Координационные соединения с анионами oFBPDC²⁻	37
Заключение	39
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	41
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	55
3.1. Синтез, взаимные превращения и гидролитическая стабильность МОКП, образованных Sc(III) и анионами tFBDC²⁻	55
3.2. Описание кристаллических структур МОКП, образованных Sc(III) и анионами tFBDC²⁻	58
3.3. Адсорбционные свойства МОКП, образованных Sc(III) и tFBDC²⁻	65
3.4. Синтез МОКП, образованных Zn(II) и анионами oFBPDC²⁻	67
3.5. Описание кристаллических структур МОКП на основе Zn(II) и анионов oFBPDC²⁻	70
3.6. Свойства МОКП на основе Zn(II) и анионов oFBPDC²⁻	82
3.6.1. Физико-химическая характеристика.....	82
3.6.2. Адсорбционные свойства	84
3.6.2.1. Текстуальные характеристики	84
3.6.2.2. Гидрофобные свойства МОКП 19 и 20	87
3.6.2.3. Адсорбция газов и паров C6-углеводородов МОКП 19	88
3.7. Синтез и свойства UiO-67-F8	90
3.7.1 Синтез UiO-67-F8 и UiO-67	91

3.7.2 Термическая стабильность и текстурные характеристики UiO-67-F8 и UiO-67	92
3.7.3. Стабильность UiO-67-F8 в различных средах.....	94
3.7.4. Гидрофобные свойства UiO-67-F8 и UiO-67.....	95
3.7.5. Адсорбция газов UiO-67-F8 и UiO-67.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	99
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	100
БЛАГОДАРНОСТИ	102
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103
ПРИЛОЖЕНИЕ	116

Список использованных обозначений

Химические соединения

МОКП	металл-органический координационный полимер
H₂tFBDC	тетрафтортерефталевая кислота
tFBDC²⁻	тетрафтортерефталат-анион
H₂BDC	терефталевая кислота
BDC²⁻	терефталат-анион
H₂(1,2-tFBDC)	тетрафторфталеваая кислота
1,2-tFBDC²⁻	тетрафторфталат-анион
H₂(1,3-tFBDC)	тетрафторизофталеваая кислота
1,3-tFBDC²⁻	тетрафторизофталат-анион
H₂oFBPDC	октафторбифенил-4,4'-дикарбоновая кислота
oFBPDC²⁻	октафторбифенил-4,4'-дикарбоксилат-анион
H₂BPDC	бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота
BPDC²⁻	бифенил-4,4'-дикарбоксилат-анион
2,2'-bpy	2,2'-бипиридил
4,4'-bpy, bpy	4,4'-бипиридил
bpe	1,2-бис(4-пиридил)этан
phen	1,10-фенантролин
tpt	2,4,6-трис-(4-пиридил)-1,3,5-триазин
dabco	1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан
ur	уротропин, гексаметилентетраамин
tBuOH	трет-бутанол
iPrOH	изопропанол
EtOH	этанол
MeOH	метанол
THF, thf	тетрагидрофуран
DMF	<i>N,N</i> -диметилформаид
DMA	<i>N,N</i> -диметилацетаид
DEF	<i>N,N</i> -диэтилформаид
NMP	<i>N</i> -метилпирролидон
DMSO, dmsO	диметилсульфоксид

Методы исследования

РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
ИК	инфракрасная спектроскопия
ТГА	термогравиметрический анализ
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

Обозначения физических величин

<i>S(BET)</i>	удельная площадь поверхности, рассчитанная по модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)
<i>S(Langmuir)</i>	удельная площадь поверхности, рассчитанная по модели Ленгмюра
<i>V_p</i>	объем пор
<i>V_{ads.}</i>	объем адсорбированного газа (н.у.)
IAST	Ideal Adsorbed Solution Theory теория идеального адсорбционного раствора

Введение

Актуальность темы исследования

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

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

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на существенные достижения в химии МОКП, содержащих в своём составе анионы нефторированных карбоновых кислот, химия МОКП с их фторированными аналогами, существенно менее развита. Это объясняется в первую очередь ограниченной коммерче-

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

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

Цель работы

Целью настоящей работы являлся синтез новых МОКП, в том числе перманентно пористых, на основе анионов тетрафтортерефталевой ($tFBDC^{2-}$) и октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты ($oFBPDC^{2-}$), установление их кристаллических структур и изучение поверхностных свойств таких МОКП: адсорбция газов (N_2 , CO_2 , углеводороды) и паров летучих жидкостей (вода, бензол, циклогексан), селективность адсорбции, гидрофобность.

Научная новизна

Разработаны методики синтеза 20 новых координационных соединений, которые образованы анионами перфторированных терефталевой $tFBDC^{2-}$ и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот $oFBPDC^{2-}$ и определены закономерности синтеза таких соединений. Установлено, что образование МОКП на основе перфторированных лигандов происходит при температурах до $80^\circ C$ в растворителях с координирующей способностью, меньшей чем у *N,N*-диметилформаида (**DMF**) (спирты, ацетон, тетрагидрофуран (**THF**), ацетонитрил). Показано, что введение в реакционную смесь бензола, воды, этиленгликоля, **DMF** влияет на образование координационного полимера, степень его кристалличности или приводит к МОКП с другим химическим составом и кристаллической структурой. Кристаллические структуры новых координационных соединений установлены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Присутствие атомов фтора в структуре органического лиганда придаёт гидрофобные свойства и повышает устойчивость цинковых МОКП с анионами $oFBPDC^{2-}$ к действию во-

ды. Перманентно пористые МОКП на основе перфторированных дикарбоксилатных лигандов проявляют селективность адсорбции по отношению к газам и парам летучих жидкостей. Микропористый МОКП $[Zn_2(dabco)(oFBPDC)_2]$ (**dabco** – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан) проявляет селективную адсорбцию по отношению к бинарным газовым смесям CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , бензол/циклогексан. На примере адсорбции N_2 , CO_2 , CH_4 , C2-углеводородов изоструктурными циркониевыми МОКП UiO-67 и UiO-67-F8, образованными анионами нефторированной и перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислот, продемонстрировано, что введение атомов фтора в состав органического лиганда незначительно изменяет селективность адсорбции при сохранении такой же высокой гидролитической стабильности и сопоставимой пористости.

Практическая значимость

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

Методология работы

Данная работа выполнена в области синтетической химии координационных соединений, имеющих полимерное строение. Значительную часть исследования представляет собой установление условий синтеза новых координационных полимеров, установление их кристаллической структуры методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (**РСА**), масштабирование и оптимизация условий синтеза с целью получения образцов МОКП в необходимых количествах. Для подтверждения фазового и химического состава использовали следующие физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (**РФА**), инфракрасная спектроскопия (**ИК**), элементный CHNF анализ и термогравиметрия. Текстуальные характеристики образцов МОКП изучались методом низкотемпературной адсорбции N_2 и CO_2 . По данным однокомпонентных изотерм адсорбции газов (N_2 , CO_2 , CH_4 , этан, этилен, ацетилен) и паров жидкостей (вода, бензол, циклогексан) при температурах, близких к комнатной температуре, рассчитывались изостерические теплоты адсорбции и факторы селективности. Изостерические теплоты адсорбции рассчитывались вириальным методом. Значения факторов селективности были получены тремя различными способами: 1) как отношение адсорб-

ционных ёмкостей; 2) как отношение констант Генри на начальных участках однокомпонентных изотерм адсорбции; 3) по теории идеального адсорбционного раствора (IAST – ideal adsorbed solution theory).

На защиту выносятся:

– методики синтеза и данные о составе и строении новых координационных соединений, содержащих анионы tFBDC²⁻ и oFBPDC²⁻;

– методики активации и результаты измерений адсорбционных свойств новых координационных полимеров, образованных катионами Sc(III), Zn(II), Zr(IV) и анионами tFBDC²⁻ и oFBPDC²⁻ по отношению к N₂ при 77К и CO₂ при 195К;

– результаты измерений адсорбционных свойств координационных полимеров [Zn₂(dabco)(oFBPDC)₂], циркониевых МОКП, образованных анионами BPDC²⁻ и oFBPDC²⁻ (UiO-67 и UiO-67-F8), по отношению к N₂, CO₂, CH₄, C₂-углеводородам, парам воды, бензола и циклогексана в диапазоне температур 273 – 298К;

– результаты расчетов изостерических теплот и факторов селективности адсорбции пористыми координационными полимерами [Zn₂(dabco)(oFBPDC)₂], UiO-67 и UiO-67-F8 в диапазоне температур 273 – 298К.

Личный вклад автора

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

Апробация

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

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

Публикации

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

Степень достоверности результатов исследований

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

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

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

Объём и структура работы

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

Глава 1. Литературный обзор

Введение

Металл-органическими координационными полимерами (МОКП) называются соединения, в которых катионы металлов координированы мостиковыми органическими лигандами с образованием цепочек, слоёв или каркаса. Если вещество содержит в своей структуре полости или каналы, в которые возможно обратимое включение гостевых молекул, то оно называется пористым. Пористые МОКП обладают необычным сочетанием свойств, выделяющих их среди других классов пористых материалов. К этим свойствам относятся огромные удельные площади поверхностей, большое разнообразие структурных типов и возможность построения каркасов со ступенчато увеличивающимися размерами полостей и каналов, возможность постсинтетической модификации с целью получения материалов с заданными свойствами. Все это делает пористые МОКП перспективными материалами для хранения, очистки и разделения газов и жидкостей, гетерогенного катализа, создания лекарств пролонгированного действия, создания люминесцентных сенсоров, дизайна материалов с высокой ионной и электронной проводимостью [1].

Одним из способов варьирования и придания новых свойств МОКП является использование мостиковых органических лигандов с определёнными функциональными группами. Например, введение атомов фтора в состав органического лиганда может привести к увеличению интенсивности фотолюминесценции [2], возрастанию стабильности МОКП и увеличению адсорбционной ёмкости [3], увеличению Льюисовской кислотности координационно ненасыщенных металлических центров [5], появлению гидрофобных свойств [4]. Другие примеры подробно описаны в обзорах [6, 7]. В указанных обзорах идёт речь о МОКП, в которых атомы фтора содержатся как в составе органического лиганда (F- или CF₃-группы), так и в составе неорганических анионов типа [SiF₆]²⁻ и [BF₄]⁻. В этом литературном обзоре пойдёт речь только о тех координационных соединениях, для синтеза которых были использованы перфторированные ароматические карбоновые кислоты. Обзор разбит на три части. Первая часть посвящена обсуждению реакционной способности фторированных ароматических карбоновых кислот по сравнению с их нефторированными или частично фторированными аналогами. В последующей части будут приведены примеры координационных соединений, построенных анионами перфторированной фталевой (**1,2-tFBDC**²⁻), изофталевой (**1,3-tFBDC**²⁻) и терефталевой кислот (Рис. 1), если они не были упомянуты ранее в первой части. При этом мы задаёмся целью не описать все примеры, представленные в научной литературе, а рассмотреть только соединения, которые наиболее важны с точки зрения методов синтеза, структурного разнообразия и дизайна, или которые проявляют интересные свойства.

Поскольку о координационных возможностях аниона перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты oFBPDC^{2-} (Рис. 1) известно крайне мало, в третьей части литературного обзора будут рассмотрены все примеры координационных соединений, содержащих в качестве лиганда такой анион.

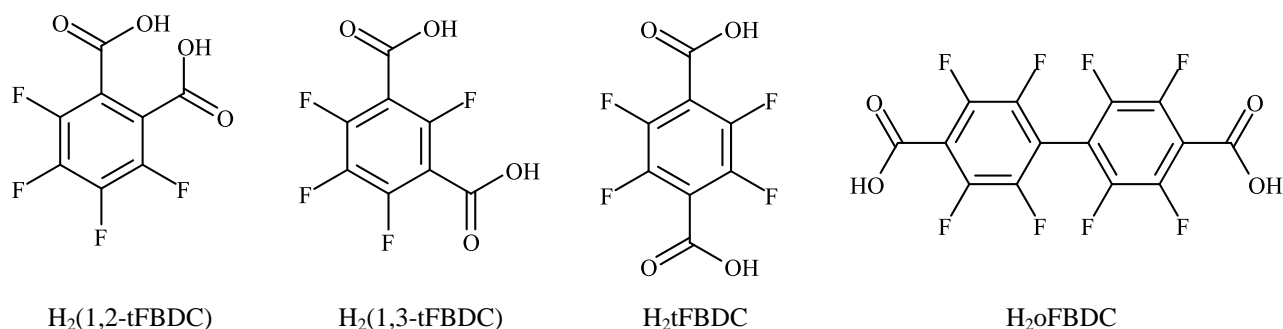


Рис. 1. Структурные формулы перфторированных ароматических карбоновых кислот: $\text{H}_2(1,2\text{-tFBDC})$, $\text{H}_2(1,3\text{-tFBDC})$, H_2tFBDC , H_2oFBDC .

1.1. Реакционная способность перфторированных ароматических карбоновых кислот

Замещение атомов водорода на атомы фтора в органических соединениях существенным образом изменяет их физические и химические свойства, а именно полярность, поляризуемость, растворимость, поверхностное натяжение, липофильность, кислотность и способность образовывать водородные связи [8, 9]. Все это может быть проиллюстрировано и на примере сравнения свойств фторированных, частично и полностью фторированных ароматических карбоновых кислот.

В первую очередь, наличие электроноакцепторных заместителей усиливает кислотные свойства карбоновых кислот, а разница в значения констант кислотности составляет приблизительно 2–3 порядка (Табл. 1). Это приводит к тому, что образование комплексов металлов с анионами фторированных карбоновых кислот может происходить при более низких температурах (вплоть до комнатной температуры), чем аналогичных комплексов с нефторированными соединениями. В то же время, температурный диапазон при работе с фторированными карбоновыми кислотами ограничен сверху из-за возможности протекания нежелательных побочных процессов. Так, сообщается, что при нагревании водных растворов перфторированных бензолдикарбоновых кислот в присутствии ацетатов двухвалентных металлов (Co, Mn, Zn) выше 150°C происходит дефторирование ароматической кислоты, о чем свидетельствует образование нерастворимых фторидов металлов [10]. Нагревание дикарбоновых ароматических кислот приводит к их декарбоксилированию и образованию соответствующих тетрафторбензойных кислот. Например, твёрдая тетрафтортерефталевая кислота претерпевает декарбоксилирование с образованием 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты при $220\text{--}290^\circ\text{C}$

[11]. Декарбокислирование кислот может происходить и в растворе. Сообщается, что в DMF тетрафторфталева кислота превращается в 2,3,4,5-тетрафторбензойную кислоту с выходом 64% при 145°C [12].

Т а б л и ц а 1

Значения констант кислотности замещённых и незамещённых ароматических карбоновых кислот

Кислота	pK_{a1}	pK_{a2}	Источник
бензойная кислота	4,19	-	[13]
пентафторбензойная кислота	1,60	-	
терефталева кислота	3,51	4,28	[14]
тетрафтортерефталева кислота	1,42	1,73	

Нагревание перфторированной дикарбоновой кислоты при высокой температуре в присутствии катионов металлов приводит к образованию комплексов с продуктами её декарбокислирования. Например, молекулярный комплекс $[Co_2(2,2'-bpy)_2(H_2O)_2(1,2-tFBDC)_2]$ (Рис. 2а) образуется при взаимодействии $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2,2'-бипиридила (**2,2'-bpy**) и тетрафторфталева кислоты в водном растворе при 120°C [15]. Нагревание точно такой же реакционной смеси при 150°C приводит к образованию комплекса $Co(III) [Co(2,2'-bpy)_2(1,2-tFBA)](NO_3) \cdot 3H_2O$ (здесь 1,2-tFBA – дианион тетрафторбензойной кислоты) со связью $Co-C$ (длина 1,932 Å) (Рис. 2б). Важно отметить, что этот комплекс не образуется, если использовать в синтезе тетрафторбензойную кислоту.

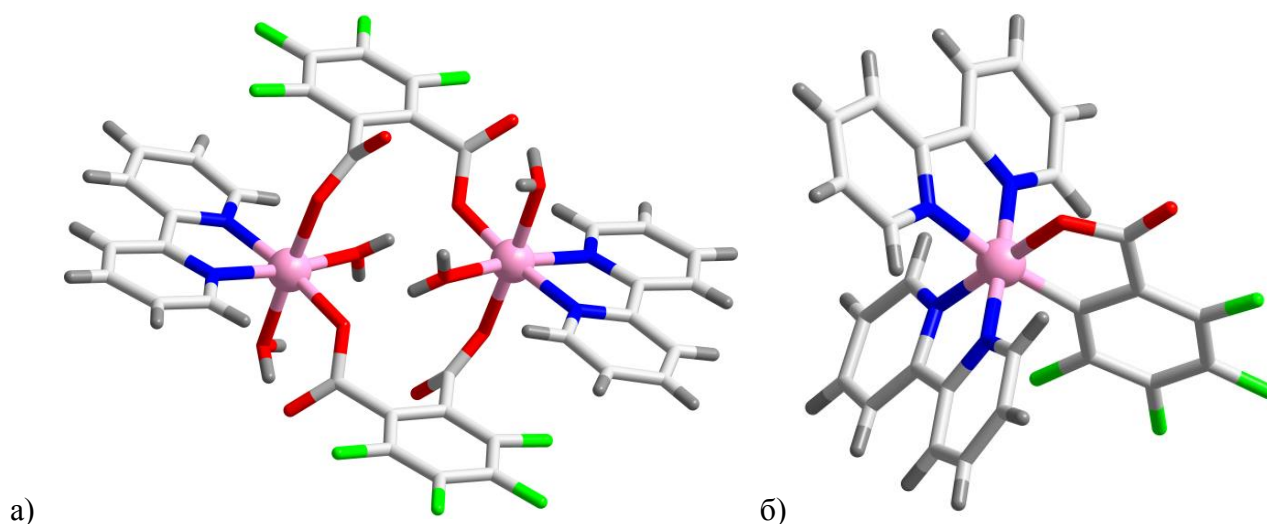


Рис. 2. Строение комплексов $[Co_2(2,2'-bpy)_2(1,2-tFBDC)_2]$ (а) и $[Co(2,2'-bpy)_2(1,2-tFBA)]^+$ (б) [15].

Взаимодействие нитратов лантанидов, тетрафторфталева кислоты и 1,10-фенантролина (**phen**) достаточно подробно исследовалось с целью получения фотолуминесцирующих координационных соединений [16]. Так, нагревание щелочных водных растворов перечисленных веществ при 120°C приводит к комплексам с тетрафторфталат-анионом

$[\text{Ln}_2(1,2\text{-tFBDC})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$), нагревание смеси до 180°C – к комплексам с тетрафторбензоат-анионом $\text{Ln}_2(1,2\text{-tFBA})_6(\text{phen})_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Реакция при промежуточной температуре 160°C приводит к разнолигандным комплексам $\text{La}(1,2\text{-tFBDC})(1,2\text{-tFBA})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{Ln}_3(1,2\text{-tFBDC})_4(1,2\text{-tFBA})(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Yb}$). Что касается синтезов МОКП с немодифицированными ароматическими кислотами, то многие из них требуют довольно продолжительного нагревания водного раствора при 220°C [17–19], при которых декарбоксилирование не наблюдается.

Закономерности изменения устойчивости МОКП с увеличением числа атомов фтора были установлены недавно при систематическом исследовании серии соединений, образованных анионами замещённой тримезиновой кислоты (Рис. 3) [20]. На примере монозамещённых калиевых солей $\text{K}(\text{H}_2mF\text{-BTC})$, $\text{K}(\text{H}_2dF\text{-BTC})$ и $\text{K}(\text{H}_2pF\text{-BTC})$ было показано, что с увеличением количества атомов фтора температура разложения твёрдых солей в атмосфере аргона падает с 310 до 250°C . Разложение в водных растворах происходит при существенно более низких температурах. Появление продуктов разложения при нагревании водного раствора $\text{K}(\text{H}_2mF\text{-BTC})$ в течение 12 часов происходит при температуре 100°C и выше, в то время как для ди- и трифторпроизводных эта температура резко падает до $50\text{--}60^\circ\text{C}$! Термическое поведение изоструктурных бариевых координационных полимеров $[\text{Ba}(\text{H}\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ba}(\text{H}mF\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ba}(\text{H}dF\text{-BTC})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ а также медных МОКП УНМ-33 ($[\text{Cu}_2(\text{H}mF\text{-BTC})_2(\text{DMA})_2]\cdot 2\text{DMA}$, **DMA** – *N,N*-диметилацетамид) и *dF*-УНМ-33 аналогично поведению калиевых солей. В то же время, было обнаружено, что с увеличением степени фторирования потеря координированных молекул воды или DMA происходит при более высокой температуре. По мнению авторов, такая особенность МОКП, построенных фторированными карбоксилатными лигандами, может оказаться полезна для адсорбции и хранения газов из-за их более прочного связывания координационно ненасыщенными металлическими центрами на поверхности МОКП. С другой стороны, удаление координированных молекул требует более высоких температур, которое может сопровождаться разложением координационного полимера.

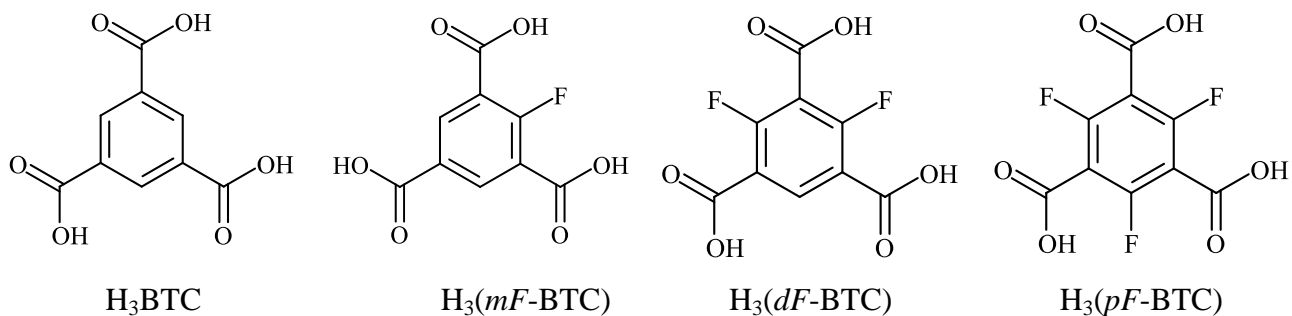


Рис. 3. Тримезиновая кислота H_3BTC и её фторированные производные.

Наличие большого количества электроноакцепторных заместителей значительно понижает донорную способность дикарбоксилат-аниона как лиганда. В результате этого, синтез комплексов с анионами перфторированных дикарбоновых кислот чаще всего осуществляется в воде и спиртах, чем в среде сильно координирующих растворителей (*N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид, диметилсульфоксид), обычно используемых в синтезе немодифицированных карбоксилатных МОКП. МОКП, построенные анионами перфторированных карбоновых кислот, могут претерпевать различные превращения при обработке водой. Например, слоистые МОКП $[\text{Ag}_8(1,2\text{-tFBDC})_4(\text{DMF})_2]$ и $[\text{Ag}_4(1,2\text{-tFBDC})_2(\text{DMF})]$, полученные при медленном упаривании смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{DMF}$, нечувствительны к свету и растворимы в воде в отличие от полимерных комплексов Ag с нефторированным фталат-анионом [21]. Исследование полученного водного раствора методом масс-спектрометрии показало, что большая часть (приблизительно 75%) серебра существует в виде катионов Ag^+ , в то время как остальная часть представляет собой олигомеры $[\text{Ag}_3(1,2\text{-tFBDC})_2]^-$, $[\text{Ag}_5(1,2\text{-tFBDC})_3]^-$, $[\text{Ag}_7(1,2\text{-tFBDC})_4]^-$.

В этой же исследовательской группе были получены и другие растворимые в воде комплексы с тетрафтортерефталат-анионом. Так, каркасный $[\text{Cd}_3(\text{tFBDC})_3(\text{DMF})_2(\text{MeOH})_6]$ (**MeOH** – метанол) и цепочечный $[\text{Cd}(\text{tFBDC})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ не растворяются в органических растворителях (спирт, ацетонитрил, хлороформ, DMF), но растворяются в воде [22]. При медленном упаривании водного раствора образуется МОКП цепочечного строения $[\text{Cd}_4(\text{tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Важно отметить, что полимерная цепь образована за счет мостиковых молекул H_2O , в то время как одна карбоксилатная группа координирована бидентатно, а вторая остается некоординированной и участвует в образовании системы водородных связей. При медленном упаривании раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и тетрафтортерефталевой кислоты в смесях растворителей EtOH/DMF (**EtOH** – этанол) или MeOH/DMF образуются каркасные МОКП $[\text{Ca}_4(\text{tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ca}(\text{tFBDC})(\text{MeOH})_2]$ [23]. При их растворении в воде и упаривании раствора удалось выделить слоистый МОКП $[\text{Ca}(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$.

УСМ-101 был получен при взаимодействии $\text{InCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тетрафтортерефталевой кислоты в смеси $i\text{PrOH}/\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ (**iPrOH** – изопропанол) при 80°C [24]. В кристаллической структуре содержатся цепочки катионов In(III), связанные между собой мостиковыми карбоксилатными и гидроксо-группами. Интересно, что топологии УСМ-101 и In-MIL-68 [25], образованного незамещёнными терефталат-анионами, отличаются, несмотря на наличие в кристаллической структуре одинаковых индий-карбоксилатных цепей $\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\mu\text{-OH})$ (Рис. 4а). Хотя УСМ-101 теряет свою пористую структуру при удалении гостевых молекул, этот МОКП оказался перспективным соединением с точки зрения удаления следов антибиотиков из воды за счёт $\pi\text{-}\pi$ взаимодействий с фторированными фенильными фрагментами.

УСМ-101 действительно эффективно поглощает тетрациклин из водного раствора, но вместе с этим превращается в другую фазу УСМ-101'. В этой фазе сохраняются индий-карбоксилатные цепи, но половина всех карбоксилатных групп становится координированной монодентатно, а освободившееся место в координационной сфере In(III) занимает молекулами воды – $[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CR})_2(\mu\text{-OH})][\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\mu\text{-OH})]$ (Рис. 4б). Локализовать гостевые молекулы тетрациклина не удалось. Выдерживание образца УСМ-101 в воде без добавления тетрациклина приводит к смеси фаз, одной из которых является УСМ-101''. Это соединение представляет собой цепочечный координационный полимер, в структуре которого содержатся катионные цепи $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\mu\text{-OH})$ (Рис. 4в). Положительный заряд уравновешивается за счёт того, что вторая карбоксилатная группа аниона tFBDC²⁻ остаётся некоординированной.

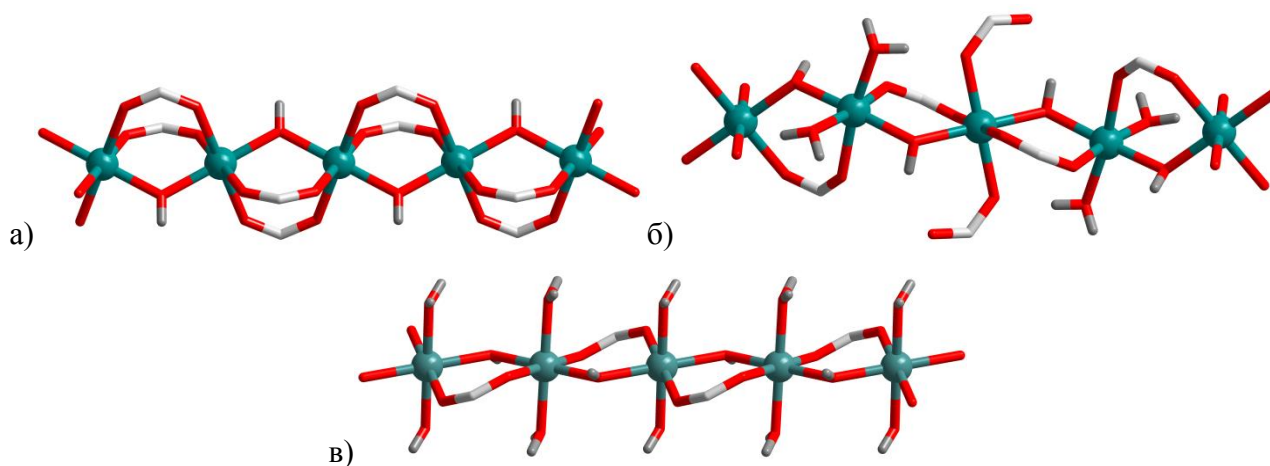


Рис. 4. Строение индий-карбоксилатных полимерных цепей $[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2(\mu\text{-OH})]$ в УСМ-101 (а), $[\text{In}(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\kappa^1\text{-O}_2\text{CR})_2(\mu\text{-OH})][\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\mu\text{-OH})]$ в УСМ-101' (б), $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})(\mu\text{-OH})]$ в УСМ-101'' (в) [24].

Наличие множества атомов фтора в структуре лиганда, с одной стороны, может привести к возникновению гидрофобных свойств, с другой – анион tFBDC²⁻ проявляет слабую донорную способность и не способен конкурировать с молекулами растворителя за места в координационной сфере катиона металла. В случае комплексов Ag(I) с 1,2-tFBDC²⁻, комплексов Ca(II) и Cd(II) с tFBDC²⁻, УСМ-101, образованных катионами In(III), реализовался второй вариант. Тем не менее, появление гидрофобных свойств и высокая химическая устойчивость возникает в том случае, когда МОКП образован сложным полиядерным неорганическим блоком на основе высокозарядных катионов металла, а все карбоксилатные группы координированы по мостиковому типу. Это предположение подтверждают циркониевый UiO-66-F4 [14] и гадолиниевые МОКП [26], которые будут рассмотрены далее в следующих разделах обзора.

Важным аспектом является то, как соотносятся между собой кристаллические структуры МОКП, построенных анионами нефторированных и перфторированных ароматических

карбоновых кислот. За счёт большего радиуса атомов фтора по сравнению с атомами водорода (1,47Å и 1,20Å) [27], карбоксильные группы сильнее поворачиваются относительно плоскости фенильного кольца, что затрудняет образование изоструктурных соединений. Этот вопрос детально рассматривался на примере серии из 20 координационных соединений, образованных двухзарядными катионами (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), бис-пиридилпропаном или бис-пиридилэтаном и анионами перфторированной и нефторированной терефталевой и изофталевой кислот [28]. Среди МОКП в этой серии отсутствуют изоструктурные соединения. Координационные соединения, образованные анионами перфторированных карбоновых кислот, являются МОКП большей размерности, чем немодифицированные МОКП аналогичного состава. Образование изоструктурных соединений всё-таки возможно, хотя такие примеры очень редкие [3, 5, 29, 30].

1.2. МОКП на основе анионов изомерных фталевых кислот

1.2.1. МОКП на основе анионов фталевой кислоты 1,2-tFBDC²⁻

Близкое расположение карбоксильных групп в структуре лиганда способствует образованию координационных соединений преимущественно неполимерного, а также цепочечного или слоистого строения, в отличие от линейного терефталат-аниона. Например, в 2016 году было описано 5 новых координационных полимеров, для синтеза которых использовали тетрафторфталевою и тетрафтортерефталевую кислоту, а также дополнительные N-донорные лиганды 2,2'-бипиридил и 4,4'-бипиридил (**4,4'-bpy**) [31]. Так, комбинация анионов фталевой кислоты и хелатирующего лиганда 2,2'-bpy приводит к образованию биядерных комплексов $[\text{Cu}_2(1,2\text{-tFBDC})_2(1,2\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (Рис. 5а) и $[\text{Cd}_2(1,2\text{-tFBDC})_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Рис. 5б). Интересно отметить, что в медном комплексе у двух из трёх фталат-анионов координируется только одна карбоксилатная группа, в то время как вторая остаётся протонированной и участвует в образовании водородной связи с сольватными молекулами метанола. Использование мостикового 4,4'-bpy позволяет получать изоструктурные слоистые соединения $[\text{Cu}(1,2\text{-tFBDC})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ и $[\text{Cd}(1,2\text{-tFBDC})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (Рис. 5в). В обоих соединениях фталат-анион выступает мостиковым лигандом, причем каждая карбоксилатная группа координируется монодентатно. Переход к линейному терефталат-аниону даёт слоистый МОКП даже при использовании хелатирующего лиганда 2,2'-bpy: $[\text{Cd}(1,4\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Рис. 5г). Все описанные комплексы получали медленным упариванием при комнатной температуре очень разбавленного раствора, содержащего перхлорат металла, дикарбоновую кислоту и бипиридил в смеси CH_3OH /вода.

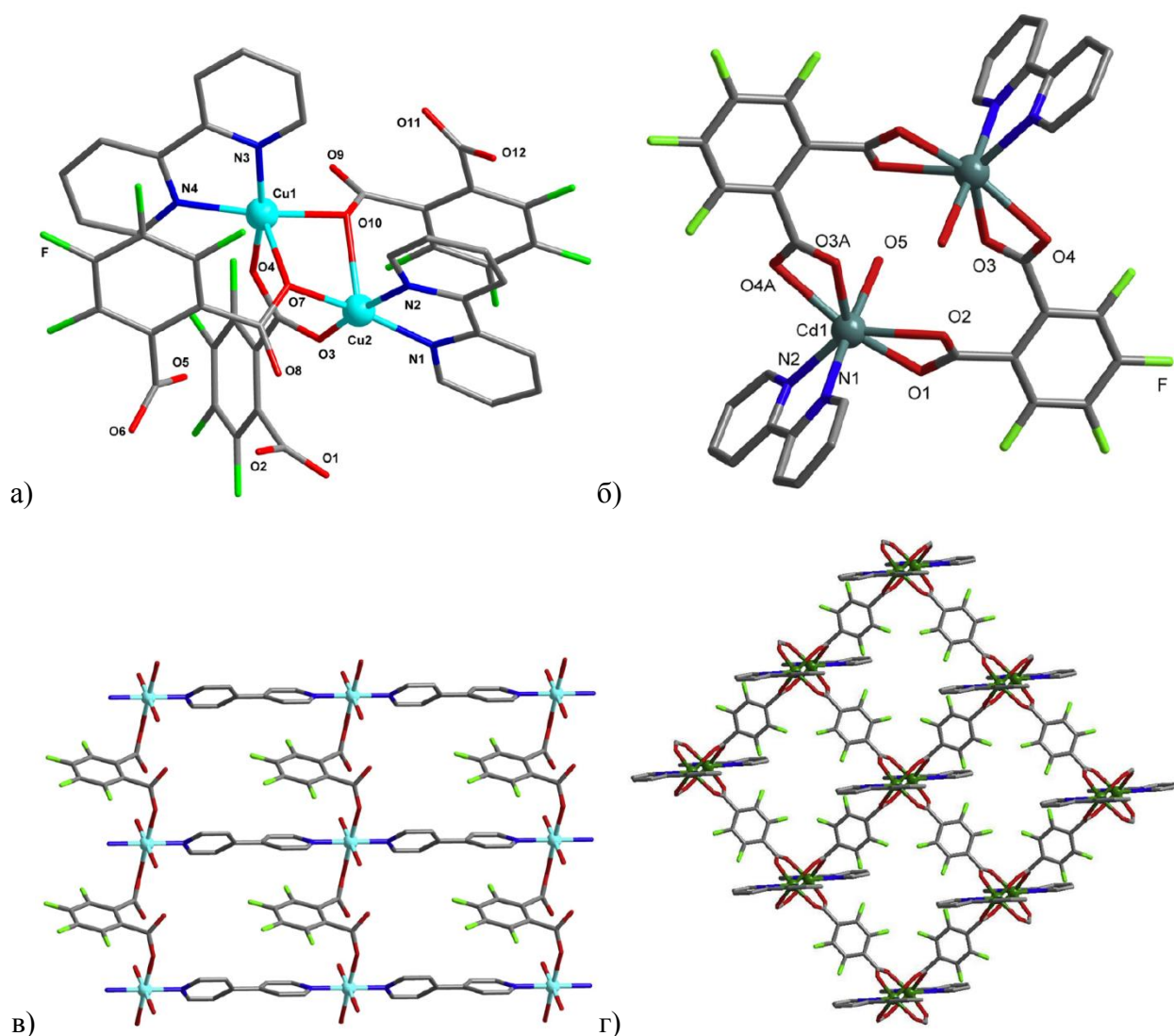
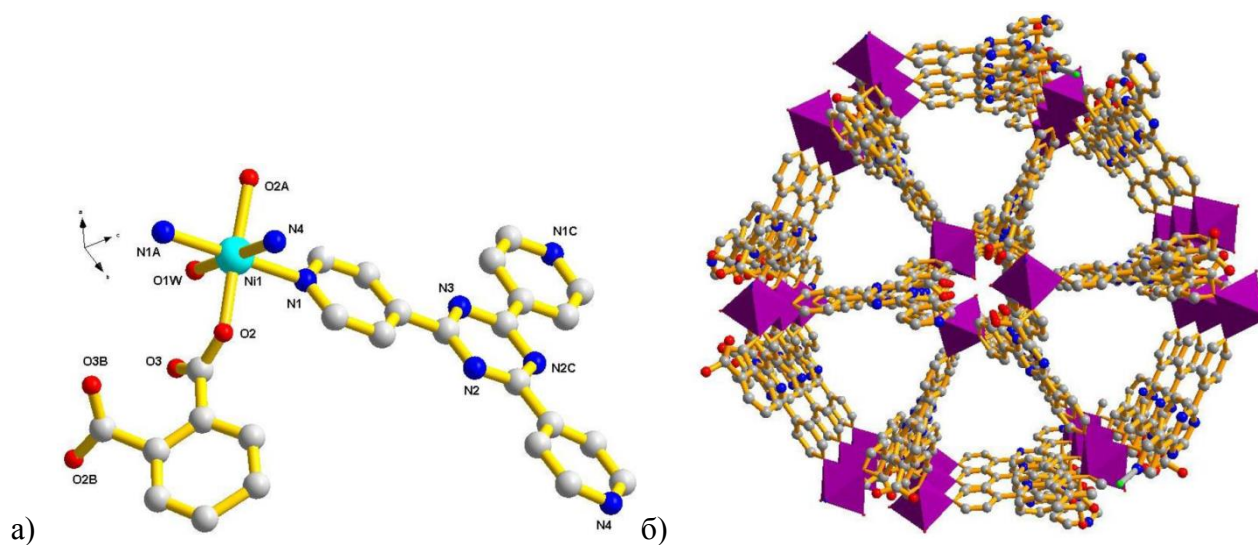
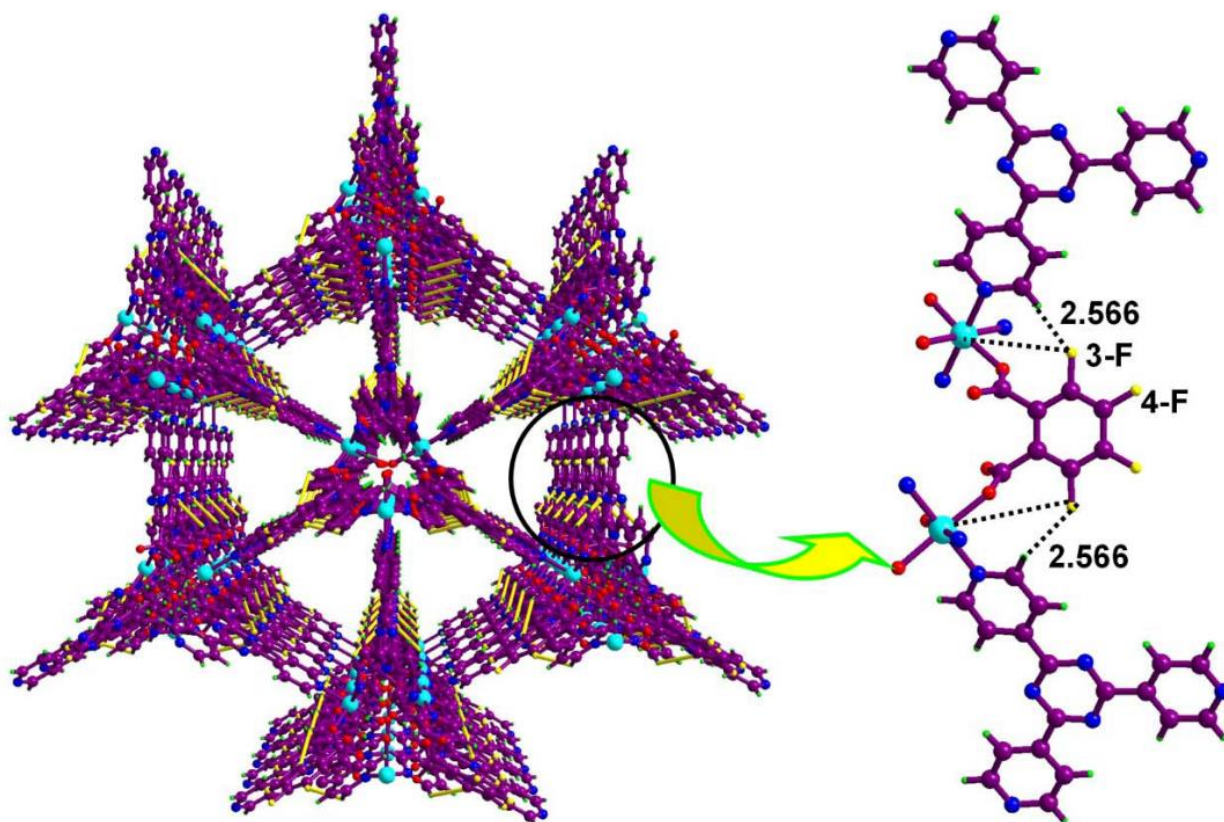


Рис. 5. Фрагменты кристаллических структур бинарных комплексов $[\text{Cu}_2(1,2\text{-tFBDCH})_2(1,2\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (а); $[\text{Cd}_2(1,2\text{-tFBDCH})_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б); $[\text{Cu}(1,2\text{-tFBDC})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (в); $[\text{Cd}(1,4\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г). Рисунки заимствованы из [31] с разрешения издательства Elsevier.

Получение каркасных координационных полимеров с анионами фторированной фталевой кислоты возможно, если использовать дополнительные мостиковые N-донорные лиганды в сочетании с катионами 3d-металлов или катионами лантанидов, для которых характерны большие координационные числа. Например, в 2013 году была описана серия изоструктурных координационных полимеров TKL-101–TKL-107 с общей формулой $[\text{Ni}_{0.5}(\text{tpt})_{0.5}(\text{OPA})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]\cdot\text{solvent}$ (OPA – замещённый фталат-анион, **tpt** – 2,4,6-трис-(4-пиридил)-1,3,5-триазин, solvent – гостевые молекулы растворителя), отличающиеся заместителями во фталатном лиганде (-H, -NH₂, -NO₂, -F) [3]. Все эти соединения были получены при взаимодействии $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с фталевой кислотой или её производными и tpt в *N,N*-диметилацетамиде, *N,N*-диметилформамиде или его смеси с этанолом в диапазоне температур 85–100°C. Координационное окружение катиона Ni(II) представлено 3 атомами N лиганда tpt, 2 атомами O фталат-анионов и 1 атомом O молекулы воды (Рис. 6а). Карбоксилатные

группы координированы монодентатно, фталат-анион связывает два соседних катиона Ni(II). Все 3 пиридинильных атома N лиганда trt связаны с катионами металла, в результате чего образуется трёхмерный координационный полимер с каналами треугольной формы приблизительно размером 6,2Å (Рис. 6б). Оценка объёма, доступного для растворителя, даёт величину 60–65%. Все 7 соединений стабильны на воздухе, однако сохранение исходной потенциально пористой структуры при удалении гостевых молекул растворителя в вакууме наблюдается только для TKL-104–TKL-107 на основе частично или полностью фторированных фталат-анионов, причем этому способствует наличие атомов фтора именно в 3 положении фенильного кольца. Авторы объясняют повышение устойчивости фторированных МОКП возникновением дополнительных слабых взаимодействий между атомами F и H лиганда trt (Рис. 6в). Для серии TKL-104–TKL-107 подробно изучались адсорбционные свойства. Активированные TKL-104–TKL-107 адсорбируют приблизительно 300–500 мл/г N₂ при 77К, а удельные площади поверхности *S*(*BET*) составляют величины 1131, 1509, 1636 и 1454 м²/г соответственно. Введение атомов фтора в состав органического лиганда не только повышает стабильность каркаса, но и увеличивает адсорбционные ёмкости по отношению к H₂ при 77К, CO₂ и CH₄ при 273К.





в)

Рис. 6. Независимая часть кристаллической структуры немодифицированного каркаса TKL-101 (а). Фрагмент кристаллической структуры TKL-101. Вид вдоль каналов (б). Фрагмент кристаллической структуры TKL-101. Пунктирными линиями показаны предполагаемые слабые взаимодействия, за счёт которых возникает большая устойчивость фторсодержащих МОКП (в). Рисунки заимствованы из [3].

При взаимодействии $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с тетрафторфталевой кислотой и 2-метил-1H-имидазол-4,5-дикарбоновой (Mimda) или 2-пропил-1H-имидазол-4,5-дикарбоновой кислотой (Pimda) в смеси вода/спирт при 155 °С в течение 3 суток образуются изоструктурные координационные полимеры $[\text{Eu}_4(\text{Mimda})_4(1,2\text{-tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $[\text{Eu}_4(\text{Pimda})_4(1,2\text{-tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ [32]. Координационное окружение катиона $\text{Eu}(\text{III})$ представлено 1 атомом N и 2 атомами O имидазолдикарбоновой кислоты, 5 атомами O анионов $1,2\text{-tFBDC}^{2-}$ и 1 атомом O молекулы воды (Рис. 7а). За счёт того, что органические лиганды обоих типов связывают несколько катионов $\text{Eu}(\text{III})$, образуются МОКП сложного каркасного строения (Рис. 7б). Оба МОКП проявляют фотолюминесценцию в красной области спектра, характерную для координационных соединений $\text{Eu}(\text{III})$.

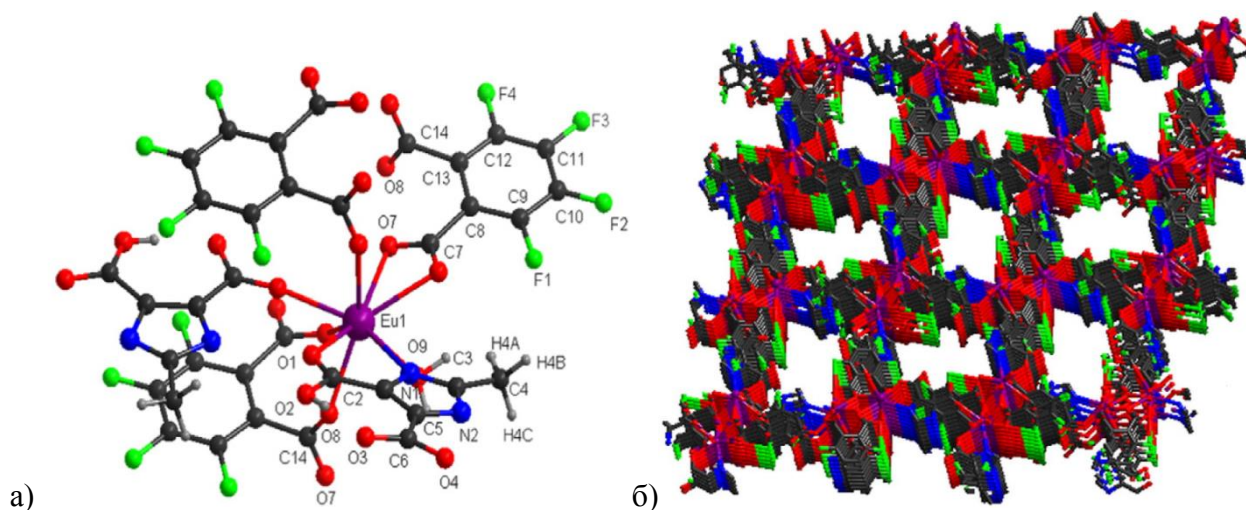


Рис. 7. Координационное окружение катионов Eu(III) в $[\text{Eu}_4(\text{Mimda})_4(1,2\text{-tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (а). Фрагмент кристаллической упаковки $[\text{Eu}_4(\text{Mimda})_4(1,2\text{-tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (б). Рисунки заимствованы из [32] с разрешения издательства Elsevier.

1.2.2. МОКП на основе анионов изофталевой кислоты $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$

Тетрафторизофталат-анион как мостиковый лиганд интересен для построения МОКП благодаря угловому расположению карбоксильных групп и широкому диапазону торсионных углов между карбоксильной группой и плоскостью бензольного кольца. Слоистые тетрафторизофталатные комплексы меди(II) $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2\text{L}_2]$ оказались весьма интересны с точки зрения синтеза соединений включения и изучения динамики структуры при включении определенных гостевых молекул [33]. Так, каждый слой в кристаллической структуре комплекса $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})]$ представляет собой четырёхугольную сетку, образованную биядерными медными «китайскими фонариками» и тетрафторизофталат-анионами. Аксиальная позиция в координационном окружении катиона Cu(II) занята атомом N хинолина. За счёт того, что перфторированные фенильные кольца $1,3\text{-tFBDC}$ внутри одного слоя объединены попарно за счёт $\pi\text{-}\pi$ взаимодействий, а аксиальные молекулы хинолина участвуют в $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$ взаимодействиях, в структуре отсутствуют гостевые молекулы и какое-либо свободное пространство, доступное для включения других молекул (Рис. 8а). В присутствии *o*-дихлорбензола образуется соединение включения $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})_2]\cdot 0,5o\text{-dichlorobenzene}$. Гостевые молекулы дихлорбензола плотно зажаты между двумя перфторированными фенильными кольцами лигандов $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$ так, что половина четырёхугольных ячеек переходит в «открытую» форму (Рис. 8б). Если вместо *o*-дихлорбензола в реакционную смесь вводить хлорбензол, то его включение происходит не в четырёхугольных полях слоя, а в межслоевом пространстве посредством $\pi\text{-}\pi$ взаимодействий с перфторированными фенильными кольцами $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$, относящимся к соседним слоям (Рис. 8в). Интересно отметить, что комплекс $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})_2]\cdot 0,5o\text{-dichlorobenzene}$ достаточно

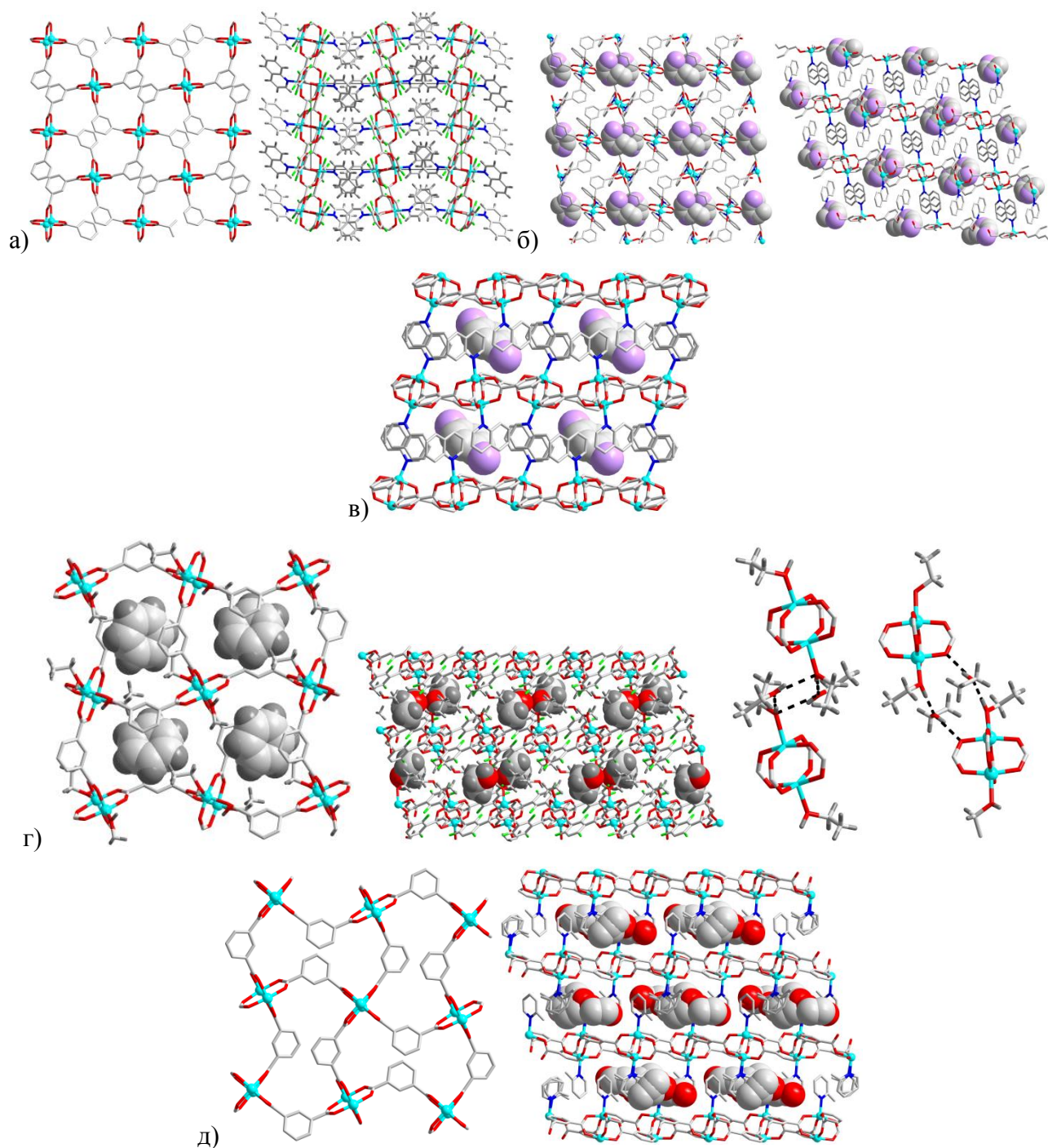


Рис. 8. Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})]$. Вид перпендикулярно слою, молекулы хинолина и атомы F не показаны (слева). Упаковка слоёв (справа) (а). Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})_2] \cdot 0,5o\text{-dichlorobenzene}$. Вид перпендикулярно слою, атомы F и H не показаны, разупорядоченные молекулы *o*-дихлорбензола показаны в ван-дер-ваальсовых шарах (слева). Упаковка слоёв (справа) (б). Фрагмент кристаллической решетки $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})_2] \cdot 0,5\text{chlorobenzene}$, показывающий расположение гостевых молекул хлорбензола в межслоевом пространстве. Гостевые молекулы хлорбензола показаны в ван-дер-ваальсовых шарах, атомы хлора разупорядочены по двум позициям (в). Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Фрагмент слоя, гостевые молекулы бензола показаны в ван-дер-ваальсовых шарах, атомы F не показаны (слева). Упаковка слоев, гостевые молекулы этанола показаны в ван-дер-ваальсовых шарах (в центре). Система водородных связей между гостевыми и координированными молекулами этанола (справа) (г). Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(2\text{-picoline})_2] \cdot 1,3\text{EtOH} \cdot \text{C}_6\text{F}_6$. Фрагмент слоя с «закрытыми» четырехугольными полостями, координированные молекулы 2-пиколина и атомы F не показаны (слева). Упаковка слоёв, гостевые молекулы гексафторбензола и разупорядоченного этанола показаны в ван-дер-ваальсовых шарах, атомы F и H не показаны (справа) (д) [33].

быстро теряет гостевые молекулы *o*-дихлорбензола в течение 5-10 минут уже при выделении из маточного раствора, превращаясь в комплекс $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})]$. Соединение с хлорбензолом существенно более устойчиво: потеря гостевых молекул происходит при температуре 160°C , тем не менее, при этом образуется фаза, отличная от $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})]$. Попытки провести включение хлорбензола и *o*-дихлорбензола в $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})]$ даже при нагревании не увенчались успехом. Далее, при взаимодействии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2(1,3\text{-tFBDC})$, бензола и 2,6-лутидина в этаноле при комнатной температуре были получены кристаллы соединения $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. Из-за слабой донорной способности 2,6-лутидин не способен конкурировать с молекулами растворителя, и в результате катионы меди(II) оказываются координированы молекулами этанола. Поскольку межслоевое пространство стало более гидрофильным, оно заполняется гостевыми молекулами этанола, а не бензола. И гостевые, и координированные молекулы этанола участвуют в образовании системы водородных связей. Как и в случае комплекса $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(\text{quinoline})_2] \cdot 0,5o\text{-dichlorobenzene}$, гостевые молекулы бензола располагаются в четырёхугольной полости за счёт $\pi\text{-}\pi$ взаимодействий с перфторированными фенильными кольцами $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$, занимая все четырёхугольные полости (Рис. 8г). Если вместо 2,6-лутидина использовать 2-пиколин, а вместо бензола – гексафторбензол, то получается комплекс $[\text{Cu}_2(1,3\text{-tFBDC})_2(2\text{-picoline})_2] \cdot 1,3\text{EtOH} \cdot \text{C}_6\text{F}_6$, в котором гостевые молекулы этанола и гексафторбензола располагаются в межслоевом пространстве, ограниченном по бокам координированными молекулами 2-пиколина и перфторированными фрагментами $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$ сверху и снизу (Рис 8д). За счёт высокой конформационной гибкости лиганда $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$ происходит «подстраивание» структуры МОКП в зависимости от размера и электронных свойств гостевых молекул.

Анионы тетрафторизофталевой кислоты использовались для построения фотолюминесцирующих координационных полимеров на основе свинца(II) [34]. Наличие у катиона Pb(II) неподелённой электронной пары $6s^2$ в сочетании с различными типами координации карбоксилатных групп и дополнительного N-донорного лиганда приводит к МОКП различного строения. Использование хелатирующих 2,2'-bpy и phen приводит к слоистым координационным полимерам $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})]$ (Рис. 9а) и $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(\text{phen})]$ (Рис. 9б). Переход к bpy и 1,3-бис-(4-пиридил)-пропану 1,3-bpp позволяет получать МОКП каркасного строения $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(\text{bpy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]$ (Рис. 9в) и $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(1,3\text{-bpp})]$ (Рис. 9г). Все соединения получали гидротермальным методом в диапазоне температур $110\text{--}120^\circ\text{C}$. Авторы отмечают, что если вместо нитрата свинца использовать его ацетат, то выходы комплексов падают с $50\text{--}60\%$ до 25% . Для всех 4 комплексов были записаны спектры фотолюминесценции и изучены фотофизические характеристики. В спектрах эмиссии люми-

несценции комплексов $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})]$, $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(\text{phen})]$ и $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(1,3\text{-bpy})]$ наблюдаются максимумы при 363 и 384 нм при возбуждении излучением с длиной волны 280 нм, которые связаны с $n \rightarrow \pi^*$ и/или $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами внутри лиганда $1,3\text{-tFBDC}^{2-}$, причем интенсивность фотолюминесценции комплексов выше, чем исходной $\text{H}_2(1,3\text{-tFBDC})$. Квантовые выходы фотолюминесценции комплексов составляют 1,2–1,4%, времена затухания люминесценции – приблизительно 1,3 нс. В спектре эмиссии $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(\text{bpy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]$ появляется ещё одна широкая полоса с максимумом ~ 440 нм, которая предположительно связана с переносом заряда с лиганда на металл. Время затухания люминесценции составляет 1,7 мкс.

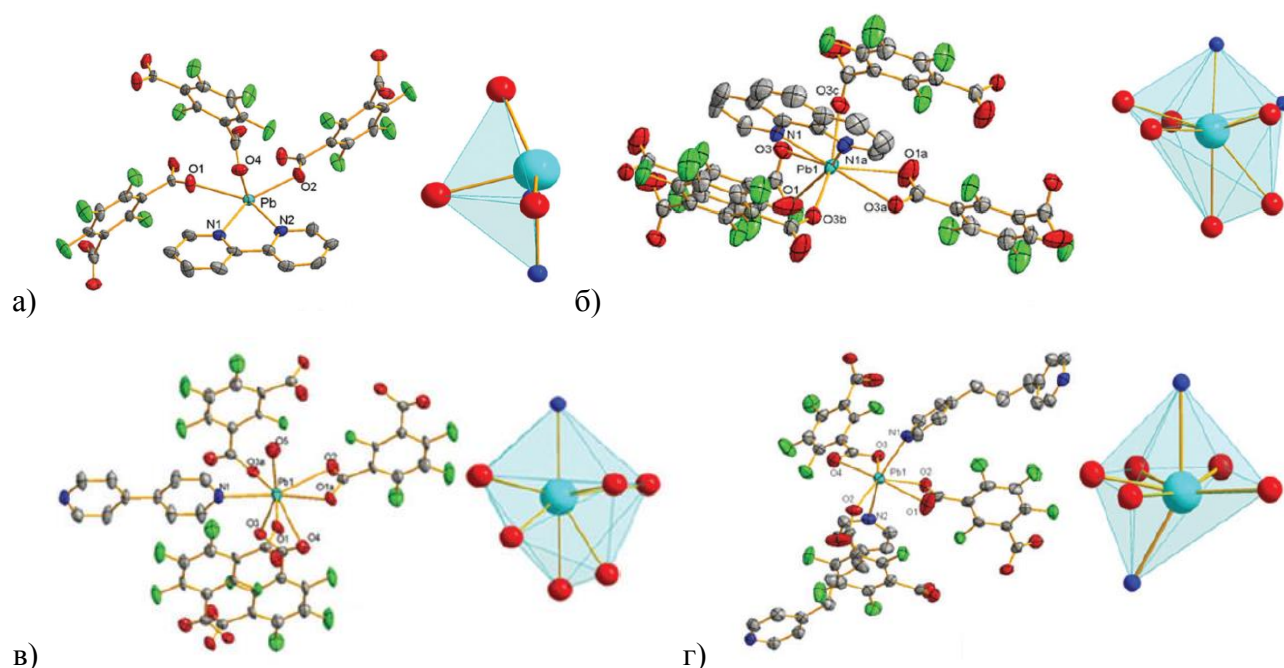


Рис 9. Координационное окружение катиона $\text{Pb}(\text{II})$ в $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(2,2'\text{-bpy})]$ (а); $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(\text{phen})]$ (б); $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(\text{bpy})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})]$ (в); $[\text{Pb}(1,3\text{-tFBDC})(1,3\text{-bpy})]$ (г). Рисунки заимствованы из [34] с разрешения Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) и The Royal Society of Chemistry.

Соединения гадолиния $\text{H}_2[\text{Gd}_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6(1,3\text{-tFBDC})_6] \cdot 3(\text{bpy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2[\text{Gd}_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6(1,4\text{-tFBDC})_6] \cdot 3(2,2'\text{-bpy}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проявляют сильный магнитокалорический эффект [26] и являются перспективными с точки зрения создания охлаждающих установок. Оба МОКП, полученные в гидротермальных условиях ($100\text{--}125^\circ\text{C}$, 4 ч), имеют каркасное строение (Рис. 10). Молекулы $2,2'\text{-bpy}$ и bpy , по всей видимости, выступают в качестве темплата, поскольку без них данные соединения не образуются. Наличие $2,2'\text{-bpy}$ и bpy в составе этих МОКП однозначно установлено методами элементного и термогравиметрического анализа, а также спектроскопией ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) разложенного в кислоте образца МОКП. Оба комплекса стабильны при обработке кипящими органическими растворителями (метанол, этанол, хлористый метилен, ацетон, ацетонитрил, DMF) и водой в течение 2 часов, в кислотах и щелочах в диапазоне pH 2–11 в течение 24 часов. Причинами

высокой гидролитической стабильности является гидрофобная внутренняя поверхность и высокая связность неорганического строительного блока.

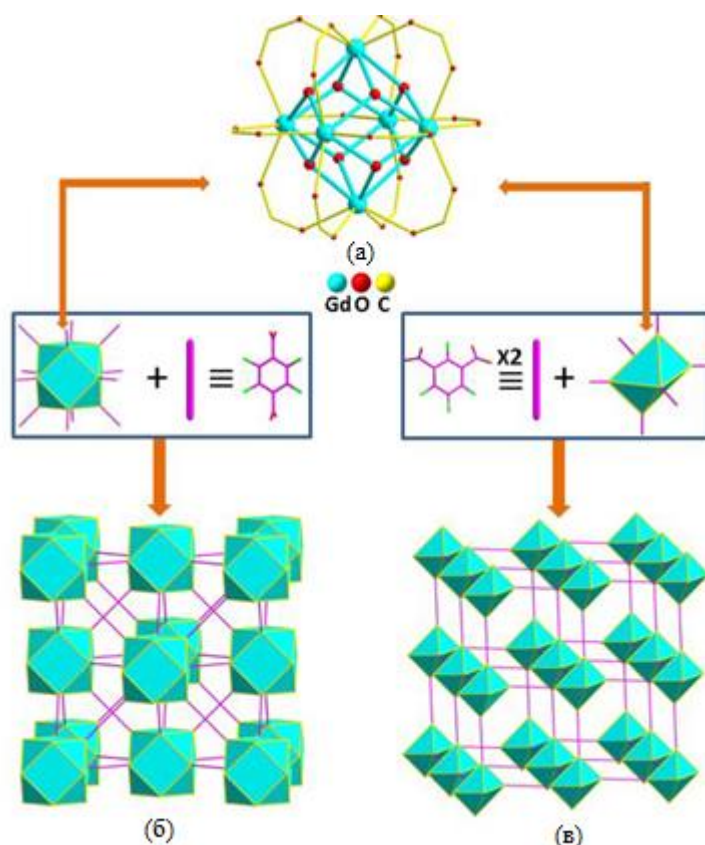


Рис. 10. Строение блока $\{Gd_6(OH)_8(CO_2)_{12}(H_2O)_6\}$ (a) и упрощённые схемы упаковок $H_2[Gd_6(OH)_8(H_2O)_6(1,4-tFBDC)_6] \cdot 3(2,2'-bpy) \cdot 6H_2O$ (б) и $H_2[Gd_6(OH)_8(H_2O)_6(1,3-tFBDC)_6] \cdot 3(bpy) \cdot 6H_2O$ (в). Рисунок заимствован из [26]. Copyright (2019) American Chemical Society.

1.2.3. МОКП на основе анионов терефталевой кислоты $tFBDC^{2-}$

В отличие от уже упомянутых комплексов с анионами перфторированной фталевой и изофталевой кислоты, комплексы с анионами терефталевой кислоты изучены в значительно большей степени. Число работ, в которых описаны такие МОКП, составляет примерно 80, причем существенная доля этих работ была опубликована в последние 5 лет в период с 2015 года по настоящее время. Комплексы с фталат- и изофталат-анионами на сегодня представлены в общей сложности в 40 публикациях. По всей видимости, такой интерес к МОКП, содержащим именно тетрафтортерефталат-анионы, вызван следующими причинами. Многие МОКП, проявляющие наиболее выдающиеся свойства, построены анионами нефторированной терефталевой кислоты и её функционализированными производными (семейства IRMOF, MIL, UiO-66), а наличие атомов фтора в структуре органического лиганда может дать определённые преимущества в физических и химических свойствах координационных соединений по сравнению с их немодифицированными аналогами.

Благодаря наличию атомов фтора в структуре органического лиганда координационные соединения могут проявлять свойства, отличающиеся от свойств их нефторированных

аналогов. Так, атомы фтора могут участвовать в формировании дополнительных адсорбционных центров. Например, $[\text{Zn}_5(1,2,4\text{-triazolate})(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой координационный полимер, в котором слои, образованные катионами $\text{Zn}(\text{II})$ и 1,2,4-триазолат-анионами, дополнительно связываются между собой анионами тетрафтортерефталевой кислоты [35]. В структуре присутствуют каналы размером $3,7 \times 6,7 \text{ \AA}$ (Рис. 11а). Авторы отмечают, что кристаллическая структура полученного МОКП не похожа на известные на тот момент МОКП с нефторированным терефталатом, и наоборот – они не смогли получить нефторированное соединение с точно такой же кристаллической структурой, как у $[\text{Zn}_5(1,2,4\text{-triazolate})(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Активированный при 230°C образец демонстрирует достаточно низкую удельную площадь поверхности $S(\text{Langmuir}) = 100 \text{ м}^2/\text{г}$, а сорбционная емкость по H_2 при 87K составляет всего $0,4 \text{ масс.}\%$. Однако теплота адсорбции H_2 находится в интервале $6,5\text{--}8 \text{ кДж/моль}$, что сопоставимо с теплотой адсорбции в присутствии координационно ненасыщенных металлических центров. Дальнейшее исследование адсорбции H_2 этим МОКП расчётными методами и методом неупругого рассеяния нейтронов в 2015 г. подтвердило наличие двух центров связывания: 1) молекула H_2 взаимодействует одновременно с атомом F, атомом O карбоксилатной группы другого терефталатного лиганда и координированной молекулой H_2O ; 2) молекула H_2 взаимодействует с атомами F (Рис. 11б) [36].

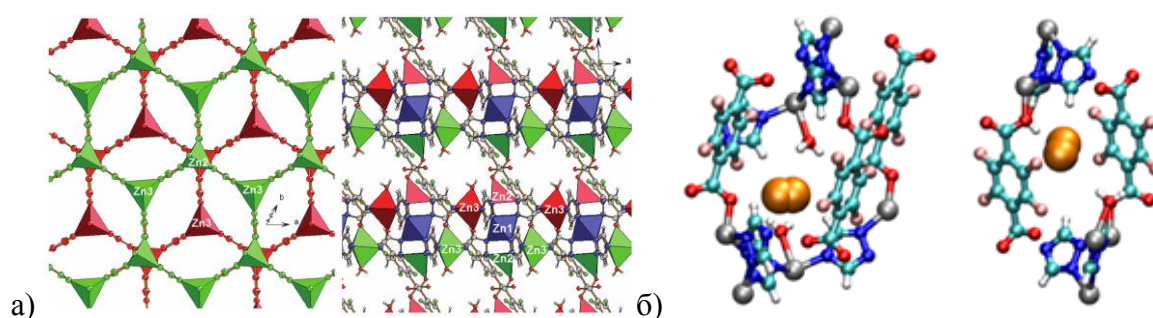


Рис. 11. Фрагменты кристаллической структуры $[\text{Zn}_5(1,2,4\text{-triazolate})(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (а). Рисунок заимствован из [35] с разрешения The Royal Society of Chemistry. Сайты адсорбции H_2 в порах $[\text{Zn}_5(1,2,4\text{-triazolate})(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б). Рисунок заимствован из [36]. Copyright (2015) American Chemical Society.

Этой же группой исследователей на примере другого МОКП в 2011 г. было показано, что размер пор также в значительной степени влияет на адсорбционные свойства, а наличие атомов фтора в составе лиганда не всегда приводит к улучшению характеристик. Реакция $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2tFBDC и 1,2-бис(4-пиридил)этаном (**bpe**) в воде при 100°C приводит к плотному, дважды взаимопроросшему полимеру $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{tFBDC})]$ [28]. Использование дополнительных веществ, которые могут выступать в качестве темплата, позволяет решить проблему взаимопрорастания и получить пористый МОКП. Добавление в такую реакцию смесь циклогексанона $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ привело и к положительному, и к отрицательному результату: продукт реакции $[\text{Zn}(\text{bpe})(\text{tFBDC})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ после удаления гостевых молекул становится

ся пористым, однако кратность взаимопрорастания стала равна 4. Удаление гостевых молекул циклогексана происходит при 150°C в вакууме в течение 16 часов, что приводит к пористому материалу с $S(BET) = 512 \text{ м}^2/\text{г}$, размер каналов составляет около 6,5Å. Расчёт исторической теплоты при нулевой степени заполнения по данным измерения адсорбции H_2 при 77–87К даёт значение 6,2 кДж/моль, что лишь немного больше, чем теплоты адсорбции H_2 МОКП, не содержащими фтор.

МОКП $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{tFBDC})_2]$ [29] и $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{BDC})_2]$ [37] являются одним из немногих примеров изоструктурных соединений, построенных анионами перфторированной и нефторированной ароматической карбоновой кислоты. Сравнение адсорбционных свойств по отношению к N_2 и H_2 при 78К показало, что $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{tFBDC})_2]$ ($S(\text{Langmuir}) = 1610 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_p = 0,57 \text{ см}^3/\text{г}$) демонстрирует меньшие адсорбционные ёмкости, что связано как с уменьшением объёма пор за счет атомов фтора, так и со значительным увеличением плотности активированного МОКП (1,034 и 0,826 г/см³). За год до этого, в 2004 году был описан медный координационный полимер с точно такой же кристаллической структурой $[\text{Cu}_2(\text{dabco})(\text{tFBDC})_2]$ [38]. Важно отметить, что этот МОКП был получен не взаимодействием источника меди, кислоты и dabco в сольвотермальных условиях, а при нагревании слоистого полимера $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{tFBDC})_2]$ с dabco в метаноле при 373К в стальном автоклаве. Авторы отмечают, что подобное превращение происходит и при комнатной температуре, а повышенная температура нужна для уменьшения времени синтеза. Теоретический расчет удельной площади поверхности и объёма пор даёт следующие значения: 2020 м²/г и 0,54 см³/г, однако подтвердить эти значения в реальном эксперименте не удалось, так как при нагревании в вакууме (393К, $P < 10^{-2}$ Па, 10 часов) происходит разложение МОКП [39].

Не всегда при переходе к перфторированным карбоксилатным лигандам МОКП демонстрирует ухудшение адсорбционных свойств. Улучшение адсорбционных свойств при переходе к фторированным лигандам наблюдалось в случае МОКП серии TKL, который был описан выше [3], а также в следующем примере. При диффузии паров триэтиламина в смесь, содержащую $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2tFBDC , DMF и воду, образуются кристаллы $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tFBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3,5\text{DMF}$ [40], являющегося изоструктурным нефторированному аналогу MOF-235 с формулой $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{BDC})_3(\text{DMF})_3][\text{FeCl}_4] \cdot 3\text{DMF}$ [41]. Частичное окисление катионов железа кислородом воздуха приводит к тому, что $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tFBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ представляет собой нейтральный каркас и не содержит в каналах противоионы $[\text{FeCl}_4]^-$ в отличие от MOF-235. За счёт большего угла разворота фенильного кольца относительно карбоксилатных групп, размер каналов во фторированном МОКП значительно больше, чем в MOF-235. Торсионные углы составляют 8 и 63°, размер каналов 6,7 Å и 14,0Å (Рис. 12). Образец без госте-

вых молекул DMF адсорбирует приблизительно 180 мл/г N₂ при 77К, что соответствует удельной площади поверхности $S(Langmuir) = 635 \text{ м}^2/\text{г}$.

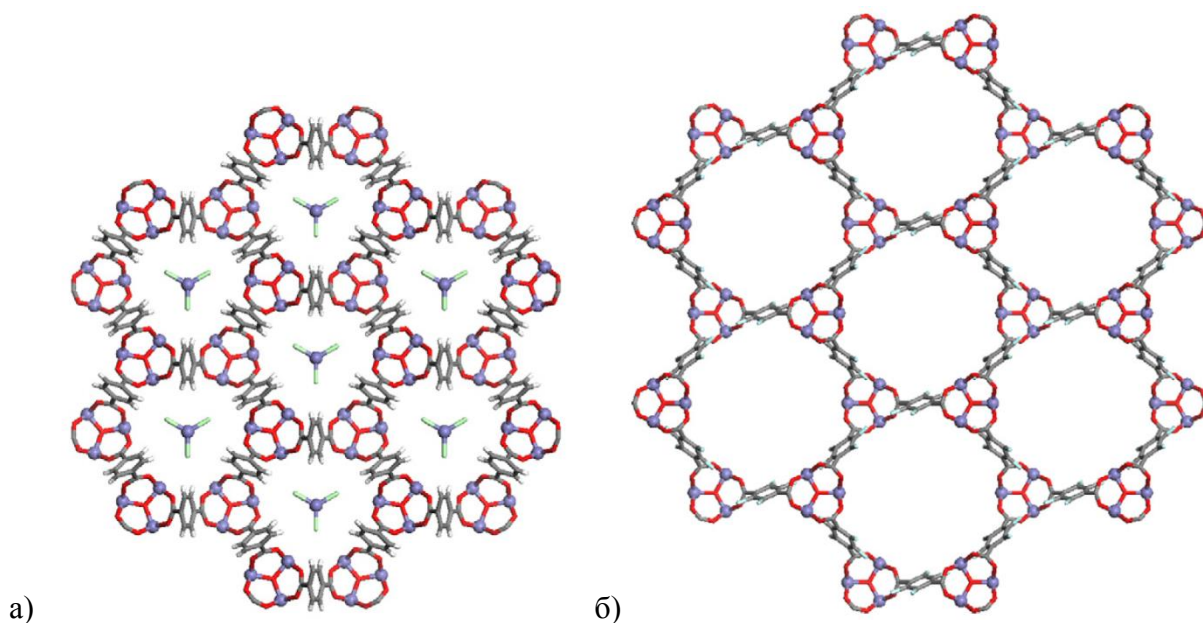


Рис. 12. Кристаллическая структура MOF-235. Каналы заполнены противоионами $[\text{FeCl}_4]^-$. Гостевые и координированные молекулы DMF не показаны (а). Кристаллическая структура $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{tFBDC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Координированные и гостевые молекулы воды и DMF не показаны (б). Рисунок заимствован из [40] с разрешения издательства Elsevier.

Другой подход по улучшению адсорбционных характеристик с использованием фторированных лигандов продемонстрирован в 2019 году [42]. Он заключается в замещении небольшого количества терефталатных лигандов BDC^{2-} в составе высокопористого МОКП на тетрафтортерефталат-анионы tFBDC^{2-} . В качестве такого МОКП был выбран Cr-MIL-101, впервые описанный в 2005 году [19]. Трёхъядерные карбоксилатные фрагменты $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CR})_6]$ соединены между собой фениленовыми фрагментами мостикового терефталат-аниона с образованием тетраэдрических строительных блоков (Рис. 13а). Эти блоки объединяются через вершины, образуя цеолитоподобную трёхмерную структуру с двумя типами мезополостей (Рис. 13б–г). Внутренний диаметр малой полости – 29 \AA , большой полости – 34 \AA . Полости сообщаются между собой через пяти- и шестиугольные «окошки», размер которых составляет 12 и 15 \AA соответственно. Этот координационный полимер характеризуется относительно высокой термической и гидролитической стабильностью, высокой пористостью и возможностью образования координационно ненасыщенных металлических центров при удалении координированных молекул воды. Полное замещение дикарбоксилатных лигандов привело бы, по мнению авторов, к существенному снижению параметров пористой структуры, в связи с чем замещение проводилось в достаточно малой степени на уровне 1%. Увеличение количества тетрафтортерефталата до 2% приводит к образцу с худшей кристаллическостью, удельной площадью поверхности и ёмкостью по CO_2 . Таким образом, влияние

атомов фтора в структуре органического лиганда рассматривалось на примере Cr-MIL-101 и Cr-MIL-101-F4(1%) (формула активированного МОКП по результатам химического анализа: $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{BDC})_{2,91}(\text{tFBDC})_{0,09}]\cdot\text{Cl}$) с удельными площадями поверхности 2916 и 2176 м²/г и объёмами пор 1,32 и 1,19 см³/г соответственно.¹ Измерения изотерм адсорбции паров воды показывают ожидаемое увеличение гидрофобности фторированного МОКП, которое проявляется в уменьшении ёмкости (100 масс.% и 70 масс.%) и изостерической теплоты адсорбции при нулевой степени заполнения (39,70 кДж/моль и 18 кДж/моль). Хотя Cr-MIL-101-F4(1%) адсорбирует меньшее количество CO₂ при 196 К (25,8 ммоль/г (113 масс.%) для Cr-MIL-101 и 19,4 ммоль/г (85 масс.%) для Cr-MIL-101-F4(1%)), значения теплот адсорбции и коэффициентов диффузии CO₂ свидетельствуют в пользу того, что адсорбированные молекулы CO₂ сильнее взаимодействуют с поверхностью МОКП, содержащего фтор: теплоты адсорбции – 32,4 и 43,2 кДж/моль; коэффициенты диффузии – $36,7 \cdot 10^{-8}$ и $4,0 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Факторы селективности CO₂/N₂ (15:75) при 313К составляют 16,4 и 22,1. Исследование адсорбции O₂ при 87К показало, что Cr-MIL-101-F4(1%) адсорбирует большее количество (28,5 ммоль/г (81 масс.%) и 32,8 ммоль/г (93 масс.%) при теплотах адсорбции 20,3 и 25,7 кДж/моль), причём при 298К и давлении 55 бар адсорбционные ёмкости отличаются в 2,3 раза в пользу фторированного МОКП. Что касается адсорбции H₂ от 0 до 0,7 бар при 77К, то на начальном участке изотерм адсорбции ёмкость больше у Cr-MIL-101-F4(1%), однако при больших давлениях величина адсорбционной ёмкости становится выше для немодифицированного адсорбента (6,81 и 5,79 ммоль/г), что согласуется с уменьшенным объёмом пор Cr-MIL-101-F4(1%). Теплоты адсорбции равны 6,6 и 10,8 кДж/моль. Исследование адсорбции ¹²⁹Xe при различных давлениях методом твердотельного ЯМР показало, что значения химсдвигов сигнала ¹²⁹Xe отличаются приблизительно на 40 м.д. (96 и 134 м.д.), что объясняется сильным поляризующим действием атомов фтора. Изучение других хорошо поляризуемых адсорбтивов показало, что, например, скорость адсорбции I₂ и адсорбционная ёмкость выше в случае Cr-MIL-101-F4(1%): 343 и 363 масс.%. Аналогично, величина адсорбционной ёмкости по H₂S выше в случае модифицированного адсорбента: (15 об.% H₂S в смеси H₂S/N₂, 303К) 30,7 ммоль/г (104,3 масс.%) и 36,9 ммоль/г (125,0 масс.%). Такие изменения в адсорбционных свойствах модифицированного адсорбента могут происходить как непосредственно за счёт атомов F, так и за счёт повышенной Льюисовской кислотности координационно ненасыщенных металлических центров.

¹ Здесь и далее при сравнении двух величин первая относится к Cr-MIL-101, вторая – к Cr-MIL-101-F4(1%).

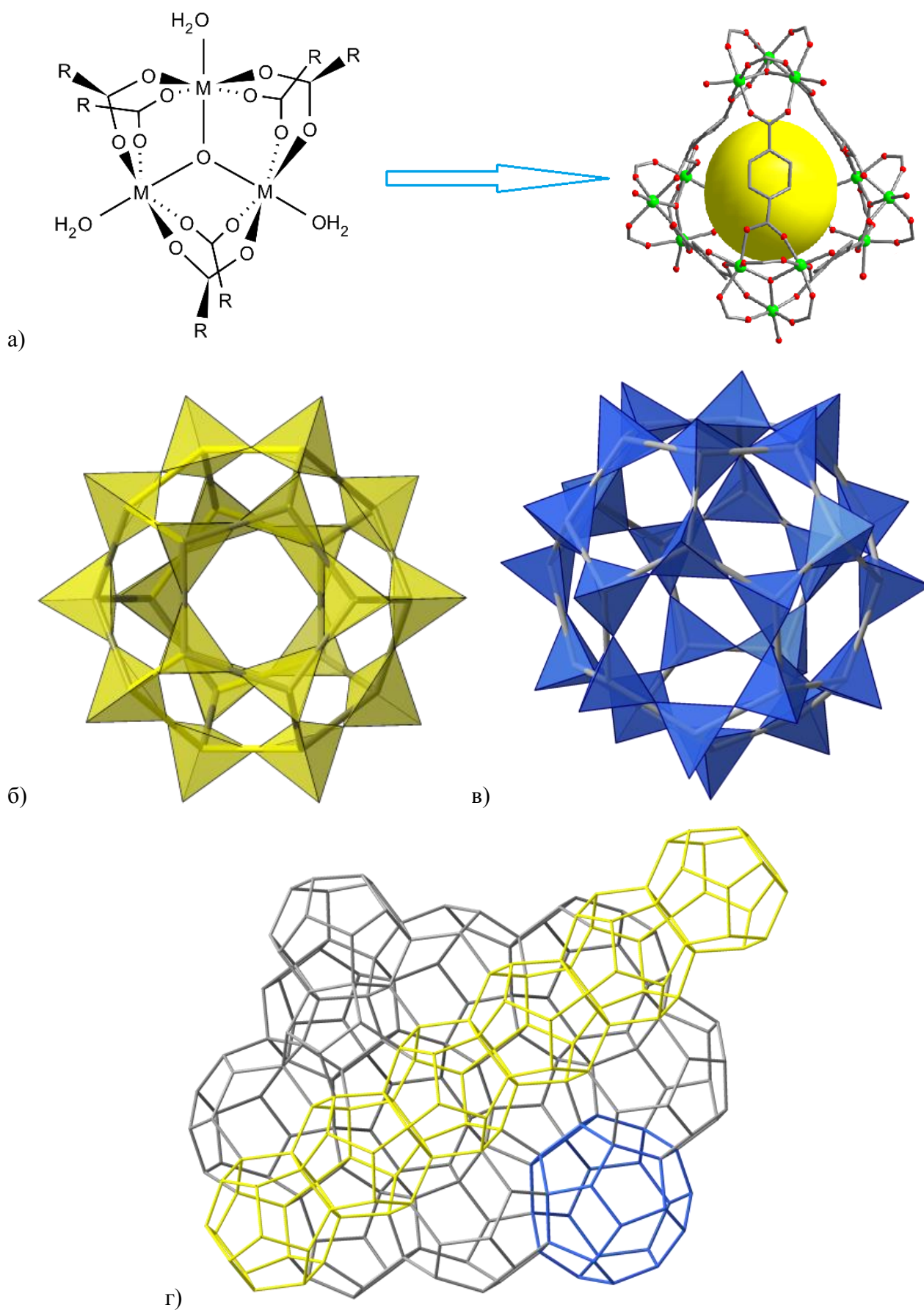


Рис. 13. Схема образования тетраэдрических строительных блоков. Диаметр сферы, вписанной в супертетраэдр, составляет 8\AA (а). Малая полость, образованная 20 супертетраэдрами, с внутренним диаметром 29\AA (б). Большая полость, образованная 28 супертетраэдрами, с внутренним диаметром 34\AA (в). Цеолитоподобная структура MIL-101 с двумя типами мезополостей, выделенных жёлтым и синим цветом (г).

Значительные успехи в синтезе и изучении свойств как фторированных карбоновых кислот, так и комплексов с их анионами были достигнуты группой исследователей под руководством проф. Рушевица (Uwe Ruschewitz) [11, 20, 43–49]. В 2010 году ими была опубликована оптимизированная методика синтеза тетрафтортерефталевой кислоты, которая позволяет получать её в количестве нескольких граммов, если исходить из коммерчески доступного и относительно дешёвого 1,2,4,5-тетрафторбензола [11]. Позже, в 2012 году, они представили синтез, кристаллические структуры и термические свойства 6 новых МОКП: цепочечные $[M(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$), слоистый $[\text{Pb}(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ и каркасные $[\text{Ti}_2(\text{tFBDC})]$ и $[\text{M}_2(\text{tFBDC})_2(\text{DMF})_2(\text{EtOH})]$ ($M = \text{Zn}, \text{Mn}$) [49]. Для их синтеза использовали несколько подходов: 1) медленное упаривание в течение 3 недель водного раствора, содержащего $\text{NH}_4(\text{tFBDC})$, NaOH , $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$; 2) почти полное упаривание водного раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2(\text{tFBDC})$ (образец не является фазово чистым); 3) механохимический синтез: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2(1,4\text{-tFBDC})$ (10–20 минут, контроль по выделению $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), затем перекристаллизация из смеси EtOH /вода; встречная диффузия в H-образной трубке растворов в EtOH/DMF . Все эти МОКП являются непористыми. Подробное исследование термических свойств цепочечных МОКП $[M(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и продуктов реакции методом порошковой дифракции с использованием синхротронного излучения выявило, что дегидратацией этих соединений могут быть получены слоистые и каркасные МОКП [45]. Так, нагревание $[M(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}$) в токе аргона при 215°C приводит к непористому полимеру $[M(\text{tFBDC})]$ каркасного строения. При дегидратации происходит изменение координационного окружения катиона металла с октаэдрического на тетраэдрическое. В случае кобальтового МОКП такой переход сопровождается характерным изменением окраски с бледно-розовой на ярко-синюю и подтверждается изменениями в спектрах диффузного отражения и результатами измерения магнитных свойств. Никелевое соединение при нагревании теряет лишь 2 молекулы воды и превращается в слоистый $[\text{Ni}(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$. Удаление оставшихся координированных молекул воды сопровождается разложением МОКП.

Крайне нестандартное применение МОКП было предложено авторами, которые озаглавили свою публикацию так: “Metal-organic fireworks: MOFs as integrated structural scaffolds for pyrotechnic materials” [50]. Основным преимуществом МОКП для применения в пиротехнике является то, что основные компоненты (окислитель, органический восстановитель, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, окрашивающие пламя в различные цвета) тщательно перемешаны на молекулярном уровне. Следуя уже опубликованным методикам синтеза аналогичных МОКП (взаимодействие нитратов металлов с фторированными и нефторированными изомерными фталевыми кислотами в DMF в присутствии триэтиламина

при комнатной температуре и медленное упаривание раствора нитрата металла, пиридина и тех же кислот в метаноле), авторы получили и структурно охарактеризовали 11 новых координационных полимеров, построенных катионами щелочных и щелочноземельных металлов и анионами изомерных фталевых кислот: цепочечные $(C_5H_6N)[Ca(NO_3)(1,2-tFBDC)]$, $[Sr(dmf)(H_2O)(1,2-tFBDC)]$, $[Sr(dmf)(H_2O)_3(1,3-tFBDC)] \cdot H_2O$, слоистые $[Ba(H_2O)_2(1,2-tFBDC)] \cdot C_5H_5N$, $(C_5H_6N)_2[Sr_3(H_2O)_4(1,2-tFBDC)_4]$, $(C_5H_6N)[Sr(NO_3)(1,3-tFBDC)(H_2O)]$ и каркасные $[Ba_2(H_2O)(1,4-tFBDC)_2]$, $(C_5H_6N)[Ca(H_2O)(NO_3)(1,4-tFBDC)]$, $[Rb_2(1,4-tFBDC)]$, $[Cs_2(1,4-tFBDC)]$, $(C_5H_6N)[Sr(H_2O)(NO_3)(1,4-tFBDC)]$. Данная серия соединений также подтверждает высказанное ранее предположение о том, что близкое расположение карбоксильных групп в молекулах фталевой и изофталевой кислот способствует образованию скорее цепочечных и слоистых МОКП, в то время как в случае линейного терефталат-аниона образование каркасных МОКП более предпочтительно. Исследование образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии и непосредственное сжигание их на воздухе (Рис. 14) выявило следующие закономерности: 1) наиболее яркий пиротехнический эффект проявляют МОКП, образованные анионами перфторированных кислот и катионами щелочноземельных металлов, причем этот эффект возрастает при движении от Ca к Ba; 2) энтальпия сгорания МОКП увеличивается при уменьшении размерности МОКП.

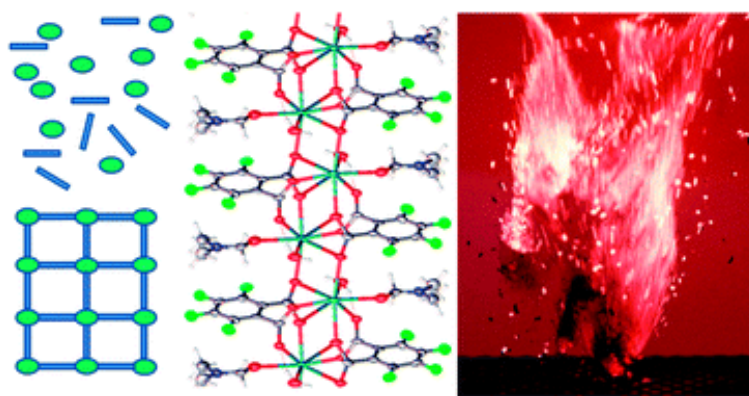


Рис.14. Фрагмент полимерной цепи $[Sr(dmf)(H_2O)(1,2-tFBDC)]$ и эксперимент по его сжиганию на воздухе. Рисунок заимствован из [50] с разрешения The Royal Society of Chemistry.

Механохимический метод оказался весьма продуктивен в синтезе новых координационных полимеров на основе катионов щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba и анионов изомерных фталевых кислот [51–55]. В качестве источника металла использовались гидроксиды или их кристаллогидраты. Достоинствами этого метода является относительно небольшое время прохождения реакции и отсутствие необходимости использования органических растворителей. Недостаток метода заключается в том, что продукт реакции представляет собой порошковый образец, и для установление кристаллической структуры и химического состава необходимы данные рентгеновской дифракции хорошего качества в сочетании с данными элементного анализа, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии и твердотельного

ЯМР и пр.. В результате проведённого исследования авторам удалось установить кристаллические структуры и исследовать набором физико-химических методов новые МОКП: слоистые $[\text{Ca}(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $[\text{Sr}(\text{tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_4]$ [51], цепочечные $[\text{Sr}(1,2\text{-tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [52] и $[\text{Ca}(1,2\text{-tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [55], каркасные $[\text{Ca}(1,3\text{-tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Sr}(1,3\text{-tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [53]. Кристаллические структуры $[\text{Ba}(\text{tFBDC})]$ [51] и $[\text{Ba}(1,2\text{-tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]$ [54] установить не удалось. В этой же исследовательской группе были получены таким же способом и охарактеризованы комплексы этих же металлов с нефторированными изомерными фталевыми кислотами. Сравнение их кристаллических структур и термических свойств выявило, что наличие атомов фтора с одной стороны повышает размерность координационного полимера, с другой – понижает термическую стабильность МОКП. Измерения изотерм адсорбции N_2 при 77К показали, что все упомянутые МОКП практически не адсорбируют N_2 , максимальное значение удельной площади поверхности составило $43 \text{ м}^2/\text{г}$ для прогретого образца $[\text{Ca}(1,2\text{-tFBDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [55]. Тем не менее, среди МОКП на основе щелочноземельных металлов и фторированных карбоксилатов известны пористые соединения. Так, прогретый в вакууме МОКП $[\text{Ca}_4(\text{tFBDC})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23] теряет гостевые молекулы воды, что приводит к адсорбенту с узкими четырёхугольными каналами. Он поглощает лишь незначительное количество N_2 при 77К, но адсорбирует CO_2 при 195К ($V_{\text{ads}} = 81,1 \text{ мл/г}$, $S(\text{Langmuir}) = 348 \text{ м}^2/\text{г}$).

Анионы тетрафтортерефталевой кислоты широко используются в качестве лигандов для синтеза люминесцирующих комплексов лантанидов [44,49,56–60]. Высокую интенсивность фотолюминесценции связывают с уменьшением тушения за счёт высокоэнергетических колебаний связей C–H в органическом лиганде. Фотолюминесцентные свойства, связанные с электронными переходами катиона $\text{Er}(\text{III})$, изучались и сравнивались для двух комплексов $[\text{Er}_2(\text{BDC})_3(\text{dmf})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Er}_2(\text{tFBDC})_3(\text{dmf})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{DMF}$ [2]. Данные комплексы не являются изоструктурными, но концентрации катионов эрбия в кристаллических решетках этих МОКП примерно одинаковые: $1,24 \text{ Er}^{3+}/1000 \text{ \AA}^3$ в комплексе с BDC^{2-} и $1,14 \text{ Er}^{3+}/1000 \text{ \AA}^3$ в комплексе с tFBDC^{2-} . Нагревание в вакууме при 140°C обоих МОКП приводит к полностью или частично десольватированным образцам $[\text{Er}_2(\text{BDC})_3]$ и $[\text{Er}_2(\text{tFBDC})_3(\text{dmf})]\cdot\text{DMF}$. Несмотря на то, что последний МОКП содержит молекулы DMF, интенсивность его фотолюминесценции оказывается в 3 раза больше, чем для МОКП с нефторированным лигандом.

В 2015 году была описана серия МОКП слоистого строения $[\text{Ln}(\text{tFBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]\cdot\text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Tm}$), $[\text{Ln}(\text{tFBDC})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{FA})_3]\cdot 3\text{FA}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$; FA = формамид) и $[\text{Ln}(\text{tFBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$, **DMSO** – диметилсульфоксид) [44]. Комплексы синтезировали либо путем диффузии паров триэтиламина в

раствор $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и H_2tFBDC в EtOH/DMF или EtOH/DMSO , либо механохимически из $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим растворением продукта в формамиде и упариванием этого раствора. Некоторые из перечисленных соединений проявляют яркую фотолюминесценцию с достаточно высокими квантовыми выходами. Прогретые при 60°C для удаления следов воды $[\text{Eu}(\text{tFBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ и $[\text{Tb}(\text{tFBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ проявляют фотолюминесценцию в красной и зелёной области с максимально зафиксированными квантовыми выходами 53 и 67%. Для соединений, содержащих ацетат-анионы, ожидаются более низкие квантовые выходы из-за наличия C–H связей в лиганде. В самом деле, квантовый выход люминесценции $[\text{Eu}(\text{tFBDC})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{FA})_3] \cdot 3\text{FA}$ составляет лишь 10%.

В 2017 году был описан синтез, кристаллические структуры и фотолюминесцентные свойства 16 координационных полимеров каркасного или слоистого строения: $[\text{Ln}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}; \text{Nd}$), $[\text{Ln}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}; \text{Pr}; \text{Nd}; \text{Sm}; \text{Eu}; \text{Gd}; \text{Tb}; \text{Dy}; \text{Ho}; \text{Er}; \text{Yb}; \text{Lu}$) и смешанно-металлические $[\text{Dy}_{0,281}\text{Eu}_{0,719}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Gd}_{0,871}\text{Eu}_{0,103}\text{Tb}_{0,026}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [61]. Комплексы Pr проявляют люминесценцию в ближней ИК области с достаточно большими временами затухания (10,43 и 2,53 мкс) и квантовыми выходами (20,57 и 5,00%). При возбуждении светом с длиной волны 365 нм комплекс $[\text{Sm}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ даёт белое свечение, которое связано с внутрелигандным переходом $\pi\text{-}\pi^*$ в синей области и оранжевой люминесценцией катиона Sm(III). Белое свечение проявляют и смешанно-металлические комплексы $[\text{Dy}_{0,281}\text{Eu}_{0,719}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Gd}_{0,871}\text{Eu}_{0,103}\text{Tb}_{0,026}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Квантовые выходы фотолюминесценции уменьшаются в ряду $[\text{Gd}_{0,871}\text{Eu}_{0,103}\text{Tb}_{0,026}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7,93%) > $[\text{Dy}_{0,281}\text{Eu}_{0,719}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,76%) > $[\text{Sm}(\text{tFBDC})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,73%). Интенсивность эмиссии дисперсии тербиевого комплекса в этаноле крайне чувствительна к присутствию бензальдегида, что может быть использовано для создания сенсора. Константа тушения составляет $3,11 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$, предел обнаружения – $9,01 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/л}$ (раствор в этаноле). В продолжение этого исследования, эта же группа синтезировала серию цепочечных координационных полимеров, образованных катионами лантанидов, анионами tFBDC^{2-} и дополнительным фторированным лигандом – бензоилтрифторацетонатом bta: $[\text{Ln}(\text{tFBDC})_{0,5}(\text{bta})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) [59]. Введение дополнительного фторированного лиганда в случае комплексов Nd, Sm и Dy привело к значительному увеличению и времени затухания люминесценции, и квантового выхода. Аналогично, комплексы Tb и Yb перспективны с точки зрения создания сенсора на присутствие бензальдегида.

Перманентно пористые циркониевые МОКП семейства UiO были впервые получены в виде порошковых образцов и описаны в 2008 году [62]. Кристаллические структуры уста-

навливали по данным рентгеновской дифракции на порошке. Неорганический строительный блок представлен фрагментом $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{RCO}_2)_{12}]$. В этом строительном блоке катионы циркония(IV) располагаются в вершинах октаэдра, на гранях которого располагаются мостиковые $\mu_3\text{-O}^{2-}$ и $\mu_3\text{-OH}^-$ группы. Координационное число циркония(IV) дополняется до 8 атомами O мостиковых карбоксилатных групп. Дикарбоксилатные лиганды связывают два неорганических блока так, что они располагаются в узлах гранцентрированной кубической решетки (Рис. 15). Достоинствами таких МОКП является высокая термическая и химическая стабильность, а также возможность ступенчато изменять характеристики пористой структуры при изменении длины дикарбоксилатного лиганда. Термическое разложение циркониевых МОКП происходит в интервале температур 500-600°C. Они устойчивы к действию органических растворителей, воды, водных растворов кислот и щелочей. Изменение длины дикарбоксилатного лиганда от терефталата в UiO-66 к терфенилдикарбоксилату в UiO-68 позволяет ступенчато изменять $S(\text{Langmuir})$ от 1187 до 4170 м²/г. С 2008 года было разработано и предложено множество различных методик синтеза образцов МОКП семейства UiO [63–67], отличающихся наличием дефектов в кристаллической структуре.

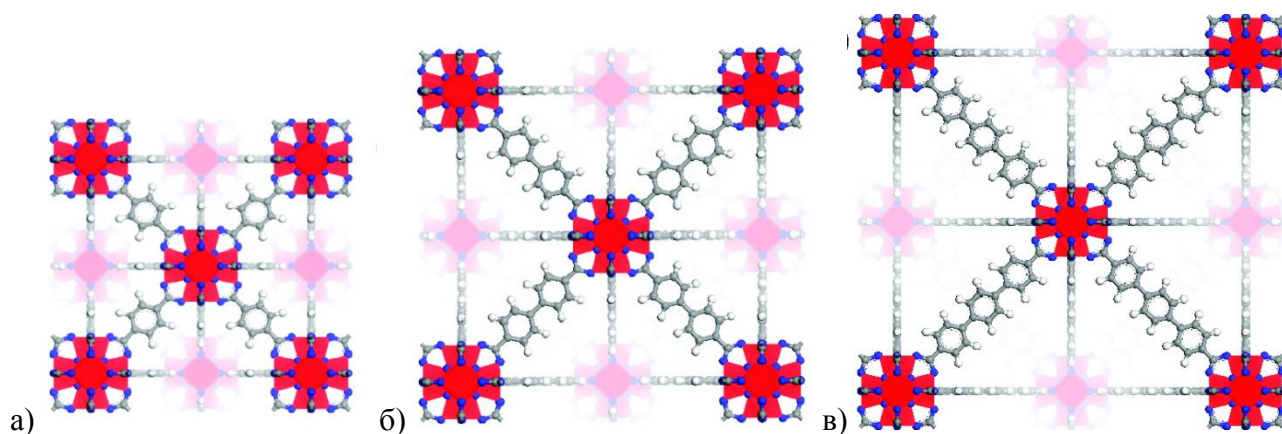


Рис. 15. Схематичное изображение упаковок UiO-66 (а), UiO-67 (б) и UiO-68 (в). Рисунок заимствован из [62]. Copyright (2008) American Chemical Society.

Сочетание высокой кислотности и хорошей растворимости H_2tFBDC в воде с высокой гидролитической стабильностью циркониевых МОКП семейства UiO позволяет осуществлять синтез модифицированного UiO-66 как в воде, так и в органических растворителях. Так, образец UiO-66-F4 был получен при взаимодействии $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с H_2tFBDC в воде с добавлением серной кислоты при 90°C [68]. Удельная площадь поверхности $S(\text{BET})$ такого образца составляет 640 м²/г. Механохимический синтез с добавлением небольшого количества воды (liquid-assisted grinding) позволяет получать UiO-66-F4 с высокой удельной площадью поверхности в течение 3 минут [14]. Удельная площадь поверхности $S(\text{Langmuir})$ варьируется в диапазоне 567–1348 м²/г в зависимости от времени проведения механохимической реакции (3–60 мин). Полученный таким способом UiO-66 устойчив к действию воды и проявляет

гидрофобные свойства (угол смачивания составляет $\sim 86^\circ$). Реакцией между $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и H_2tFBDC в смеси $THF/HCl_{конц.}$ при $80^\circ C$ был получен образец $Zr_6-tFBDC$ с $S(BET) = 1021 \text{ м}^2/\text{г}$ [5]. Тем не менее, важно учитывать, что присутствие воды в реакционной смеси может приводить к наличию дефектов в структуре МОКП, а также образованию МОКП с двенадцатиядерными строительными блоками $[M_{12}(\mu_3-O)_8(\mu_3-OH)_8(\mu-OH)_6(RCO_2)_{18}]$ ($M = Zr$ [69]; Hf [70, 71]).

МОКП с шестиядерными вторичными строительными блоками образуются и в случае других четырёхзарядных катионов, например, церия(IV). МОКП на основе церия(IV) с одной стороны потенциально интересны с точки зрения, например, катализа за счёт окислительно-восстановительной пары $Ce(III)-Ce(IV)$, с другой – наличие сильных окислительных свойств у соединений $Ce(IV)$ существенно затрудняет синтез подобных МОКП, и число опубликованных работ по цериевым МОКП мало [72–76]. Тем не менее, совсем недавно были представлены цериевые МОКП с анионом $tFBDC^{2-}$ [77]. Кипячение с обратным холодильником смеси $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, H_2tFBDC в воде в присутствии разного количества уксусной кислоты приводит к продуктам со структурой либо $UiO-66$, либо $MIL-140A$. Наличие именно $Ce(IV)$, а не $Ce(III)$ в обоих соединениях подтверждается результатами измерений магнитной восприимчивости и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Оба соединения сохраняют пористую структуру при нагревании в вакууме и обладают следующими параметрами пористой структуры: $S(BET) = 641 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p = 0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ для $Ce-UiO-66-F4$ и $S(BET) = 320 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p = 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ для $Ce-MIL-140A-F4$. В кристаллической структуре последнего МОКП можно выделить цепи, образованные катионами $Ce(IV)$ и μ_3 -мостиковыми оксо-группами. Эти цепи соединяются между собой тетрафтортерефталат-анионами с образованием треугольных каналов с размером $4,2 \text{ \AA}$ (Рис. 16а). $Ce-MIL-140A-F4$ проявляет необычное поведение по отношению к адсорбции CO_2 и N_2 при температурах близких к комнатной (Рис. 16б). Изотерма адсорбции CO_2 имеет S-образную форму, в то время как N_2 при таких условия практически не адсорбируется. В результате фактор селективности CO_2/N_2 для смеси 0,15:0,85 (1 бар, 298К, IAST) равен 1962, что близко к рекордному значению. Теплота адсорбции CO_2 составляет приблизительно 40 кДж/моль , свидетельствующая о сильном взаимодействии между CO_2 и поверхностью МОКП.

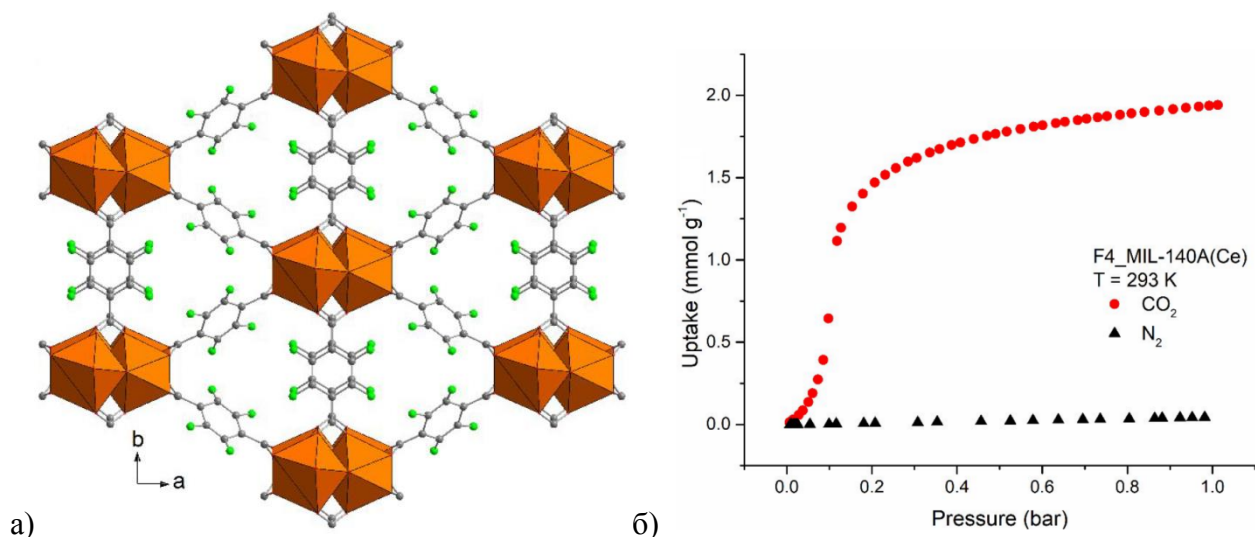


Рис. 16. Кристаллическая упаковка Ce-MIL-140A-F4. Вид вдоль оси c (а). Изотермы адсорбции CO_2 и N_2 Ce-MIL-140A-F4 при 293K (б). Рисунки заимствованы из [77]. Copyright (2019) American Chemical Society.

1.3. Координационные соединения с анионами oFBPDC^{2-}

В отличие от перфторированных изомерных фталевых кислот, перфторированная бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота не является коммерчески доступным реактивом, что существенно сдерживает изучение образования комплексов с анионом oFBPDC^{2-} и исследование их свойств. Тем не менее, в литературе описаны способы синтеза H_2oFBPDC , позволяющие получать данное вещество в количествах до 10 г [4, 78]. Самыми первыми комплексами металлов с анионами перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты являются медные соединения MOFF-1 и MOFF-2, которые были опубликованы в 2013 году [4]. Синтезы обоих соединений проводились при 40-60 °C в смеси растворителей, основным компонентом которой был метанол. MOFF-1 представляет собой слоистый МОКП, каждый слой которого построен биядерными строительными блоками $\{\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_2\text{L}_2\}$ (Рис. 17а) и анионами oFBPDC^{2-} . В качестве аксиального лиганда L выступает метанол. Эти слои могут быть связаны между собой мостиковым лигандом dabco (Рис. 17б) с образованием дважды взаимопроспеченного трёхмерного координационного полимера MOFF-2. Оба координационных полимера являются перманентно пористыми с удельными площадями поверхности $S(\text{BET})$ 580 и 444 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно. Наличие множества атомов фтора в структуре мостикового органического лиганда приводит к наличию гидрофобных и супергидрофобных свойств у образцов MOFF-1 и MOFF-2, высушенных в вакууме. Значения углов смачивания составляют $108 \pm 2^\circ$ и $151 \pm 1^\circ$ (Рис. 17в).

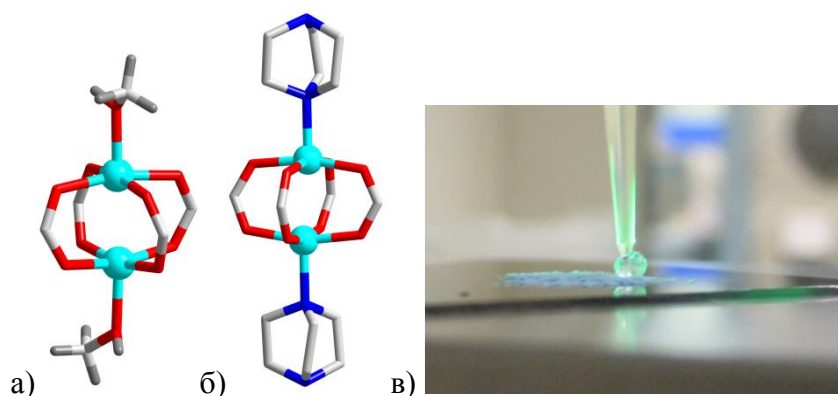


Рис. 17. Вторичные строительные блоки: $\{\text{Cu}_2(\text{RCOO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2\}$ в кристаллической структуре MOFF-1 (а), $\{\text{Cu}_2(\text{RCOO})_2(\text{dabco})_2\}$ в кристаллической структуре MOFF-2 (б). Капля воды, помещенная на поверхность кристаллов MOFF-1 (в). Рисунок (в) заимствован из [4] с разрешения The Royal Society of Chemistry.

Использование гидроксидов в качестве источника металла в синтезе координационных соединений становится перспективным в случае перфторированных карбоновых кислот ввиду их более сильных кислотных свойств. Так, в 2015 году С.В. Ларионов с сотр. описали синтез и фотолюминесцентные свойства новых комплексов Tb(III) и Eu(III) - $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{oFBPDC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{oFBPDC})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [78]. Интересно отметить, что эти комплексы получали по реакции $\text{Ln}(\text{OH})_3$, H_2oFBPDC и phen в воде при комнатной температуре с последующим осаждением смесью ацетон/метанол. К сожалению, кристаллические структуры этих соединений не были установлены, предполагается, что комплексы имеют полимерное строение. Этим же коллективом авторов в 2019 году был представлен цинковый комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{oFBPDC})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ неполимерного строения [79]. Каждый анион oFBPDC^{2-} связан с катионом Zn(II) за счёт одной карбоксилатной группы, координированной монодентатно. Атомы O второй карбоксилатной группы участвуют в образовании системы водородных связей между сольватными и координированными молекулами воды.

В 2018 году группой проф. Лина (Wenbin Lin) было показано, что наличие множества атомов фтора в структуре мостикового органического лиганда существенно увеличивает Льюисовскую кислотность МОКП [5]. Льюисовская кислотность оценивалась с помощью ЭПР- и флуоресцентной спектроскопии аддуктов циркониевых МОКП с супероксид-анионом и N-метилакридоном. В результате большей Льюисовской кислотности $\text{Zr}_6\text{-tFBDC}$, изоструктурный UiO-66, проявляет большую каталитическую активность в реакциях Дильса-Альдера и иодирования ароматических соединений, по сравнению с немодифицированным МОКП и $\text{Zr}_6\text{-BDC-NO}_2$, содержащим нитро-группы. Фторированный аналог UiO-67 $\text{Zr}_6\text{-oFBPDC}$ был получен по реакции между $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и H_2oFBPDC в смеси THF/ $\text{HCl}_{\text{конц}}$ при 80°C . Удельная площадь поверхности $S(\text{BET})$ составляет $1148 \text{ м}^2/\text{г}$. Важно отметить, что каталитические эксперименты, подтверждающие высокую Льюисовскую кислотность фтори-

рованных производных, выполнены именно для Zr_6 -tFBDC, в то время как для аналога UiO-67 такие сведения отсутствуют.

Заключение

Приведенные выше примеры показывают, что наличие атомов фтора в структуре органического лиганда оказывает существенное влияние на условия синтеза комплексов, их реакционную способность и функциональные свойства образующихся координационных соединений. Из-за более сильных кислотных свойств и слабой донорной способности дикарбоксилат-аниона условия синтеза координационных соединений существенно отличаются от синтеза нефторированных аналогов. Использование растворителей с меньшей координирующей способностью, проведение реакции при относительно невысокой температуре, а также механохимический метод синтеза оказываются весьма продуктивными с точки зрения синтеза новых МОКП. Большой размер атомов фтора по сравнению с атомами водорода, а также взаимное отталкивание между группами $-F$ и $-CO_2^-$ приводят к большему углу между плоскостями фенильного кольца и карбоксильной группы. Это обстоятельство вместе с отличающимися методами синтеза затрудняет образование МОКП, изоструктурных уже известным аналогам с нефторированными лигандами. Влияние атомов фтора в составе органического лиганда на физические свойства МОКП крайне противоречиво. С одной стороны, для комплексов с катионами лантанидов наблюдается улучшение фотолюминесцентных свойств (интенсивность, квантовые выходы, время затухания люминесценции) за счет уменьшения тушения на высокоэнергетических колебаниях C–H. В то же время, координационные соединения с другими металлами могут проявлять фотолюминесценцию в синей области спектра за счет внутрелигандных переходов. В этом случае интенсивность фотолюминесценции оказывается достаточно низкой, а квантовые выходы не превосходят 2%. Для МОКП с фторированными лигандами ожидается наличие гидрофобных свойств и, как следствие, гидролитическая стабильность. Это действительно так в случае МОКП, построенных высокозарядными катионами металлов и/или образованных сложными полиядерными вторичными строительными блоками. В противоположность этому, комплексы одно-, двух- и трёхвалентных металлов способны претерпевать различные превращения при обработке водой даже несмотря на свое полимерное строение. Атомы фтора влияют на адсорбционные свойства МОКП как положительным, так и отрицательным образом. С одной стороны, они способны участвовать в формировании дополнительных центров связывания в сочетании с другими факторами, как то: форма и размер полостей и каналов, наличие координационно ненасыщенных металлических центров. С другой стороны, из-за того, что атомный радиус и масса фтора больше чем атома водорода, размер полостей МОКП, скорее всего, уменьшится, а

плотность МОКП существенно возрастёт, что скажется негативным образом на адсорбционных характеристиках.

Несмотря на относительно большое число координационных соединений с $t\text{FBDC}^{2-}$, пористые координационные полимеры остаются весьма немногочисленными. Сведения о поведении $o\text{FBPDC}^{2-}$ как лиганда к моменту начала нашей работы в середине 2016 г. ограничивались только двумя публикациями. Это не даёт в полной мере сформулировать закономерности изменения химических и физических свойств МОКП и оценить потенциал таких систем с точки зрения реального применения. В связи с этим, синтез новых пористых МОКП, построенных анионами перфторированной терефталевой и бифенил-4,4'-дикарбоновой кислотой, является актуальной задачей. В данной диссертационной работе в качестве катионов металлов были выбраны Sc(III) , Zn(II) и Zr(IV) по следующим причинам. Скандиевые и циркониевые МОКП с O-донорными лигандами характеризуются относительно высокой термической и химической стабильностью и возможностью образования координационно ненасыщенных центров на атомах металла, что важно для разработки эффективных катализаторов и адсорбентов [67, 80]. Цинк выбран из-за того, что он легко образует карбоксилатные комплексы самого разнообразного строения, а возможность варьирования карбоксилатных лигандов позволяет ступенчато изменять размер полостей и каналов [81, 82].

Глава 2. Экспериментальная часть

Использовали коммерчески доступные реактивы и растворители без дополнительной очистки: гексагидрат хлорида скандия $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%-Sc, ДАЛХИМ), трифлат скандия $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (99,9%-Sc, ДАЛХИМ), гексагидрат нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч», тетрахло-рид циркония ZrCl_4 (98%, безводный, Acros Organics), тетрафтортерефталевая кислота (97%, Sigma Aldrich), бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота (97%, Sigma Aldrich), 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан (99%, Sigma Aldrich), уротропин (**ur**, 99%, Sigma Aldrich), 4,4'-бипиридил (98%, Sigma Aldrich), метанол «хч», этиленгликоль ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich), бензол «чда», ацетонитрил «осч», этанол ректифицированный, трет-бутанол (**tBuOH**, «чда»), тетрагидрофуран, изопропанол «хч», концентрированный водный раствор аммиака «осч», концентрированные HCl «осч» и HNO_3 «хч». Октафторбифенил-4,4'-дикарбоновая кислота, предоставленная сотрудниками Лаборатории галоидных соединений НИОХ СО РАН к.х.н. А.С. Виноградовым, д.х.н. В.М. Карповым и д.х.н. В.Е. Платоновым, была получена по разработанным ими методикам [78, 83]. Ацетон «осч» и *N,N*-диметилформамид «хч» выдерживались над прокаленными молекулярными ситами 3Å (Sigma Aldrich) для удаления следов воды.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr на фурье-спектрометре SCIMITAR FTS 2000. Порошковые дифрактограммы растёртых образцов записывали при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Уточнение параметров элементарной ячейки при комнатной температуре соединений **2**, **3** и **6** проводилось с помощью программы PowderCell [84]. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance в атмосфере гелия или смеси O_2/Ar в диапазоне температур до 400°C для соединений **8**, **14–20** и 800°C для соединений UiO-67 и UiO-67-F8 . Скорость нагрева образцов – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Элементный анализ на C, H и N образцов, не содержащих фтор, проводили на стандартном оборудовании vario MICRO cube. Элементный анализ координационных соединений, содержащих фтор, проводился в Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН.

Исследование удельной площади поверхности и пористой структуры МОКП проводили на волюметрическом оборудовании Quantachrome Autosorb iQ. Предварительно вещества прогревали в динамическом вакууме: **3** – 170°C , 4 ч; **7** – 100°C , 2 ч; **14** – 80°C , 2 ч; **15** – 150°C , 2 ч; **16** – 150°C , 2 ч; **17** – 150°C , 3 ч; **18** – 100°C , 2 ч; **19** – 150°C , 2 ч; **UiO-67** – 150°C , 6 ч, **21** – 150°C , 2 ч. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 при 77К измеряли в интервале относительных давлений от 10^{-6} до 1. Изотермы адсорбции-десорбции CO_2 при 195К измеряли в интервале давлений от 1 до 800 Торр. Удельную площадь поверхности образцов рассчитывали по моделям Ленгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера и DFT. Распределение пор по размерам было

рассчитано по модели DFT, поскольку погрешность аппроксимации изотерм адсорбции этой моделью составила менее 1%.

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и паров жидкостей (вода, бензол, циклогексан) при определённой температуре измеряли на волюметрическом оборудовании Quantachrome Autosorb iQ. Постоянная температура поддерживалась с помощью термостата TERMEX M1 с точностью $\pm 0,5^\circ C$. Изотермы адсорбции-десорбции газов измеряли в диапазоне давлений от 1 до 800 торр, изотермы адсорбции-десорбции паров жидкостей – от 1 торр до давления насыщенных паров при температуре эксперимента. Связь p - V - T для каждого из исследуемых адсорбтивов была взята из базы данных Национального института стандартов и технологий США (NIST) [85].

Синтез $[Sc(C_6F_4HCO_2)_3]$ (1). В минимальном количестве дистиллированной воды растворяли 0,027 г (0,10 ммоль) $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ и добавляли концентрированный водный раствор аммиака. Образовавшийся осадок $Sc(OH)_3$ промывали водой, отделяли центрифугированием и высушивали при $60^\circ C$. Смесь полученного гидроксида скандия, тетрафтортерефталевой кислоты (0,037 г, 0,15 ммоль) и 0,50 мл метанола помещали в запаянную стеклянную ампулу, которую ступенчато нагревали в печи от $60^\circ C$ до $130^\circ C$, повышая температуру каждые сутки на $10^\circ C$ со скоростью $0,3^\circ / \text{мин}$. При этом на дне ампулы образовывался плотный осадок, а в растворе над осадком находились тонкие, игольчатые кристаллы **1**, которые легко отделялись от этого осадка вместе с маточным раствором. Состав и строение кристаллов **1** были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез $[Sc_2(HOCH_2CH_2OH)_4(tFBDC)_3] \cdot 2HOCH_2CH_2OH$ (2). В реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой объёмом 4,5 мл помещали 0,400 мл разбавленного водного раствора аммиака (1:1 по объёму) и добавляли 0,200 мл водного раствора, содержащего 0,0073 г $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,028 ммоль). Образовавшийся студенистый осадок $Sc(OH)_3$ тщательно промывали порциями по 0,20 мл дистиллированной воды до исчезновения запаха аммиака. К влажному осадку добавляли 0,0200 г тетрафтортерефталевой кислоты (0,084 ммоль) и 3,0 мл этиленгликоля. Полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне до полного растворения осадка, после чего смесь выдерживали 7 суток при температуре $40^\circ C$. При этом образовывались бесцветные кристаллы в форме тонких вытянутых пластинок. Выход 0,010 г (60%). Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре: $a = 20,742 \text{ \AA}$, $b = 9,384 \text{ \AA}$, $c = 23,591 \text{ \AA}$; $\beta = 92,939^\circ$; $V = 4585,6 \text{ \AA}^3$. ИК-спектр (KBr), ν / cm^{-1} : 3000 (сл., ш.), 1657 (с.), 1625 (с.), 1477 (с.), 1365 (с.), 1253 (сл.), 1068 (с.), 1030 (сл.), 994 (с.), 909 (сл.), 872 (сл.), 798 (сл.), 740 (сл.), 723 (с.), 575 (сл.), 527 (сл.), 486 (сл.).

Синтез $[Sc(H_2O)(tFBDC)_{1,5}] \cdot H_2O$ (3) и $[Sc_2(H_2O)_2(tFBDC)_3] \cdot 2H_2O$ (4). Кристаллы комплексов **3** и **4** образуются в смеси при нагревании раствора $Sc(CF_3SO_3)_3$ (0,013 г,

0,026 ммоль), H₂tFBDC (0,018 г, 0,075 ммоль) в 3,0 мл воды при 60°C в течение 2 суток. Состав и кристаллические структуры **3** и **4** были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез [Sc(H₂O)(tFBDC)_{1,5}]·H₂O (3). В реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой объёмом 11 мл помещали 3,00 мл разбавленного водного раствора аммиака (1:1 по объёму) и добавляли 3,00 мл водного раствора, содержащего 0,1089 г ScCl₃·6H₂O (0,420 ммоль). Образовавшийся студенистый осадок Sc(OH)₃ тщательно промывали порциями по 1,0 мл дистиллированной воды до исчезновения запаха аммиака. К влажному осадку добавляли 0,150 г H₂tFBDC (0,630 ммоль) и 10,0 мл дистиллированной воды. Смесь обрабатывали ультразвуком до образования прозрачного раствора и выдерживали при 40°C 2 суток. Полученный осадок отфильтровывали при пониженном давлении на стеклянном фильтре, тщательно промывали водой и высушивали в токе воздуха. Выход 0,120 г (60%). Найдено, %: С 32,69, Н 0,97, F 26,26; рассчитано для C₂₄H₈F₁₂O₁₆Sc₂: С 33,13, Н 0,93, F 26,20. При нагревании образца в токе гелия до 180°C потеря массы составляет 4%, что связано с потерей 1 гостевой молекул воды на формульную единицу. Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре: $a = 4,959 \text{ \AA}$, $b = 15,545 \text{ \AA}$, $c = 18,479 \text{ \AA}$; $\beta = 94,62^\circ$; $V = 1420,0 \text{ \AA}^3$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3420 (с., ш.), 1650 (с.), 1590 (с.), 1472 (с.), 1424 (с.), 1389 (с.), 1274 (сл.), 997 (с.), 917 (сл.), 843 (сл.), 795 (сл.), 737 (с.), 704 (сл.), 598 (сл.), 522 (сл.), 494 (сл.), 462 (сл.), 440 (сл.), 401 (сл.).

Гидролитическая устойчивость 3. 0,025 г образца МОКП **3** помещали в 2,0 мл дистиллированной воды или водного раствора NaOH и H₂SO₄ с определённым значением pH и выдерживали при комнатной температуре в течение 22 часов. После этого осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и высушивали на воздухе.

Синтез [Sc₂(H₂O)₂(tFBDC)₃]·tBuOH·H₂O (5). Нагревание раствора, содержащего Sc(CF₃SO₃)₃ (0,013 г, 0,026 ммоль), H₂tFBDC (0,030 г, 0,126 ммоль), 1,5 мл трет-бутанола и 1,5 мл воды, при 80°C в течение 2 суток приводит к кристаллам как минимум двух типов: длинные тонкие призмы, параметры которых надёжно установить не удалось, и призматические кристаллы **5**, химический состав и структура которых были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез [Sc(H₂O)(OH)(tFBDC)] (6). В реакционном сосуде с завинчивающейся крышкой смешивали Sc(CF₃SO₃)₃ (0,040 г, 0,081 ммоль), H₂tFBDC (0,010 г, 0,042 ммоль), 2,0 мл воды и 0,010 мл концентрированного водного раствора аммиака (0,130 ммоль). Раствор выдерживали при 50°C в течение 1 суток, после чего кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством воды и высушивали на воздухе. Выход 0,076 г (60%). Найдено, %: С 30,20, Н 1,12, F 24,08; рассчитано для C₈H₃F₄O₆Sc: С 30,40, Н 0,96, F

24,04. Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре: $a = 6,521 \text{ \AA}$, $b = 7,586 \text{ \AA}$, $c = 19,652 \text{ \AA}$; $\beta = 91,416^\circ$; $V = 971,9 \text{ \AA}^3$. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3556 (с.), 3368 (с., ш.), 1661 (с.), 1597 (с.), 1459 (с.), 1424 (с.), 1393 (с.), 1370 (с.), 1276 (с.), 1265 (с.), 1044 (сл.), 1001 (с.), 912 (сл.), 864 (с.), 838 (с.), 811 (с.), 739 (с.), 617 (сл.), 514 (с.), 490 (с.), 472 (с.), 420 (с.).

Синтез [Sc(OH)(tFBDC)]·C₆H₆ (7). В реакционном сосуде с завинчивающейся крышкой смешивали Sc(CF₃SO₃)₃ (0,040 г, 0,081 ммоль), H₂tFBDC (0,010 г, 0,042 ммоль), 2,0 мл воды и 0,010 мл концентрированного водного раствора аммиака (0,130 ммоль) и 0,50 мл бензола. Смесь тщательно перемешивали и выдерживали при 50°C в течение 1 суток, после чего кристаллический осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством смеси воды и бензола, затем бензолом и высушивали на воздухе. Выход 0,089 г (65%). Найдено, %: C 29,38, H 0,86, F 23,87; рассчитано для C_{9,2}H_{2,2}F₄O₅Sc, %: C 35,23, H 0,71, F 24,23. При нагревании образца в токе гелия до 150°C потеря массы составляет 5%, что связано с потерей 0,2 гостевых молекул бензола на формульную единицу. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 3628 (с.), 3555 (сл.), 3333 (с., ш.), 1650 (с.), 1593 (с.), 1461 (с.), 1414 (с.), 1381 (с.), 1276 (с.), 1266 (с.), 1031 (сл.), 999 (с.), 908 (сл.), 867 (сл.), 837 (сл.), 811 (с.), 794 (с.), 738 (с.), 641 (сл.), 521 (с.), 475 (с.), 455 (с.), 431 (с.), 401 (с.).

Синтез [Zn₂(CH₃CO₂)₃(OH)(dabco)]. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного исследования, были получены при нагревании смеси, содержащей Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O (0,010 г, 0,053 ммоль), H₂oFBPDC (0,013 г, 0,035 ммоль) и dabco (0,0067 г, 0,059 ммоль) в 0,56 мл DMF при 60°C в течение 24 ч.

Синтез Zn(OH)₂. К 0,200 мл 0,17 М водного раствора Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,010 г, 0,034 ммоль) добавляли 0,100 мл 3% водного раствора аммиака. Образовавшийся осадок промывали водой (2×0,300 мл) и отделяли центрифугированием. Затем осадок высушивали в печи при 50–60°C в течение 2 часов. Осаждение производили непосредственно перед синтезом МОКП в том же реакционном сосуде, который использовался для синтеза комплексов с анионом oFBPDC²⁻.

Синтез [Zn(НОСН₂СН₂ОН)₃](oFBPDC) (8). В реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой объемом 4,5 мл помещали смесь Zn(OH)₂, полученного из Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,040 г, 0,136 ммоль), H₂oFBPDC (0,050 г, 0,128 ммоль) и 4,0 мл этиленгликоля, после чего её обрабатывали ультразвуком. Смесь выдерживали при 40°C в течение 2 суток. Продукт отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали этиленгликолем и высушивали на фильтре в токе воздуха. Выход 0,050 г (60%). Потеря массы при нагревании образца в токе гелия до 280°C составляет 30%, что соответствует потере 3 молекул этиленгликоля на один ион цинка. Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре: $a = 12,838 \text{ \AA}$, $b = 15,178 \text{ \AA}$, $c = 38,226 \text{ \AA}$; $\beta = 95,727^\circ$; $V = 7411,17 \text{ \AA}^3$. Найдено, %: C 37,62, H 2,67, F 23,69; рассчитано

для $C_{20}H_{18}F_8O_{10}Zn$, %: С 37,79, Н 2,85, F 23,91. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3445 (с., ш.), 2953 (с.), 2884 (с.), 1619 (с.), 1560 (с.), 1469 (с.), 1454 (с.), 1370 (с.), 1263 (с.), 1202 (сл.), 1082 (сл.), 1040 (с.), 1007 (с.), 976 (с.), 880 (с.), 837 (с.), 774 (с.), 723 (с.), 697 (с.), 406 (с.).

Синтез $[Zn(CH_3OH)_2(CH_3OCH_2CH_2OH)(oFBPDC)]$ (9). $Zn(OH)_2$, полученный из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,010 г, 0,034 ммоль), и $H_2oFBPDC$ (0,013 г, 0,032 ммоль) помещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и растворяли в смеси CH_3OH (1,50 мл) и 2-метоксиэтанола (1,50 мл) под действием ультразвука. Затем раствор выдерживали при $40^\circ C$ в течение 3 суток до образования кристаллов **9**. Состав и кристаллическая структура соединения **9** были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез $[Zn(CH_3OH)_3(ur)(oFBPDC)]$ (10). Смесь $Zn(OH)_2$, полученного из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,010 г, 0,034 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,013 г, 0,032 ммоль), уротропина (0,0047 г, 0,034 ммоль) и 1,50 мл CH_3OH помещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком. При выдерживании этой смеси при $40^\circ C$ в течение суток образовывались кристаллы **10**, состав и структура которых были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез $[Zn(H_2O)(ur)(oFBPDC)]$ (11). Кристаллы **11**, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены из реакционной смеси, состоящей из $Zn(OH)_2$, полученного из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,010 г, 0,034 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,013 г, 0,03 ммоль), уротропина (0,0047 г, 0,034 ммоль) и 1,50 мл C_2H_5OH , после обработки ультразвуком, длительного выдерживания при комнатной температуре (приблизительно 3 месяца) и последующего выдерживания при $60^\circ C$ в течение одних суток.

Синтез $[Zn(CH_3OH)_3(oFBPDC)]$ (12). Смесь $Zn(OH)_2$, полученного из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,010 г, 0,034 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,013 г, 0,032 ммоль) и 2,00 мл CH_3OH помещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком до полного растворения. При выдерживании этой смеси при $60^\circ C$ в течение одних суток образовывались кристаллы **12**. Состав и кристаллическая структура **12** были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез $\{[Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4](CH_3OH)_4(oFBPDC)_2] \cdot \{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}(H_2O)(CH_3OH)_3(oFBPDC)_2\} \cdot 13CH_3OH$ (13). Смесь $Zn(OH)_2$, полученного из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,010 г, 0,034 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,013 г, 0,032 ммоль) и 2,90 мл CH_3OH и 0,100 мл этиленгликоля помещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком практически до полного растворения. Смесь выдерживали при $60^\circ C$ в течение 3 недель. При этом образовывался аморфный осадок и несколько крупных бесцветных кристаллов **13**. Состав и строение кристаллов **13** были определены методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3400 (с., ш.), 2953

(сл.), 2837 (сл.), 2384 (сл.), 1620 (с.), 1468 (с.), 1389 (с.), 1252 (сл.), 1132 (сл.), 1002 (с.), 978 (с.), 843 (сл.), 816 (сл.), 772 (с.), 719 (с.), 513 (сл.).

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (14). Смесь, состоящую из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,200 г, 0,67 ммоль), H_2oFBPDC (0,250 г, 0,65 ммоль) и ацетамида (0,080 г, 1,35 ммоль), полностью растворяли в 20 мл CH_3CN . Раствор помещали в сосуд с завинчивающейся крышкой и выдерживали при 80°C в течение 40 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход 0,075 г (25%). Найдено для образца, высушенного в вакууме, %: С 37,43, Н 1,17, N 2,92, F 29,99; рассчитано для $\text{C}_{32}\text{H}_{10}\text{F}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Zn}_2$, %: С 37,78, Н 0,99, N 2,75, F 29,88. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3400 (с., ш.), 1700 (с.), 1656 (с.), 1616 (с.), 1470 (с.), 1402 (с.), 1250 (сл.), 1134 (сл.), 1003 (с.), 978 (с.), 816 (с.), 769 (с.), 718 (с.), 658 (сл.), 598 (сл.), 513 (сл.), 482 (сл.), 438 (сл.).

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (15). $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,200 г, 0,67 ммоль), H_2oFBPDC (0,250 г, 0,65 ммоль) полностью растворяли в смеси 8,0 мл CH_3CN и 4,0 мл бензола. Раствор нагревали при 80°C в течение 2 суток. Образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе. Выход 0,090 г (25%). При выделении продукта происходит частичная потеря гостевых молекул бензола и ацетонитрила, и состав продукта соответствует формуле $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 0,3\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 1,6\text{CH}_3\text{CN}$. Найдено, %: С 40,55, Н 1,09, N 4,60, F 27,96; рассчитано для $\text{C}_{37}\text{H}_{12,6}\text{F}_{16}\text{N}_{3,6}\text{O}_8\text{Zn}_2$, %: С 41,52, Н 1,19, N 4,71, F 28,40. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3511 (сл.), 3420 (сл.), 3358 (сл.), 3282 (сл.), 2361 (сл.), 2322 (сл.), 2295 (сл.), 2258 (сл.), 1694 (с.), 1656 (с.), 1616 (с.), 1591 (с.), 1470 (с.), 1403 (с.), 1251 (сл.), 1133 (сл.), 1000 (с.), 978 (с.), 816 (с.), 768 (с.), 718 (с.), 690 (сл.), 678 (сл.), 655 (сл.), 597 (сл.), 517 (сл.), 479 (сл.), 440 (сл.).

Синтез $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (16). Смесь $\text{Zn}(\text{OH})_2$, полученного из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,010 г, 0,034 ммоль), H_2oFBPDC (0,013 г, 0,032 ммоль), 3,00 мл ацетона и 0,025 мл дистиллированной воды (1,4 ммоль) помещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и выдерживали при 40°C без предварительной обработки ультразвуком. Через 10 дней кристаллы отфильтровывались на стеклянном фильтре, промывались ацетоном и высушивались на воздухе. Выход 0,0075 г (45%). При выделении продукта происходит потеря части гостевых молекул ацетона, и состав продукта описывается формулой $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 1,3\text{CH}_3\text{COCH}_3$. Найдено, %: С 37,56, Н 1,18, F 29,70; рассчитано для $\text{C}_{31,9}\text{H}_{11,8}\text{F}_{16}\text{O}_{11,3}\text{Zn}_2$, %: С 37,91, Н 1,18, F 30,08. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3576 (с., ш.), 1617 (с.), 1560 (сл.), 1469 (с.), 1452 (с.), 1370 (с.), 1264 (сл.), 1006 (с.), 977 (с.), 837 (сл.), 817 (сл.), 774 (с.), 722 (с.), 697 (сл.), 406 (сл.).

Синтез $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)(\text{oFBPDC})]$ (17). Смесь $\text{Zn}(\text{OH})_2$, полученного из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,010 г, 0,034 ммоль), H_2oFBPDC (0,038 г, 0,093 ммоль), 3,00 мл ацетона по-

мещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и тщательно обрабатывали ультразвуком. Смесь выдерживали при комнатной температуре до появления длинных, тонких, игольчатых кристаллов (приблизительно 4 суток), после чего образовавшиеся кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход 0,008 г (50%). При выделении продукта происходит потеря части координированных молекул ацетона и сорбция воды, и состав продукта описывается формулой $Zn(oFBPDC)(CH_3COCH_3)_{0,2}(H_2O)_{1,5}$. Найдено, %: С 35,70, Н 0,80, F 30,83; рассчитано для $C_{14,6}H_{4,2}F_8O_{5,7}Zn$, %: С 35,92, Н 0,87, F 31,13. Потеря массы при нагревании до 150 °С составляет 9%, что соответствует потере всех гостевых и координированных молекул воды и ацетона. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3652(сл.), 3420 (сл., ш.), 2929 (сл.), 2861 (сл.), 2391 (сл.), 1719 (сл.), 1618 (с.), 1469 (с.), 1396 (с.), 1256 (сл.), 1005 (с.), 980 (с.), 842 (сл.), 816 (сл.), 775 (сл.), 719 (с.), 521 (с.), 427 (с.).

Синтез $[Zn_2(H_2O)_{1,5}(thf)_{1,5}(oFBPDC)_2] \cdot 3,5H_2O \cdot 2,5THF$ (18). Смесь $Zn(OH)_2$, полученного из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,030 г, 0,102 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,038 г, 0,096 ммоль) и 8,00 мл тетрагидрофурана помещали в сосуд с завинчивающейся крышкой, тщательно обрабатывали ультразвуком и выдерживали при 40 °С в течение 6 суток. Кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали тетрагидрофураном и высушивали на воздухе. Выход 0,040 г (65%). Найдено, %: С 40,90, Н 3,22, F 23,80; рассчитано для $C_{44}H_{42}F_{16}O_{17}Zn_2$, %: С 41,37, Н 3,31, F 23,79. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3570 (с., ш.), 1617 (с.), 1560 (с.), 1469 (с.), 1454 (с.), 1371 (с.), 1264 (сл.), 1006 (с.), 976 (с.), 837 (сл.), 817 (сл.), 774 (с.), 723 (с.), 697 (сл.), 406 (сл.).

Синтез $[Zn_2(dabco)(oFBPDC)_2] \cdot 4,5CH_3OH$ (19). Смесь $Zn(OH)_2$, полученного из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,040 г, 0,136 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,050 г, 0,128 ммоль), dabco (0,0072 г, 0,064 ммоль) и 8,00 мл CH_3OH помещали в сосуд с завинчивающейся крышкой, тщательно обрабатывали ультразвуком до полного растворения и выдерживали при 80 °С в течение 2 суток. Полученные кристаллы отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали CH_3OH и высушивали на воздухе. Выход 0,025 г (35%). Данные термогравиметрического (потеря массы приблизительно 4% при нагревании до 200 °С) и элементного анализов согласуются с формулой $[Zn_2(dabco)(oFBPDC)_2] \cdot 0,1dabco \cdot CH_3OH$. Найдено, %: С 40,94, Н 1,48, N 2,75, F 28,87; рассчитано для $C_{35,6}H_{17,2}F_{16}N_{2,2}O_9Zn_2$, %: С 40,55, Н 1,64, N 2,92, F 28,83. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3400 (с., ш.), 1678 (с.), 1627 (с.), 1469 (с.), 1400 (с.), 1265 (сл.), 1253 (сл.), 1059 (сл.), 1004 (с.), 980 (с.), 839 (сл.), 816 (сл.), 787 (с.), 768 (с.), 719 (с.), 517 (сл.), 422 (сл.).

Синтез $(H_2bpy)[Zn_2(bpy)(oFBPDC)_3]$ (20). Смесь $Zn(OH)_2$, полученную из $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,050 г, 0,17 ммоль), $H_2oFBPDC$ (0,0985 г, 0,255 ммоль), bpy (0,0265 г, 0,17 ммоль) и 10,0 мл воды помещали в реакционный сосуд с завинчивающейся крышкой и обрабатывали ультразвуком. Осадок, полученный при нагревании этой смеси при 80 °С в те-

чение 3 суток, отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали водой и высушивали на воздухе. Выход 0,090 г (70%). Найдено, %: С 46,51, Н 1,38, N 3,72, F 28,87; рассчитано для $C_{62}H_{18}F_{24}N_4O_{12}Zn_2$, %: С 46,61, Н 1,14, N 3,51, F 28,54. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3100 (с., ш.), 1658 (с.), 1633 (с.), 1617 (с.), 1587 (с.), 1466 (с.), 1371 (с.), 1346 (с.), 1300 (с.), 1225 (с.), 1137 (сл.), 1079 (сл.), 975 (с.), 842 (с.), 816 (с.), 786 (с.), 770 (с.), 717 (с.), 644 (с.), 518 (сл.), 444 (сл.), 429 (с.).

Синтез UiO-67 проводили по описанной в литературе методике [65]. В сосуд с завинчивающейся крышкой объемом 40 мл помещали $ZrCl_4$ (0,067 г, 0,29 ммоль), 5,0 мл *N,N*-диметилформамида и 0,5 мл концентрированной HCl , после чего смесь обрабатывали ультразвуком до полного растворения $ZrCl_4$. К полученному раствору добавляли бифенил-4,4'-дикарбоновую кислоту (0,090 г, 0,38 ммоль) и ещё 10,0 мл *N,N*-диметилформамида, и смесь снова подвергали обработке ультразвуком. Суспензию (бифенил-4,4'-дикарбоновая кислота полностью не растворяется) выдерживали при 80°C в течение 8 часов. После этого осадок отделяли центрифугированием, промывали *N,N*-диметилформамидом и подвергали процедуре замены растворителя. Осадок помещался в небольшую порцию растворителя (приблизительно 7 мл) и выдерживался при комнатной температуре в течение 8–12 часов, после чего осадок отделяли центрифугированием, раствор отбрасывали, осадок заливали свежей порцией растворителя. Таким образом осадок UiO-67 промыли 3 раза *N,N*-диметилформамидом и 3 раза тетрагидрофураном, после чего образец высушили на воздухе при 50°C. Выход 0,115 г (90%). Найдено для образца, высушенного в вакууме, %: С 43,85, Н 2,65, N 0; рассчитано для $C_{70}H_{46}O_{30}Zr_6$, %: С 43,92, Н 2,42, N 0. Остаток при нагревании образца в атмосфере O_2/Ar при 800 °C составляет 39,3% (ZrO_2), что подтверждает предложенный состав.

Синтез UiO-67-F8 (21). В сосуд с завинчивающейся крышкой объемом 11 мл помещали H_2O FBPDC (0,020 г, 0,054 ммоль) и растворяли в 4,0 мл изопропанола и 0,020 мл концентрированной HNO_3 . К этому раствору добавляли 0,600 мл раствора $ZrCl_4$ (0,006 г, 0,025 ммоль) в *N,N*-диметилформамиде. Этот раствор помещали в печь, предварительно нагретую до 70°C. Кристаллизация продукта происходила медленно в течение первых суток. На четвёртые сутки осадок отделяли центрифугированием, тщательно промывали горячим изопропанолом и высушивали на воздухе при 50°C. Выход 0,011 г (95%). Найдено, %: С 32,34, Н 0,62, N 0,87, F 27,71; рассчитано для $C_{73}H_{17}F_{40}NO_{33}Zr_6$, %: С 31,96, Н 0,62, N 0,51, F 27,70. Остаток при нагревании образца в токе гелия до 800 °C составляет 26,8% (ZrO_2), что подтверждает предложенный состав. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 3620 (сл.), 2936 (сл.), 2865 (сл.), 1625 (с.), 1472 (с.), 1410 (с.), 1303 (сл.), 1005 (с.), 982 (с.), 814 (сл.), 764 (сл.), 719 (с.), 661 (с.), 510 (с.), 474 (сл.), 442 (сл.), 428 (сл.).

Стабильность UiO-67-F8 в различных средах. 0,008–0,040 г образца UiO-67-F8 помещали в 1,5 мл органического растворителя (диметилсульфоксид, *N,N*-диметилформамид,

N,N-диметилацетамид, *N*-метилпирролидон) или водного раствора (дистиллированная вода, растворы NaOH и H₂SO₄ с определённым значением pH) и выдерживали при комнатной или повышенной температуре (80°C или 110°C) в течение 22 часов. После этого осадок отделяли центрифугированием, промывали изопропанолом и высушивали в печи при 50°C.

Рентгеноструктурное исследование. Дифракционные данные для монокристаллов соединений **2**, **5–7**, [Zn₂(CH₃CO₂)₃(OH)(dabco)], **8–16**, **18** и **20** получены при температурах 110–140К на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащённом двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073 \text{ \AA}$, сканирование по ω с шагом 0,5°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [86]. Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1**, **3–4**, **17** и **19** получены на синхротронной станции ‘БЕЛОК’ Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” с использованием двухкоординатного детектора Rayonix SX165 CCD (φ -сканирование с шагом 1,0°) при температуре 100К. Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [87]. Для полученных данных проведён учет поглощения рентгеновского излучения по программе Scala [88]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [89] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении (за исключением атомов водорода) с использованием программы SHELXL [90]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника. Гостевые молекулы в структурах **13** и **19** сильно разупорядочены, и не могут быть уточнены как набор дискретных позиций. В связи с этим, состав гостевой подсистемы был определен на основании данных процедуры SQUEEZE/PLATON [91]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и параметров атомных смещений для соединений **1–2**, [Zn₂(CH₃CO₂)₃(OH)(dabco)], **8–16** и **18–20** депонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC 1541631, 1870408, 1914336, 1879950, 1879952, 1587425, 1879951, 1587421, 1879955, 1587420, 1879953, 1879954, 1587422, 1587423, 1587424, откуда могут быть получены по запросу на сайте <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Данные для соединений **3–7** и **17** могут быть получены у автора. Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента суммированы в Табл. 2.

Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента.

Соединение	1	2	3	4
Брутто-формула	$C_{21}H_3F_{12}O_6Sc$	$C_{36}H_{36}F_{12}O_{24}Sc_2$	$C_{12}H_4F_6O_8Sc$	$C_{24}H_8F_{12}O_{16}Sc_2$
M , г/моль	624,19	1170,57	435,11	870,22
Температура, К	100	130	100	100
λ , Å	0,96990	0,71073	0,96260	0,96260
Сингония	ромбическая	моноклинная	моноклинная	триклинная
Пр. группа	$Pbca$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P-1$
a , Å	11,000(2)	20,6845(8)	4,9401(10)	5,0987(10)
b , Å	8,9202(18)	9,3879(6)	15,610(3)	15,675(3)
c , Å	43,414(9)	23,0737(10)	18,580(4)	20,124(4)
α , °	90	90	90	67,45(3)
β , °	90	92,992(3)	95,47(3)	86,97(3)
γ , °	90	90	90	89,01(3)
V , Å ³	4259,9(15)	4474,4(4)	1426,3(5)	1483,3(6)
Z	8	4	4	2
D_{calc} , г/см ³	1,947	1,738	2,026	1,948
μ , мм ⁻¹	1,151	0,443	1,466	1,409
$F(000)$	2448	2376	860	860
Размер кристалла, мм	0,30 × 0,10 × 0,05	0,33 × 0,06 × 0,02	0,18 × 0,15 × 0,12	0,20 × 0,10 × 0,10
Диапазон сканирования по θ , °	3,60–38,51	3,53–28,00	2,31–38,45	1,91–38,44
Диапазон индексов hkl	$-14 \leq h \leq 14$, $-11 \leq k \leq 11$, $-54 \leq l \leq 54$	$-26 \leq h \leq 24$, $-10 \leq k \leq 12$, $-28 \leq l \leq 28$	$-4 \leq h \leq 6$, $-19 \leq k \leq 17$, $-23 \leq l \leq 20$	$-6 \leq h \leq 5$, $-17 \leq k \leq 20$, $-24 \leq l \leq 25$
Число измеренных/независимых отражений	29402 / 4510	8429 / 4628	7447 / 2964	13774 / 6031
R_{int}	0,0979	0,0186	0,0892	0,1142
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3224	3851	2004	4316
Добротность по F^2	1,014	1,027	0,935	1,040
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0773$; $wR_2 = 0,1804$	$R_1 = 0,0416$; $wR_2 = 0,0965$	$R_1 = 0,0550$; $wR_2 = 0,1194$	$R_1 = 0,0822$; $wR_2 = 0,1871$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,1009$; $wR_2 = 0,2016$	$R_1 = 0,0534$; $wR_2 = 0,1033$	$R_1 = 0,0843$; $wR_2 = 0,1331$	$R_1 = 0,1078$; $wR_2 = 0,2188$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,91 / -1,07	1,80 / -0,83	0,57 / -0,90	1,63 / -1,27
CCDC номер	1541631	1870408	-	-

Таблица 2 (продолжение)

Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента.

Соединение	5	6	7	8
Брутто-формула	C ₂₈ H ₁₆ F ₁₂ O ₁₆ Sc ₂	C ₈ H ₃ F ₄ O ₆ Sc	C ₁₄ H ₇ F ₄ O ₅ Sc	C ₂₀ H ₁₈ F ₈ O ₁₀ Zn
<i>M</i> , г/моль	926,33	316,06	376,16	635,71
Температура, К	130	130	135	130
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	триклинная	моноклинная	ромбическая	моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> <i>n</i> <i>n</i> <i>a</i>	<i>I</i> 2
<i>a</i> , Å	9,7917(4)	6,4029(11)	17,0810(7)	12,6244(3)
<i>b</i> , Å	10,0545(3)	7,5702(12)	21,7946(9)	15,2868(4)
<i>c</i> , Å	18,5723(5)	19,555(2)	13,5144(5)	38,1764(8)
α , °	84,822(3)	90	90	90
β , °	81,109(3)	90,416(12)	90	97,201(2)
γ , °	73,790(4)	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	1732,53(11)	947,8(2)	5031,1(3)	7309,4(3)
<i>Z</i>	2	4	12	12
<i>D</i> _{calc} , г/см ³	1,776	2,215	1,490	1,733
μ , мм ⁻¹	0,530	0,867	0,499	1,123
<i>F</i> (000)	924	624	2256	3840
Размер кристалла, мм	0,32 × 0,20 × 0,15	0,21 × 0,09 × 0,04	0,55 × 0,13 × 0,07	0,31 × 0,14 × 0,13
Диапазон сканирования по θ , °	3,32–29,05	3,34–26,02	3,37–26,02	3,30–28,45
Диапазон индексов <i>hkl</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 21, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 26, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -47 ≤ <i>l</i> ≤ 50
Число измеренных/независимых отражений	12982 / 7516	4294 / 1842	15575 / 4921	20127 / 12281
<i>R</i> _{int}	0,0186	0,0422	0,0256	0,0136
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6284	1571	3145	10116
Добротность по <i>F</i> ²	1,049	1,126	1,061	1,044
<i>R</i> -факторы [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0351; <i>wR</i> ₂ = 0,0861	<i>R</i> ₁ = 0,0830; <i>wR</i> ₂ = 0,2311	<i>R</i> ₁ = 0,0510; <i>wR</i> ₂ = 0,1551	<i>R</i> ₁ = 0,0284; <i>wR</i> ₂ = 0,0709
<i>R</i> -факторы (для всех отражений)	<i>R</i> ₁ = 0,0462; <i>wR</i> ₂ = 0,0908	<i>R</i> ₁ = 0,0965; <i>wR</i> ₂ = 0,2582	<i>R</i> ₁ = 0,0833; <i>wR</i> ₂ = 0,1722	<i>R</i> ₁ = 0,0393; <i>wR</i> ₂ = 0,0771
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,78 / -0,40	0,91 / -0,68	0,51 / -0,50	0,360 / -0,216
CCDC номер	-	-	-	1879950

Таблица 2 (продолжение)

Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента.

Соединение	9	10	11	12
Брутто-формула	C ₁₉ H ₁₆ F ₈ O ₈ Zn	C ₂₃ H ₂₄ F ₈ N ₄ O ₇ Zn	C ₂₀ H ₁₄ F ₈ N ₄ O ₅ Zn	C ₁₇ H ₁₂ F ₈ O ₇ Zn
<i>M</i> , г/моль	589,69	685,83	607,72	545,64
Температура, К	130	110	130	130
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пр. группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>I2/a</i>
<i>a</i> , Å	13,3346(4)	15,2883(3)	14,9250(12)	21,5856(5)
<i>b</i> , Å	15,4645(4)	12,75359(18)	5,4485(4)	7,79566(19)
<i>c</i> , Å	10,9486(3)	15,0763(3)	27,4123(15)	23,7897(6)
α , °	90	90	90	90
β , °	94,460(3)	117,835(3)	101,413(6)	98,429(2)
γ , °	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	2250,91(11)	2599,46(10)	2185,1(3)	3959,94(17)
<i>Z</i>	4	4	4	8
<i>D_{calc}</i> , г/см ³	1,740	1,752	1,847	1,830
μ , мм ⁻¹	1,201	1,055	1,236	1,354
<i>F</i> (000)	1184	1392	1216	2176
Размер кристалла, мм	0,23 × 0,16 × 0,11	0,28 × 0,25 × 0,07	0,66 × 0,14 × 0,02	0,15 × 0,14 × 0,10
Диапазон сканирования по θ , °	3,34–29,06	3,41–30,54	3,42–25,35	3,28–29,03
Диапазон индексов <i>hkl</i>	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Число измеренных/независимых отражений	35566 / 5531	24699 / 6986	8828 / 3969	10097 / 4418
<i>R_{int}</i>	0,0258	0,0217	0,0307	0,0160
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4678	6118	3168	3899
Добротность по <i>F</i> ²	1,044	1,019	1,050	1,033
<i>R</i> -факторы [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0307; <i>wR</i> ₂ = 0,0684	<i>R</i> ₁ = 0,0275; <i>wR</i> ₂ = 0,0684	<i>R</i> ₁ = 0,0730; <i>wR</i> ₂ = 0,2119	<i>R</i> ₁ = 0,0252; <i>wR</i> ₂ = 0,0640
<i>R</i> -факторы (для всех отражений)	<i>R</i> ₁ = 0,0416; <i>wR</i> ₂ = 0,0732	<i>R</i> ₁ = 0,0344; <i>wR</i> ₂ = 0,0716	<i>R</i> ₁ = 0,0886; <i>wR</i> ₂ = 0,2278	<i>R</i> ₁ = 0,0306; <i>wR</i> ₂ = 0,0666
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,642 / -0,459	0,476 / -0,445	2,204 / -0,929	0,343 / -0,556
CCDC номер	1879952	1587425	1879951	1587421

Таблица 2 (продолжение)
Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента.

Соединение	13	14	15	16
Брутто-формула	$C_{84}H_{106}F_{32}O_{45}Zn_8$	$C_{38}H_{19}F_{16}N_5O_{10}Zn_2$	$C_{24}H_{12}F_8N_2O_4Zn$	$C_{40}H_{28}F_{16}O_{14}Zn_2$
M , г/моль	2966,64	1140,32	609,73	1167,36
Температура, К	130	130	130	130
λ , Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная	ромбическая
Пр. группа	$P2_1$	$P2_1/n$	$C2/c$	$I222$
a , Å	17,6709(4)	16,9662(6)	19,7538(4)	10,2288(5)
b , Å	18,1755(7)	15,2357(4)	10,5400(2)	15,2173(7)
c , Å	17,7050(4)	18,9398(7)	23,0099(5)	15,2087(6)
α , °	90	90	90	90
β , °	91,349(2)	115,323(4)	90,091(2)	90
γ , °	90	90	90	90
V , Å ³	5684,9(3)	4425,4(3)	4790,79(18)	2367,31(18)
Z	2	4	8	2
D_{calc} , г/см ³	1,733	1,712	1,691	1,638
μ , мм ⁻¹	1,795	1,213	1,123	1,139
$F(000)$	2996	2264	2432	1168
Размер кристалла, мм	0,27 × 0,22 × 0,10	0,20 × 0,17 × 0,17	0,34 × 0,18 × 0,12	0,25 × 0,13 × 0,05
Диапазон сканирования по θ , °	3,22–25,68	3,42–29,10	3,44–28,88	3,60–25,68
Диапазон индексов hkl	$-21 \leq h \leq 21,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-15 \leq h \leq 23,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-22 \leq l \leq 25$	$-26 \leq h \leq 26,$ $-12 \leq k \leq 14,$ $-29 \leq l \leq 29$	$-9 \leq h \leq 12,$ $-17 \leq k \leq 18,$ $-17 \leq l \leq 18$
Число измеренных/ независимых отражений	33516 / 19128	22921 / 9659	12581 / 5279	3739 / 2123
$R_{int.}$	0,0245	0,0189	0,0180	0,0199
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	17906	8074	4696	2083
Добротность по F^2	1,032	1,099	1,047	1,034
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0670;$ $wR_2 = 0,1851$	$R_1 = 0,0440;$ $wR_2 = 0,1086$	$R_1 = 0,0264;$ $wR_2 = 0,0628$	$R_1 = 0,0314;$ $wR_2 = 0,0770$
R -факторы (для всех отражений)	$R_1 = 0,0702;$ $wR_2 = 0,1882$	$R_1 = 0,0556;$ $wR_2 = 0,1142$	$R_1 = 0,0320;$ $wR_2 = 0,0652$	$R_1 = 0,0326;$ $wR_2 = 0,0782$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	1,449 / -1,069	1,552 / -0,892	0,379 / -0,345	0,473 / -0,595
CCDC номер	1879955	1587420	1879953	1879954

Таблица 2 (продолжение)
Кристаллографические характеристики и детали рентгеноструктурного эксперимента.

Соединение	17	18	19	20
Брутто-формула	C ₁₇ H ₆ F ₈ O ₅ Zn	C ₄₄ H ₃₅ F ₁₆ O _{13,5} Zn ₂	C _{38,5} H ₃₀ F ₁₆ N ₂ O _{12,5} Zn ₂	C ₆₂ H ₁₈ F ₂₄ N ₄ O ₁₂ Zn ₂
M, г/моль	507,59	1214,46	1155,38	1597,54
Температура, К	100	140	100	130
λ, Å	0,80246	0,71073	0,9699	0,71073
Сингония	тригональная	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пр. группа	P3 ₂ 21	Cc	P-1	C2/c
a, Å	24,899(3)	15,6866(5)	9,7098(19)	17,3682(5)
b, Å	24,899(3)	21,3744(7)	15,254(3)	22,1277(5)
c, Å	8,102(2)	16,2434(5)	15,257(3)	15,9011(4)
α, °	90	90	81,81(3)	90
β, °	90	99,357(3)	88,66(3)	109,715(3)
γ, °	120	90	84,56(3)	90
V, Å ³	4350,0(15)	5373,8(3)	2226,6(8)	5752,9(3)
Z	6	4	2	4
D _{calc} , г/см ³	1,163	1,501	1,723	1,844
μ, мм ⁻¹	1,270	1,006	2,762	0,984
F(000)	1500	2444	1158	3160
Размер кристалла, мм	0,25 × 0,02 × 0,02	0,27 × 0,15 × 0,12	0,15 × 0,01 × 0,01	0,35 × 0,12 × 0,08
Диапазон сканирования по θ, °	3,20–30,96	3,31–25,35	3,90–38,76	3,48–29,62
Диапазон индексов hkl	-31 ≤ h ≤ 31, -31 ≤ k ≤ 31, -10 ≤ l ≤ 10	-18 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 25, -19 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 23, -30 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 20
Число измеренных / независимых отражений	68053 / 6359	12896 / 7800	26688 / 8577	15860 / 6830
R _{int}	0,0580	0,0502	0,1763	0,0185
Число отражений с I > 2σ(I)	6346	7321	4809	5910
Добротность по F ²	1,094	1,183	1,029	1,036
R-факторы [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0388; wR ₂ = 0,1050	R ₁ = 0,0626; wR ₂ = 0,1776	R ₁ = 0,1034; wR ₂ = 0,2467	R ₁ = 0,0409; wR ₂ = 0,1043
R-факторы (для всех отражений)	R ₁ = 0,0389; wR ₂ = 0,1051	R ₁ = 0,0697; wR ₂ = 0,1802	R ₁ = 0,1551; wR ₂ = 0,2857	R ₁ = 0,0491; wR ₂ = 0,1094
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,61 / -0,44	1,012 / -0,709	1,347 / -1,701	1,463 / -0,672
CCDC номер	-	1587422	1587423	1587424

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез, взаимные превращения и гидролитическая стабильность МОКП, образованных Sc(III) и анионами tFBDC²⁻

В литературе описаны МОКП на основе анионов тетрафтортерефталевой кислоты, содержащие как двухзарядные катионы металлов (Zn; Ni, Co, Mn; Ca, Sr, Ba), так и многозарядные катионы лантанидов (Tb; Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb; Gd, Eu, La), In и Zr. Использование высокозарядных катионов, например, Sc³⁺ и Zr⁴⁺ в комбинации с O-донорными карбоксилатными лигандами может привести к увеличению гидролитической стабильности образующихся координационных полимеров. В литературе отсутствуют данные о координационных полимерах Sc(III) с анионами тетрафтортерефталевой кислоты, в связи с этим нами исследовалась возможность образования таких соединений.

Соединение [Sc(C₆F₄НCOO)₃] (**1**) получали при взаимодействии гидроксида скандия с тетрафтортерефталевой кислотой в сольвотермальных условиях при нагревании в метаноле при температуре 60-130°C. При этом образовывался плотный осадок на дне ампулы, а в растворе над осадком находились тонкие, игольчатые кристаллы, которые легко отделялись от этого осадка вместе с маточным раствором. Кристаллическая структура полученного соединения была установлена методом рентгеноструктурного анализа. По данным рентгеноструктурного анализа в состав продукта входят анионы 2,3,5,6-тетрафторбензойной кислоты, которая является продуктом декарбоксилирования тетрафтортерефталевой кислоты [92].

Проведенный эксперимент показывает, что выбранные условия являются достаточно жёсткими и приводят к комплексам с продуктом декарбоксилирования кислоты. Во избежание нежелательных побочных процессов декарбоксилирования тетрафтортерефталевой кислоты последующие реакции проводились при более низкой температуре и в других растворителях. Так, соединение состава [Sc₂(НОСН₂СН₂ОН)₄(tFBDC)₃]·2НОСН₂СН₂ОН (**2**) было получено при длительном нагревании при температуре 40 °С свежесозданного Sc(OH)₃ с избытком тетрафтортерефталевой кислоты (H₂tFBDC) в этиленгликоле. Согласно данным РСА, это координационное соединение представляет собой цепочечный координационный полимер. При извлечении из маточного раствора и длительном хранении на воздухе кристаллы **2** внешне сохраняют свою форму и прозрачность. Данные рентгенофазового анализа подтверждают сохранение исходной кристаллической структуры [93].

Сочетание различных способов координации карбоксилатной группы лиганда tFBDC²⁻ и наличие координированных молекул воды в искажённом октаэдрическом окружении катиона Sc(III) может привести к совершенно разным МОКП. Так, при взаимодействии Sc(CF₃SO₃)₃ или ScCl₃·6H₂O с избытком H₂tFBDC в воде при 60°C образуются два типа кри-

сталлов виде тонких, вытянутых пластинок, которые соответствуют трёхмерным МОКП $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{tFBDC})_{1.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) и $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**). Данные координационные полимеры имеют одинаковый химический состав и друг по отношению к другу являются супрамолекулярными изомерами. Отличия заключаются в координационном окружении катионов Sc(III). В структуре **3** содержится только один тип катионов Sc(III), который связан с 1 атомом O молекулы воды и 5 атомами O карбоксилатных групп. В структуре **4** два типа катионов Sc(III): катионы первого типа окружены только атомами O карбоксилатных групп, катионы второго типа – 2 атомами O молекул воды и 4 атомами O карбоксилатных групп. Интересно отметить, что если реакцию смесь с кристаллами **3** и **4** выдерживать при комнатной температуре несколько дней, то кристаллы растворяются, но образуются снова при повторном нагревании этой смеси до 60°C. МОКП **3** образуется в фазово чистом виде при взаимодействии свежесозданного $\text{Sc}(\text{OH})_3$ со стехиометрическим количеством H_2tFBDC в воде при 40°C. При попытке получить МОКП **4** в фазово чистом виде были получены монокристаллы соединения $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tFBDC})_3] \cdot \text{tBuOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**). Этот МОКП является супрамолекулярным изомером **3** и **4**, если не принимать во внимание гостевые молекулы воды и трет-бутанола. В кристаллической структуре **5** содержится два типа катионов Sc(III), как и в соединении **4**, но из-за другой последовательности связывания катионов Sc(III) дикарбоксилат-анионами образуется каркас с совершенно другой структурой.

В кристаллических структурах соединений **1–5** неорганический строительный блок представлен индивидуальными катионами Sc(III), которые связаны между собой мостиковыми дикарбоксилат-анионами. Ожидается, что введение небольшого количества основания в реакцию смесь приведёт к образованию в растворе гидроксид-анионов, которые будут участвовать в формировании более сложного скандиевого вторичного строительного блока. Эта идея реализовалась в синтезе МОКП **6**, формула которого $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{tFBDC})]$. Такой комплекс получен при взаимодействии избытка $\text{Sc}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ с H_2tFBDC в воде с добавлением водного раствора аммиака при 50°C. В кристаллической структуре этого слоистого координационного полимера можно выделить цепочки, образованные катионами Sc(III) и мостиковыми карбоксилат- и гидроксид-анионами. Интересно отметить, что если в точно такую же по составу реакцию смесь добавить бензол, то её нагревание при 50°C уже в течение нескольких часов приводит к образованию соединения $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{tFBDC})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (**7**) каркасного строения. В кристаллической структуре также содержатся цепочки из катионов Sc(III), объединённых между собой мостиковыми карбоксилат- и гидроксид-анионами. Эти цепочки объединяются с образованием каналов ромбической формы, заполненных гостевыми молекулами бензола. Молекулы бензола, по-видимому, выступают в качестве темплата при образовании МОКП **7** и оказывают существенное влияние на формирование именно такого кар-

каса. Более того, выдерживание высушенного в токе воздуха образца МОКП **7**, состав которого описывается формулой $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{tFBDC})] \cdot 0,2\text{C}_6\text{H}_6$, во влажной атмосфере в течение одних суток приводит к превращению в МОКП **6**, о чём можно судить по данным рентгенофазового анализа (Рис. 18). Образование нескольких кристаллических фаз в одной и той же реакционной смеси, а также образование другого МОКП при введении дополнительных веществ и лёгкость взаимопревращений МОКП делает тетрафтортерефталаты скандия(III) похожими на тетрафтортерефталаты индия(III) YSM-101-YSM-101'' [24], для которых наблюдались аналогичные превращения в водной среде.



Рис. 18. Сравнение порошковых дифрактограмм МОКП **7** до и после выдерживания во влажной атмосфере.

Многие скандиевые МОКП с О-донорными лигандами интересны с точки зрения высокой гидролитической стабильности. Так, некоторые каркасные МОКП на основе скандия сохраняют свою кристаллическую структуру даже при продолжительном выдерживании их в кислых или щелочных водных растворах [94]. Тем не менее, соединение **2** оказалось совершенно неустойчиво к действию воды. Когда небольшое количество кристаллов **2** вместе с этиленгликолем, в котором проводился синтез, помещали в дистиллированную воду, все кристаллы растворялись, и образовывался прозрачный раствор аналогично тому, как это происходит в случае описанных в литературе координационных полимеров Ag(I) с 1,2-tFBDC²⁻ [21], а также Ca(II) [23] и Cd(II) [22] с tFBDC²⁻. Низкой гидролитической стабильности **2** способствуют несколько факторов. Комплекс **2** является цепочечным, а не каркасным полимером. Этиленгликоль, который представлен в **2** в виде сольватных и координированных молекул, неограниченно смешивается с водой. Каждая карбоксилатная группа аниона tFBDC²⁻ координирована монодентатно так, что разрыв нескольких связей Sc-OCO способствует облегчению дальнейшего разрушения полимерной цепи.

Мы предполагаем, что МОКП каркасного строения, синтез которого проводится в воде, будет демонстрировать большую гидролитическую стабильность. В самом деле, порошковые дифрактограммы осадков после выдерживания МОКП **3** в дистиллированной воде, а также в водных растворах NaOH и H₂SO₄ с pH 2–11 содержат рефлексы, относящиеся к МОКП **3** (Рис. Пб). Также на дифрактограммах присутствуют посторонние рефлексы, не относящиеся к этой кристаллической фазе. Анализ и сопоставление положения посторонних рефлексов позволяет отнести их к МОКП **6**. При обработке раствором H₂SO₄ с pH 1 МОКП **3** полностью растворяется с образованием прозрачного раствора. Дифрактограммы осадков после обработки щелочным раствором с pH 12 и 13 вовсе не содержат рефлексов МОКП **3**. По аналогии с MIL-101, циркониевыми МОКП семейства UiO или соединениями гадолиния [26] можно предполагать, что если МОКП будет образован сложным скандиевым полиядерным вторичным строительным блоком, а все карбоксилатные группы тетрафтортерефталат-аниона будут координированы по мостиковому типу, то такой МОКП будет проявлять крайне высокую гидролитическую стабильность. Однако, такой скандиевый координационный полимер пока не удалось синтезировать.

3.2. Описание кристаллических структур МОКП, образованных Sc(III) и анионами tFBDC²⁻



Согласно данным PCA, выделенный продукт представляет собой трис-(2,3,5,6-тетрафторбензоато)скандий [Sc(C₆F₄HCOO)₃]. Независимая часть структуры содержит один катион Sc(III) и три аниона C₆F₄HCOO⁻, которые возникают вследствие декарбоксилирования исходной тетрафтортерефталевой кислоты. Координационное окружение Sc(III) представлено 6 атомами O карбоксилатных групп, расположенных в вершинах искаженного октаэдра. Длина связи Sc–O варьируется от 2,063(3) до 2,127(3) Å (ср. 2,097(3) Å) (Рис. 19а). Каждый 2,3,5,6-тетрафторбензоат-анион выступает в качестве μ₂-мостикового лиганда. В результате такого типа координации образуются зигзагообразные полимерные цепи (угол Sc...Sc...Sc составляет 165,87(4)°), параллельные оси *b*. Полимерные цепи упаковываются в слои, чередующиеся вдоль оси *c*. Слои образуют двухслойную упаковку, при этом позиции полимерных цепей соседних слоёв сдвинуты друг относительно друга на половину трансляции вдоль оси *a*. Связывание между соседними полимерными цепями происходит за счёт невалентных межмолекулярных взаимодействий. В структуре присутствуют π-π взаимодействия между фенильными кольцами соседних полимерных цепей, кратчайшее расстояние C...C составляет 3,195(6) Å (Рис. 19б).

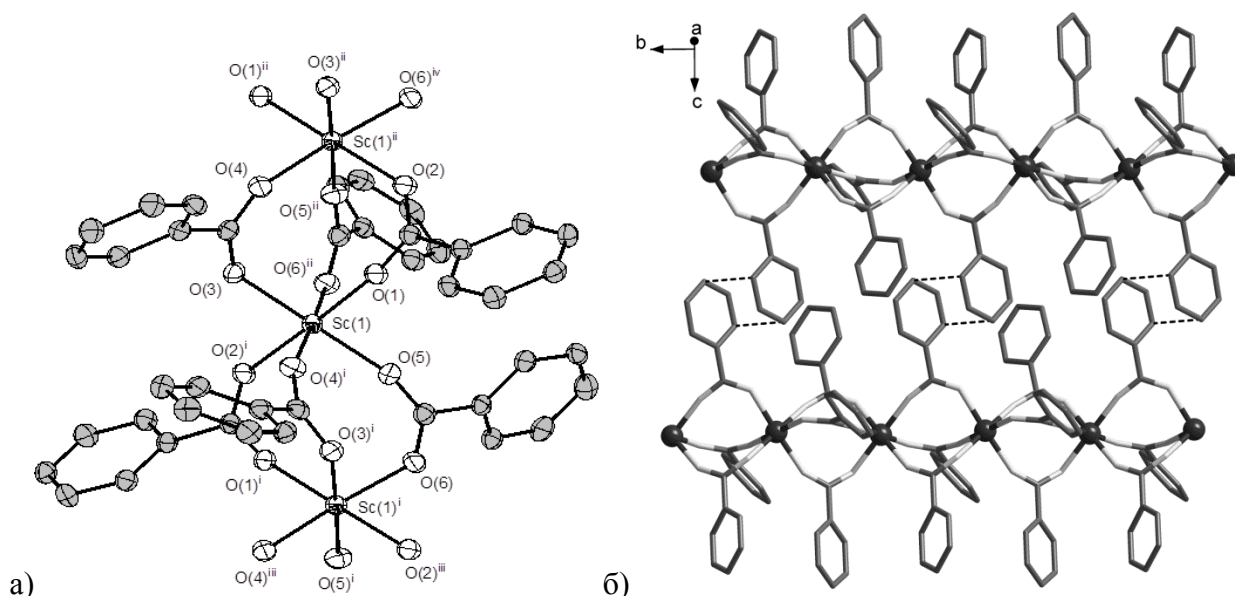


Рис. 19. Координационное окружение катионов Sc(III) в **1** (эллипсоиды 50% вероятности). Атомы H и F не показаны (а). Взаимное расположение полимерных цепей. Кратчайшие расстояния C...C межмолекулярных контактов π - π показано пунктирными линиями. Атомы водорода и фтора не показаны (б).

$[\text{Sc}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2**)

Согласно данным PCA, продукт представляет собой цепочечный координационный полимер. В данном соединении каждый ион Sc(III) окружен 7 атомами O, расположенными в вершинах искажённой пентагональной бипирамиды. В экваториальной плоскости располагаются 4 атома O двух молекул этиленгликоля, координированных бидентатно, и 1 атом O карбоксилатной группы лиганда tFBDC^{2-} . Аксиальные положения занимают 2 атома O карбоксилатных групп двух лигандов tFBDC^{2-} . Расстояния Sc–OCO лежат в диапазоне 2,0595(16)–2,0910(16)Å, Sc–OH – в диапазоне 2,1994(18)–2,2759(18)Å. Все карбоксилатные группы координированы монодентатно, причем тетрафтортерефталат-анион выступает в качестве мостикового лиганда. В структуре присутствуют два типа тетрафтортерефталат-анионов. Атомы O анионов tFBDC^{2-} первого типа, за счёт которых образуются полимерные цепи, занимают только аксиальные позиции в координационном полиэдре Sc(III). Цепи дополнительно сшиваются попарно анионами tFBDC^{2-} второго типа, атомы O которых занимают только экваториальные позиции (Рис. 20а). Такие двойные цепи (ленты) объединяются в слои, параллельные плоскости *ab*. Слои чередуются вдоль оси *c*, образуя двухслойную упаковку. При этом направления цепей, лежащих в соседних слоях, представляет собой систему скрещенных прямых (Рис. 21). В структуре **3** присутствует развитая система водородных связей, построенная за счёт атомов O карбоксилатных групп, а также координированных и сольватных молекул этиленгликоля (расстояния O...O лежат в диапазоне 2,65–2,90Å), формируя таким образом супрамолекулярный каркас (Рис. 20б). По всей видимости, наличие водородных связей между молекулами этиленгликоля и анионами tFBDC^{2-} приводит к силь-

ным различиям в углах разворота карбоксилатных групп относительно плоскости фенильного кольца на 44° и 77° для анионов $tFBDC^{2-}$, координированных по аксиальным и экваториальным позициям соответственно.

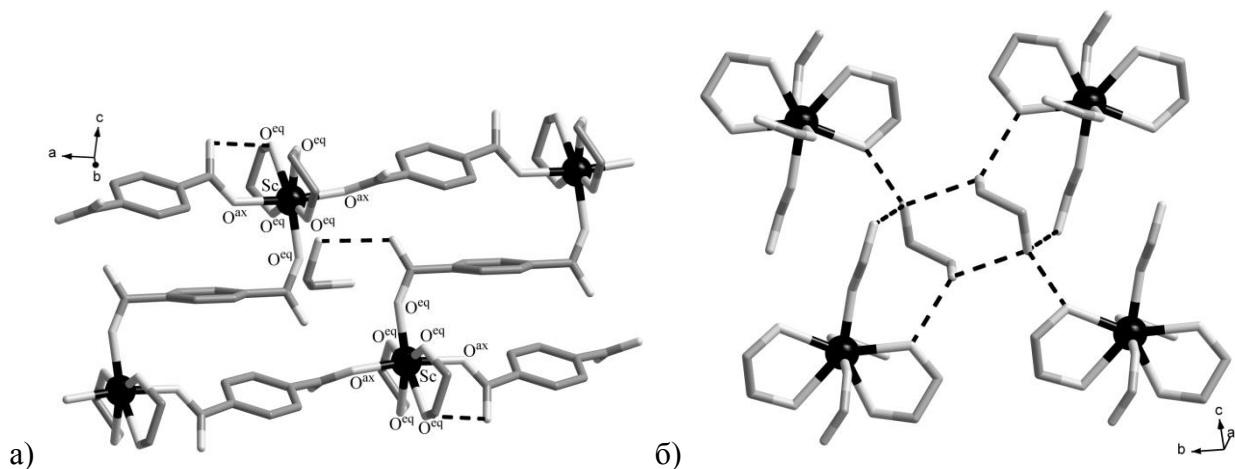


Рис. 20. Координационное окружение ионов Sc(III) в структуре **2**. Расстояния O...O, соответствующие водородным связям, выделены пунктирными линиями. Атомы H и F не показаны (а). Сольватные молекулы этиленгликоля и система водородных связей в кристаллической структуре **2**. Расстояния O...O, соответствующие водородным связям, отмечены пунктирными линиями. Атомы водорода не показаны (б).

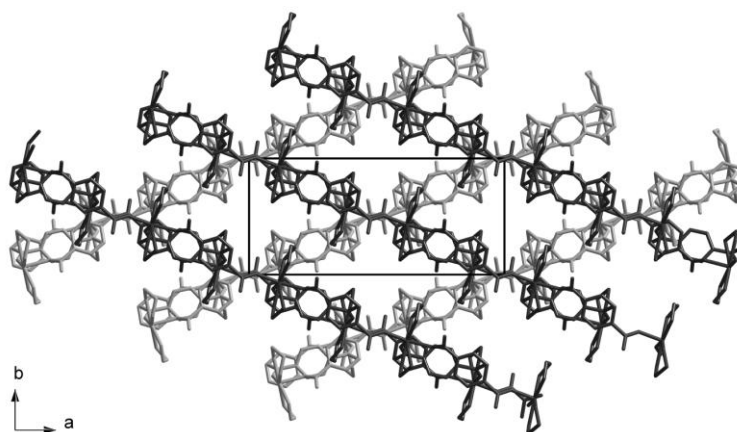


Рис. 21. Фрагмент упаковки полимерных цепей в структуре **2** (вид вдоль оси c). Полимерные цепи, лежащие в соседних слоях, выделены разными оттенками серого цвета. Гостевые молекулы этиленгликоля, а также атомы H и F не показаны.

$[Sc(H_2O)(tFBDC)_{1.5}] \cdot H_2O$ (**3**)

Комплекс **3** представляет собой каркасный координационный полимер. В кристаллической структуре присутствует один тип катионов Sc(III). Каждый катион Sc(III) находится в окружении из 5 атомов O карбоксилатных групп лиганда $tFBDC^{2-}$ и 1 атома O молекулы воды. Расстояния Sc–OCO лежат в диапазоне $2,037(2)–2,127(2)\text{\AA}$, расстояние Sc–OH₂ составляет $2,151(2)\text{\AA}$. В кристаллической структуре **3** есть два типа тетрафтортерефталат-анионов. Обе карбоксилатные группы $tFBDC^{2-}$ первого типа координированы мостиковым образом. Одна из карбоксилатных групп $tFBDC^{2-}$ второго типа координирована мостиковым образом, вторая – монодентатно. За счет мостикового типа координации карбоксилатной группы образуются цепи (Рис. 22а), идущие вдоль кристаллографической оси a . Цепи объединяются

фениленовыми фрагментами с образованием трёхмерного координационного полимера (Рис. 22б). Установлено наличие гостевых молекул воды. В структуре присутствует система водородных связей, образованных атомами Н координированных и гостевых молекул воды и некоординированного атома О аниона tFBDC²⁻. Расстояния О...О составляют 2,663, 2,766 и 2,796Å.

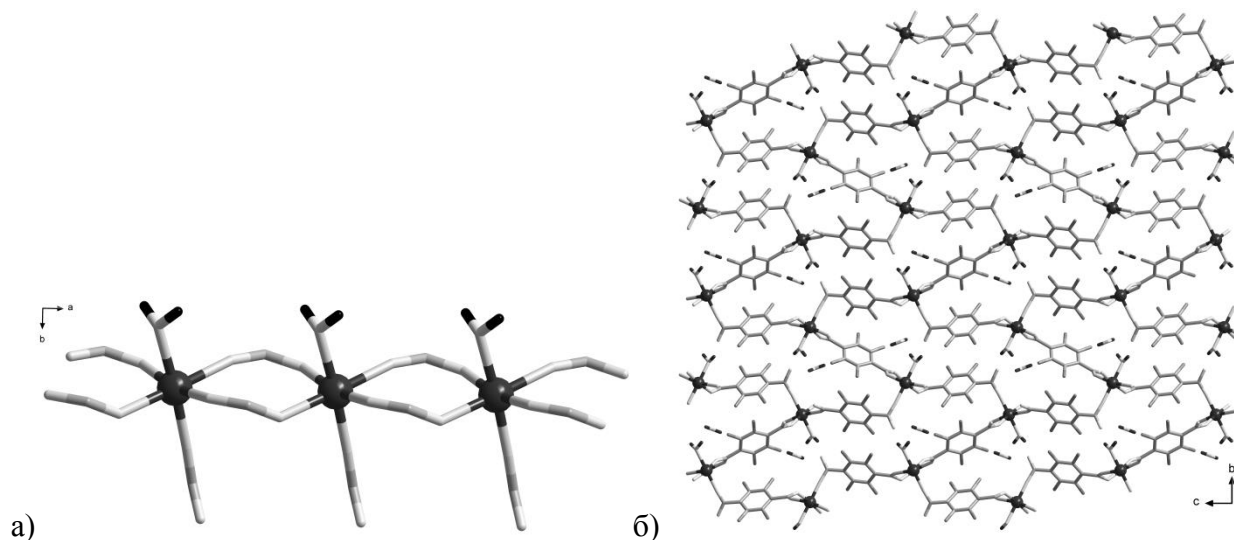


Рис. 22. Координационное окружение катионов Sc(III) в кристаллической структуре **3** (а). Фрагмент упаковки МОКП **3**. Вид вдоль оси *a* (б).

[Sc₂(H₂O)₂(tFBDC)₃]·2H₂O (4**)**

Комплекс **4** представляет собой каркасный координационный полимер. В кристаллической структуре присутствует два типа катионов Sc(III). Катионы Sc1 находятся в окружении 6 атомов О карбоксилатных групп. Катионы Sc2 находятся в окружении 4 атомов О карбоксилатных групп и 2 атомов О молекул воды. Расстояния Sc–OCO лежат в диапазоне 2,067(3)–2,129(3)Å, расстояния Sc–OH₂ составляют 2,107(3) и 2,121(3)Å. В кристаллической структуре **4** есть два типа тетрафтортерефталат-анионов. Обе карбоксилатные группы tFBDC²⁻ первого типа координированы мостиковым образом. Одна из карбоксилатных групп tFBDC²⁻ второго типа координирована мостиковым образом, вторая – монодентатно. За счёт мостикового типа координации карбоксилатной группы образуются 2 типа цепей (Рис. 23а), идущие вдоль кристаллографической оси *a*. Цепи объединяются фениленовыми фрагментами с образованием трёхмерного координационного полимера (Рис. 23б). Установлено наличие гостевых молекул воды. В структуре присутствует система водородных связей, образованных атомами Н координированных и гостевых молекул воды и некоординированного атома О аниона tFBDC²⁻. Расстояния О...О составляют 2,628, 2,666 и 2,729Å.

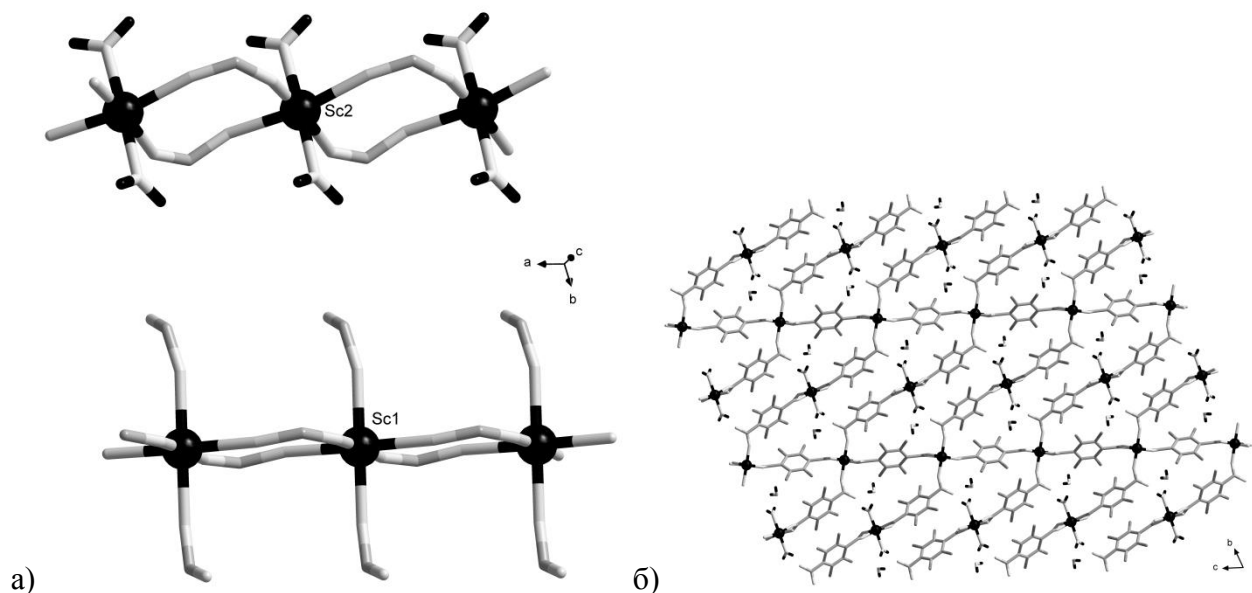


Рис. 23. Координационное окружение катионов Sc1 и Sc2 в кристаллической структуре **4** (а). Фрагмент упаковки МОКП **4**. Вид вдоль оси *a* (б).

[Sc₂(H₂O)₂(tFBDC)₃]·tBuOH·H₂O (5**)**

Комплекс **5** представляет собой трёхмерный координационный полимер. В его кристаллической структуре содержатся три типа катионов Sc(III). Катионы Sc1 находятся в окружении из 4 атомов О карбоксилатных групп и 2 атомов О молекул воды. Катионы Sc2 и Sc3 находятся в окружении из 6 атомов О карбоксилатных групп. Расстояния Sc–OCO лежат в диапазоне 2,0141(13)–2,1323(12)Å, расстояния Sc–OH₂ составляют 2,1170(15) и 2,0663(15)Å. В кристаллической структуре **5** есть два типа тетрафтортерефталат-анионов. Обе карбоксилатные группы tFBDC²⁻ первого типа координированы мостиковым образом. Обе карбоксилатные группы tFBDC²⁻ второго типа координированы монодентатно. В результате мостикового типа координации лигандов tFBDC²⁻ образуются гофрированные слои (Рис. 24а), которые соединяются друг с другом за счёт координированных монодентатно лигандов tFBDC²⁻ с образованием каркасной структуры (Рис. 24б). Установлено наличие гостевых молекул воды и трет-бутанола, который разупорядочен по двум позициям. Атомы Н координированных и гостевых молекул воды участвуют в образовании водородных связей с атомами О гостевых молекул трет-бутанола и некоординированных атомов О аниона tFBDC²⁻. Расстояния О...О варьируются в диапазоне 2,580–2,874Å.

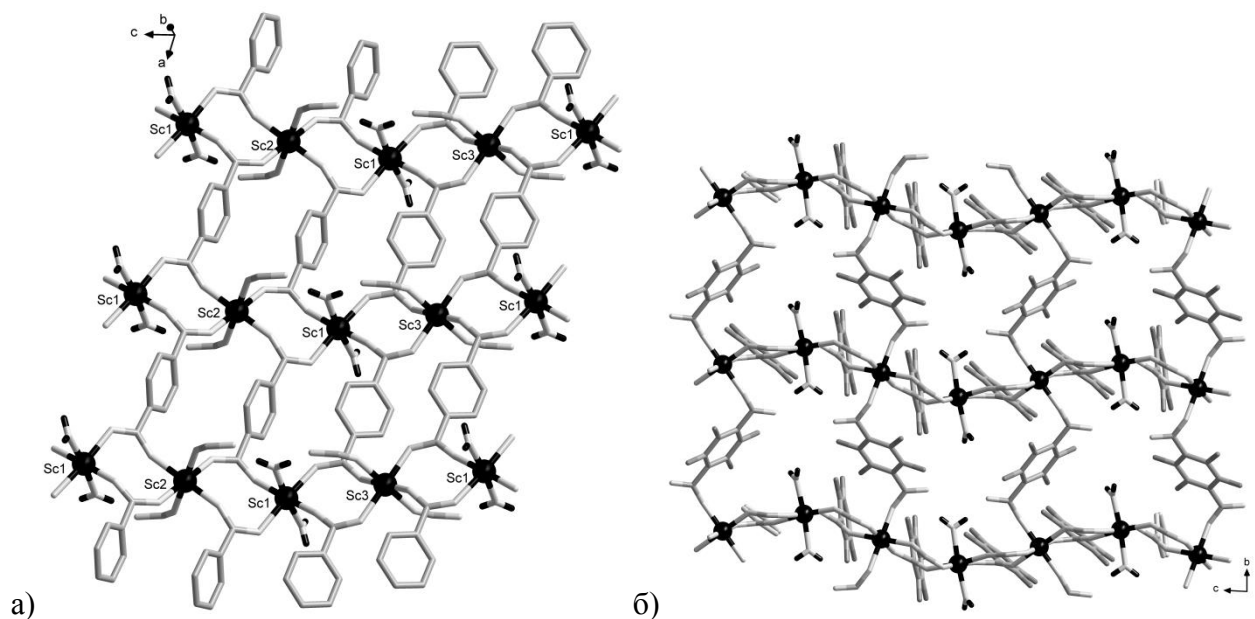


Рис. 24. Фрагмент слоя кристаллической структуры **5**. Гостевые молекулы воды и трет-бутанола и атомы F не показаны (а). Фрагмент упаковки МОКП **5**. Проекция на плоскость *bc*. Гостевые молекулы воды и трет-бутанола не показаны (б).

[Sc(H₂O)(OH)(tFBDC)] (**6**)

Комплекс **6** представляет собой слоистый координационный полимер. Катионы Sc(III) находятся в искажённом октаэдрическом окружении, состоящем из 1 атома О молекулы воды, 2 атомов О мостиковых OH⁻ групп и 3 атомов О карбоксилатных групп аниона tFBDC²⁻ (Рис. 25а). Расстояния Sc–OCO лежат в диапазоне 2,051(6)–2,103(6)Å, расстояние Sc–OH и Sc–OH₂ равны 2,064(6), 2,083(6) и 2,114(7)Å соответственно. Одна из карбоксилатных групп тетрафтортерефталат-аниона координирована мостиковым образом, вторая – монодентатно, в результате чего образуется объёмный слой (Рис. 25б). Атомы Н мостиковых OH⁻ групп и координированных молекул воды участвуют в образовании водородных связей с некоординированными атомами О лиганда tFBDC²⁻ как внутри одного слоя, так и между соседними слоями. Расстояния О...О лежат в интервале 2,784–3,003Å.

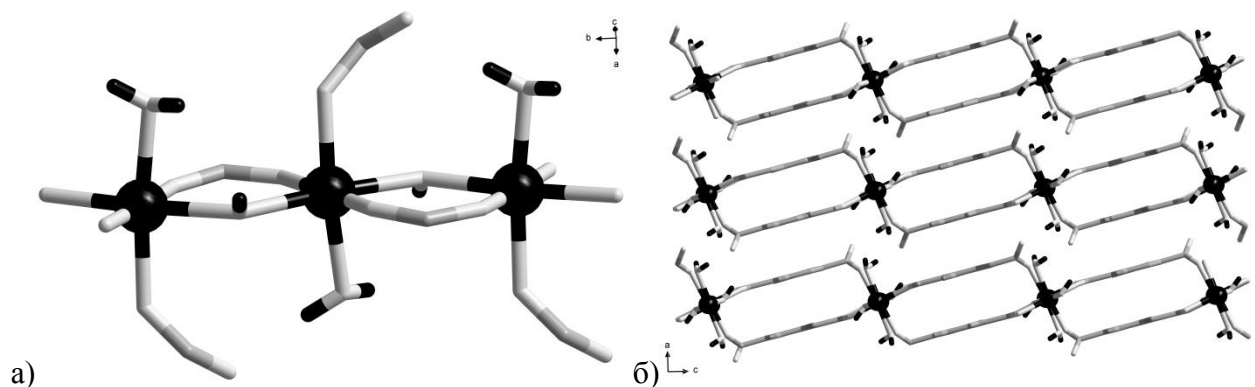


Рис. 25. Координационное окружение катионов Sc(III) в кристаллической структуре **6** (а). Фрагмент упаковки слоев в МОКП **6**. Вид вдоль оси *b* (б).

[Sc(OH)(tFBDC)]·C₆H₆ (7)

Соединение **7** имеет каркасное полимерное строение. Координационное окружение катиона Sc(III) представлено 4 атомами О мостиковых карбоксилатных групп лиганда tFBDC²⁻ и 2 атомами О мостиковых OH-групп. Все карбоксилатные группы лиганда tFBDC²⁻ координированы мостиковым образом. В результате такого типа координации лигандов образуются цепочки (Рис. 26а), идущие вдоль оси *b*. Расстояния Sc–OCO лежат в диапазоне 2,0894(19)–2,1132(19)Å, расстояния Sc–OH варьируются в диапазоне 2,0621(18)–2,0665(14)Å. Далее цепочки объединяются фрагментами C₆F₄ аниона tFBDC²⁻ с образованием каркасной структуры с каналами ромбической формы. Каналы заполняются гостевыми молекулами бензола, которые располагаются вблизи перфторированных фенильных фрагментов лиганда за счёт π-π взаимодействий (Рис. 26б). Кратчайшее расстояние С...С составляет 3,471Å.

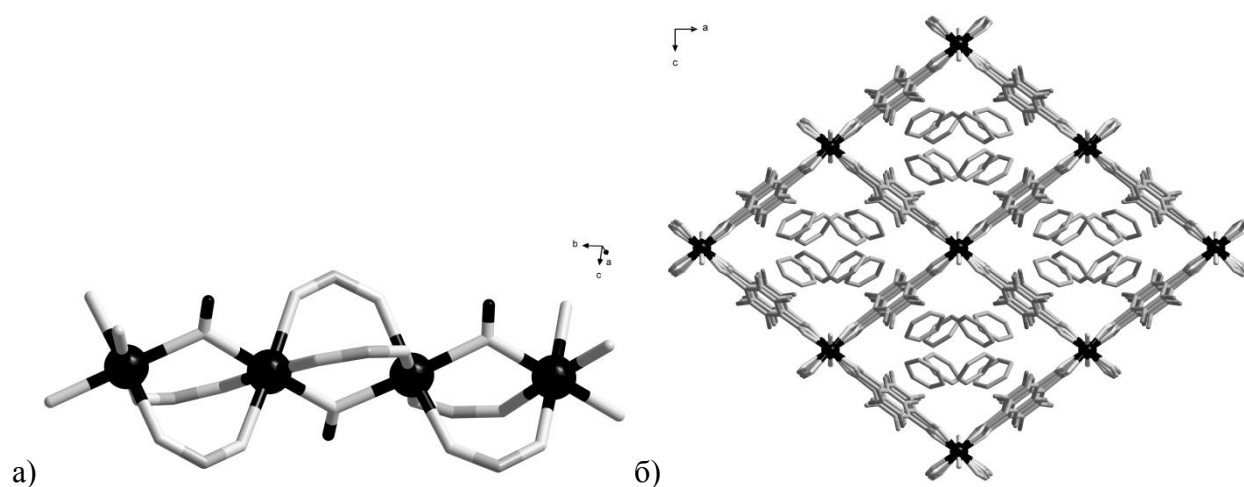


Рис. 26. Координационное окружение катионов Sc(III) в кристаллической структуре **7** (а). Фрагмент упаковки МОКП **7**. Проекция на плоскость *ac*. Атомы Н (б).

В научной литературе описано несколько скандиевых МОКП с анионами нефторированной терефталевой кислоты: Sc₂(BDC)₃ [95, 96] и серия МОКП со структурами MIL-88 [97, 98], MIL-53 [98], MIL-101 [98] и MIL-68 [99], для которых известны аналоги и с другими трёхзарядными катионами (Cr, Al, Fe, In). Сравнение и анализ кристаллических структур МОКП **2–6** со структурами этих МОКП выявил, что среди них отсутствует какое-либо сходство. В кристаллических структурах МОКП **1** и Sc₂(BDC)₃ присутствуют похожие цепи, которые образованы Sc(III) и мостиковыми карбоксилатными группами. Однако за счет наличия второй карбоксильной группы в BDC²⁻ формируется каркасный МОКП с узкими треугольными каналами, а не цепочечный МОКП. Структура каркаса МОКП **7** за вычетом гостевых молекул бензола изоретикулярна MIL-53, для которой наблюдаются эффекты дыхания и изменения размера четырехугольных каналов при изменении температуры и включении/удалении гостевых молекул [98, 100]. Важно отметить, что синтезы большинства упомянутых МОКП с нефторированным терефталат-анионом осуществляются в сольвоотермальных

условиях в воде, DMF или DEF (*N,N*-диэтилформамид) в диапазоне температур 100–190°C. Эти экспериментальные условия недоступны для синтеза МОКП с фторированной терефталевой кислотой ввиду слабой донорной способности tFBDC²⁻ и возможных нежелательных процессов декарбоксилирования.

3.3. Адсорбционные свойства МОКП, образованных Sc(III) и tFBDC²⁻

Среди полученных нами новых МОКП, содержащих Sc(III) и анионы tFBDC²⁻, есть координационные полимеры, содержащие в своей кристаллической структуре гостевые молекулы, удаление которых может привести к пористому материалу: МОКП 3 и МОКП 7.

При нагревании МОКП 3 до 180°C теряет около 4%, что соответствует потере одной гостевой молекулы воды на формульную единицу. Данные измерения адсорбции N₂ при 77К и CO₂ при 195К показали, что дегидратированный 3 является непористым. Это может быть связано с очень малым размером каналов, недостаточным для эффективной адсорбции. Этот результат также согласуется с оценкой объёма, доступного для растворителя, для кристаллической структуры 3 без гостевых молекул воды с помощью программы Mercury.

Строение каркаса МОКП 7 без учёта гостевых молекул бензола похоже на MIL-53, который образуют и другие трёхзарядные катионы металлов: Cr(III) [17], Fe(III) [101], Al(III) [102], Sc(III) [98]. Для таких МОКП свойственно «дыхание» каркаса, связанное с изменением размера четырёхугольного канала при адсорбции-десорбции гостевых молекул различной природы, причем характер этих превращений и набор кристаллических фаз сильно зависит от катиона металла. Аналогичное поведение следует ожидать и для МОКП 7. Действительно, уже при выделении МОКП 7 из реакционной смеси происходит потеря гостевых молекул бензола, которая приводит к изменению кристаллической структуры и, как следствие, порошковой дифрактограммы (Рис. П11). Результаты элементного и термогравиметрического анализов хорошо согласуются между собой и с химической формулой [Sc(OH)(tFBDC)]·0,2C₆H₆. Активированный 7 хорошо адсорбирует N₂ при 77К (Рис. 27) и демонстрирует следующие характеристики пористой структуры: $S(BET) = 476 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_p = 0,294 \text{ мл/г}$, $V_{ads} = 212,4 \text{ мл/г}$. На кривой распределения пор по размерам присутствует максимум при ~9,6Å, который согласуется с наименьшим расстоянием Sc...Sc, расположенными в соседних цепях (10,9Å). Стоит отметить, что при удалении всех гостевых молекул Sc-MIL-53 [98] и Fe-MIL-53 [103], содержащие нефторированный терефталат-анион, превращаются в плотные, непористые кристаллические фазы и не адсорбируют N₂ при 77К. В противоположность этому, Cr-MIL-53 и Al-MIL-53 являются пористыми материалами с удельной площадью поверхности $S(Langmuir) \approx 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ [17, 102]. Влияние атомов фтора в составе органического лиганда на эффекты «дыхания» MIL-53 рассматривалось на примере алюминиево-

го МОКП [104, 105]. При увеличении количества атомов фтора происходит закономерное и ожидаемое уменьшение удельной площади поверхности до $S(Langmuir) = 467 \text{ м}^2/\text{г}$ и объема пор до 0,16 мл/г для МОКП, образованного анионами 2,5-дифтортерефталевой кислоты [105]. Таким образом, в случае скандиевых МОКП со структурой MIL-53 присутствие атомов фтора в составе органического лиганда положительно влияет на адсорбционные свойства по отношению к N_2 при 77К, а полученные характеристики пористой структуры согласуются с данными для MIL-53 с частично фторированным лигандом.

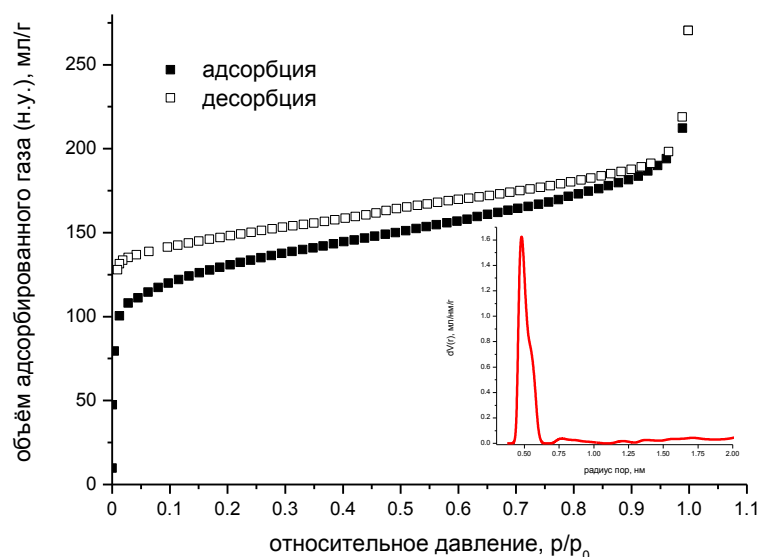


Рис. 27. Изотерма адсорбции-десорбции N_2 при 77 К МОКП 7. На вставке приведена кривая распределения пор по размерам.

3.4. Синтез МОКП, образованных Zn(II) и анионами oFBPDC²⁻

На момент начала нашей работы, в 2016 году, в литературе было описано лишь два структурно охарактеризованных медных координационных полимера на основе анионов октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты H₂oFBPDC. Оба МОКП являются перманентно пористыми и проявляют гидрофобные свойства. В связи с этим, большой интерес представляют подобные МОКП на основе других металлов. Нами был выбран цинк, поскольку для него хорошо известно образование карбоксилатных комплексов самого разнообразного строения. Разнообразие строения цинковых МОКП обеспечивается как разнообразием координационных чисел и координационных полиэдров (тетраэдр, четырехугольная пирамида, октаэдр), так и возможностью формирования более сложных ди-, три- и полиядерных вторичных строительных блоков [29, 81, 106–108].

Путём варьирования источника цинка, растворителей и температурного режима, были установлены условия образования 13 новых координационных соединений, содержащих Zn(II) и анионы oFBPDC²⁻. В качестве источника цинка использовали двухводный ацетат или шестиводный нитрат цинка либо его свежесозданный гидроксид. В качестве растворителей выступала вода, спирты и их производные, ацетон, ацетонитрил, тетрагидрофуран, амиды, диметилсульфоксид. Реакции проводили в сосуде с завинчивающейся крышкой в интервале температур от комнатной до 100°C. В некоторых случаях в реакционную смесь дополнительно вводили N-донорные лиганды (1,4-диазабисцикло[2.2.2]октан (dabco), 4,4'-бипиридил (bpy), уротропин (ur)) (Рис. 28). Лиганды dabco и bpy с линейным расположением атомов азота широко используются для построения пористых МОКП. Благодаря наличию четырёх атомов азота и их угловому расположению в молекуле, уротропин способен выступать в качестве терминального лиганда или связывать 2, 3 [107] или даже 4 катиона металла [109].

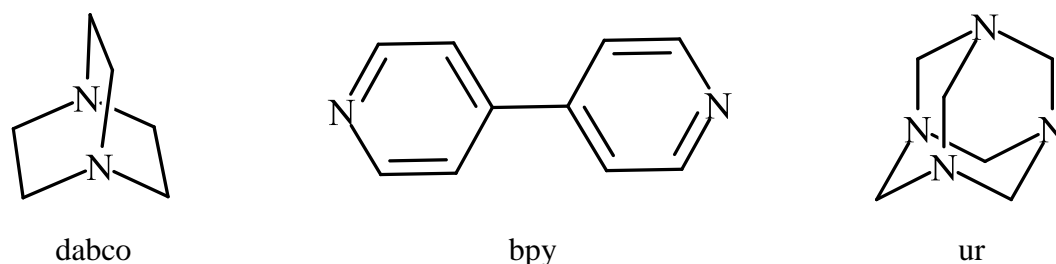


Рис. 28. Структурные формулы дополнительных N-донорных лигандов dabco, bpy и ur.

Литературные данные, касающиеся свойств фторированных фталевых кислот, и проведённые нами эксперименты подтверждают, что введение атомов фтора в состав органического лиганда существенно сказывается на реакционной способности и возможности образования комплексов с металлами. С одной стороны, за счёт более высокой кислотности фторированной карбоновой кислоты, синтезы осуществляются при более низкой температуре, чем

аналогичные синтезы с нефторированными соединениями. С другой стороны, слабая донорная способность аниона oFBPDC^{2-} приводит к тому, что нужно тщательно подбирать источники металла и растворители для проведения реакции. Например, нагревание смеси $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_2oFBPDC и *dabco* в DMF при 60°C в запаянной ампуле приводит к образованию соединения $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3(\text{OH})(\text{dabco})]$ полимерного цепочечного строения. Анионы фторированной дикарбоновой кислоты не входят в состав продукта, а полимерная цепочечная структура формируется за счёт мостиковых лигандов *dabco*, OH^- и ацетат-анионов. По этой причине мы отказались от применения двухводного ацетата цинка в качестве источника металла. Использование других источников металла ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и растворителей, проявляющих более низкую координирующую способность [110], оказалось весьма продуктивным [83, 111].

Реакция $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с H_2oFBPDC в этиленгликоле при 40°C приводит к комплексу $[\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3](\text{oFBPDC})$ (**8**) неполимерного строения, хотя аналогичная реакция с $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и H_2tFBDC все-таки приводит к образованию координационного полимера **2** цепочечного строения. Катион $\text{Zn}(\text{II})$ находится в окружении трех молекул этиленгликоля, а анион oFBDC^{2-} выступает в качестве внешнесферного противоиона. Реакция $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с H_2oFBPDC в смеси растворителей 2-метоксиэтанол/метанол при 40°C приводит к цепочечному координационному полимеру $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{oFBPDC})]$ (**9**).

Взаимодействие $\text{Zn}(\text{OH})_2$, H_2oFBPDC и *ur* в мольном соотношении 1:1:1 дает цепочечные координационные полимеры разного состава в зависимости от растворителя. Реакция в метаноле приводит к МОКП $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{ur})(\text{oFBPDC})]$ (**10**), реакция в ректифицированном этаноле – к МОКП $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{ur})(\text{oFBPDC})]$ (**11**). В комплексе **10** $K\text{Ч}(\text{Zn}) = 6$, искажённое октаэдрическое координационное окружение представлено 2 атомами O карбоксилатных групп, 1 атомом N *ur* и 3 атомами O координированных молекул метанола. В комплексе **11** $K\text{Ч}(\text{Zn}) = 4$, искажённое тетраэдрическое координационное окружение представлено 2 атомами O карбоксилатных групп, 1 атомом N *ur* и 1 атомом O молекулы воды. В обоих соединениях уротропин выступает как терминальный лиганд. Проведение реакции между $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и H_2oFBPDC в метаноле при $40\text{-}60^\circ\text{C}$ приводит к образованию слоистого МОКП **12** состава $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$. Важно отметить, что если в точно такую же реакционную смесь добавить немного этиленгликоля (~3% по объему) и выдерживать её продолжительное время при 60°C , то крупные кристаллы соединения **12** не образуются. Продукт представляет собой аморфный осадок неизвестного состава и кристаллы комплекса **13**. Соединение **13** представляет собой слоистый МОКП $[\{\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\}(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{oFBPDC})_2] \cdot [\{\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})_2] \cdot 13\text{CH}_3\text{OH}$, который построен достаточно интересным кубоидальным строительным блоком $\{\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\}$. Такой блок характерен для металло-

органических соединений, которые получают при контролируемом окислении алкильных производных цинка [112–114]. Соединение **13** – первый координационный полимер на основе такого строительного блока и карбоксилатных лигандов.

Продолжительное нагревание раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2oFBPDC в ацетонитриле при 80°C приводит к координационному полимеру $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (**14**) слоистого строения. В состав комплекса вошел ацетамид, выступающий в качестве аксиального лиганда L биядерного строительного блока $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$. Ацетамид возник при кислотно-катализируемом гидролизе ацетонитрила. Впоследствии методика синтеза была оптимизирована. Добавление ацетамида в реакцию сокращает время протекания реакции и существенно увеличивает выход продукта. Так же как и в случае скандиевых комплексов **6** и **7**, добавление в реакцию смесь бензола приводит к формированию другого координационного полимера. Нагревание раствора, содержащего $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_2oFBPDC в смеси ацетонитрил/бензол (2:1 по объему) при 80°C в течение суток приводит к образованию кристаллов координационного полимера $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**15**) похожего слоистого строения. В отличие от соединения **14**, оно содержит гостевые молекулы бензола, а аксиальным лигандом L биядерного строительного блока $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$ является ацетонитрил.

Слои в виде квадратной сетки, образованной биядерными цинковыми блоками $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$ и анионами oFBPDC^{2-} , присутствуют в кристаллической структуре $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**16**). Этот МОКП образуется в реакции $\text{Zn}(\text{OH})_2$ с H_2oFBPDC в мольном соотношении 1:1 в ацетоне с небольшим добавлением воды при незначительном нагревании (40°C). Если реакцию проводить в ацетоне, выдержанном над прокаленными молекулярными ситами, и использовать избыток кислоты по отношению к $\text{Zn}(\text{OH})_2$, то уже при комнатной температуре в течение нескольких дней образуются кристаллы соединения $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)(\text{oFBPDC})]$ (**17**). МОКП **17** имеет каркасное строение с большими каналами шестиугольной формы, диаметр которых составляет около 18 Å. Реакция между теми же веществами в THF при 40°C дает трехмерный потенциально пористый координационный полимер $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{thf})_{1,5}(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{THF}$ (**18**) с размером каналов приблизительно $2,5 \times 6,5$ Å.

Тенденция к образованию слоистых полимеров позволяет применять дополнительные мостиковые N-донорные лиганды для связывания слоев и получения трехмерного полимера. Для этой цели мы использовали dabco и bpy. Так, нагревание смеси $\text{Zn}(\text{OH})_2$, H_2oFBPDC и dabco в метаноле при 80°C приводит к полимеру $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4,5\text{CH}_3\text{OH}$ (**19**) каркасного строения. В структуре этого полимера имеются слои, аналогичные таковым в соединениях **14–16**, которые связаны между собой с помощью dabco с образованием дважды

взаимопроросшей структуры. Нагревание смеси $Zn(OH)_2$, $H_2oFBPDC$ и bpy в воде при $80^\circ C$ приводит к трехмерному координационному полимеру $(H_2bpy)[Zn_2(bpy)(oFBPDC)_3]$ (**20**) с совершенно другим строением. Каркас является анионным, и его отрицательный заряд уравновешивается катионами H_2bpy^{2+} . Структура является непористой из-за наличия катионов H_2bpy^{2+} и пятикратного взаимопрорастания.

Таким образом, синтез МОКП с $oFBPDC^{2-}$ происходит при относительно низких температурах ($20-80^\circ C$) в среде растворителей с более низкой координирующей способностью: спирты, ацетонитрил, ацетон, тетрагидрофуран. Синтез таких МОКП возможен и в воде, но в присутствии дополнительного N-донорного лиганда, что подтверждают условия синтеза МОКП **20** и комплекса $[Zn(H_2O)_6][Zn(H_2O)_4(oFBPDC)_2] \cdot H_2O$ неполимерного строения [79]. Добавление бензола в реакционную смесь может привести к формированию МОКП с другим химическим составом и кристаллической структурой за счёт того, что молекулы бензола выступают в качестве темплата. Небольшие добавки воды или этиленгликоля оказывают существенное влияние на продукт реакции. Это подтверждается парами МОКП **10** и **11**, **16** и **17**, **12** и **13**. Так, использование ректифицированного этанола вместо метанола в качестве растворителя в реакции $Zn(OH)_2 + H_2oFBPDC + lig$ приводит к тому, что катион $Zn(II)$ в структуре МОКП координирован молекулой воды, а не спирта. Присутствие даже небольшого количества воды в ацетоне приводит к тому, что вместо каркасного МОКП **17** образуется слоистый МОКП **16**, в котором катион $Zn(II)$ также координирован молекулой воды. Хотя наличие этиленгликоля в составе **13** не зафиксировано методом PCA, кристаллы этого МОКП в отсутствие этого двухатомного спирта не образуются, а образуется МОКП **12**.

3.5. Описание кристаллических структур МОКП на основе $Zn(II)$ и анионов $oFBPDC^{2-}$

$[Zn(НОСН_2СН_2ОН)_3](oFBPDC)$ (**8**)

В кристаллической структуре **8** каждый катион $Zn(II)$ находится в искажённом октаэдрическом окружении, состоящем из 6 атомов O 3 молекул этиленгликоля, что даёт катион $[Zn(eg)_3]^{2+}$. Расстояния $Zn-O$ находятся в диапазоне $2,061(4)-2,124(4)\text{Å}$. Анион $oFBPDC^{2-}$ не связан с катионом $Zn(II)$ и играет роль противоиона в этом ионном соединении. Карбоксилатные группы анионов $oFBPDC^{2-}$ участвуют в образовании системы водородных связей с атомами водорода координированных молекул этиленгликоля, что приводит к формированию супрамолекулярной цепи, идущей вдоль направления $[-103]$. Расстояния $O...O$ составляют $2,564-2,679\text{Å}$. Далее эти цепи соединяются друг с другом за счёт водородных связей в слои, лежащие в плоскости ac (Рис. 29). Слои чередуются вдоль оси b с образованием двухслойной упаковки АВАВ.

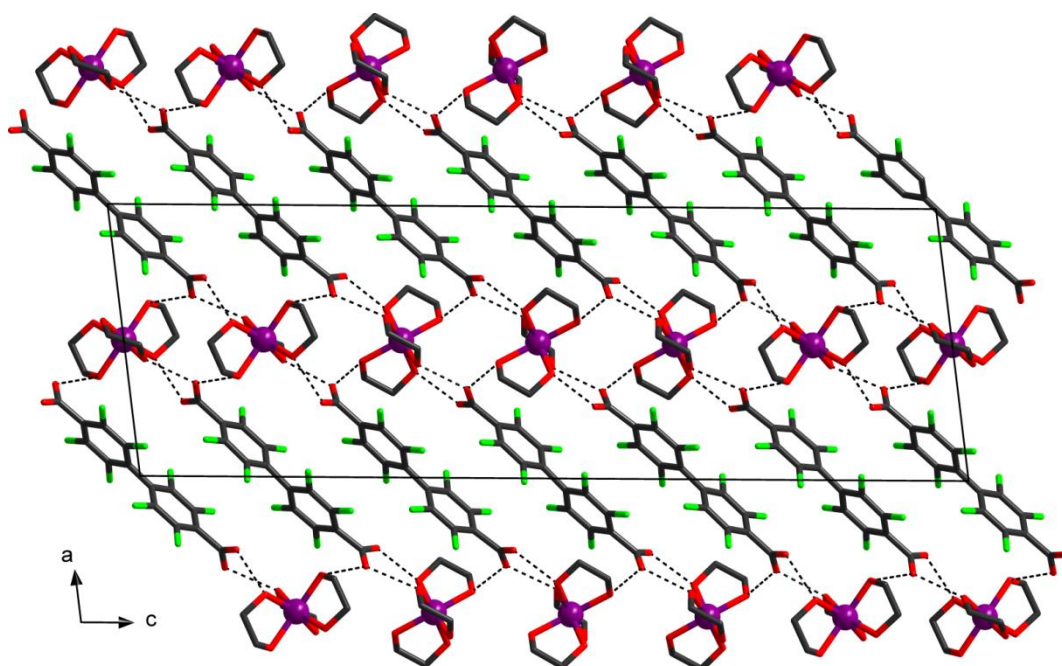


Рис. 29. Фрагмент супрамолекулярного слоя в кристаллической структуре **8**. Водородные связи показаны пунктирными линиями. Атомы Н не показаны.



Соединение **9** представляет собой цепочечный координационный полимер. Катионы Zn(II) находятся в искажённом октаэдрическом окружении, образованном 2 атомами O аниона oFBPDC²⁻, 2 атомами O молекул метанола и 2 атомами O 2-метоксиэтанола, который выступает как хелатный лиганд. Расстояния Zn–O находятся в диапазоне 2,0375(13)–2,288(2)Å. Координированные молекулы метанола и 2-метоксиэтанола разупорядочены по двум ориентациям (Рис. 30а). Каждая карбоксилатная группа координирована монодентатно, а сам дианион oFBPDC²⁻ выступает как мостиковый лиганд, связывая соседние катионы Zn(II) с образованием практически линейных цепей (Рис. 30б). Эти цепи образуют супрамолекулярный слой в плоскости *bc* за счёт образования водородных связей между некоординированными атомами O одной цепи и атомами H координированной молекулы метанола соседней цепи. Расстояния O...O составляют 2,612–2,684Å. Супрамолекулярные слои укладываются вдоль оси *c* с образованием двухслойной упаковки.

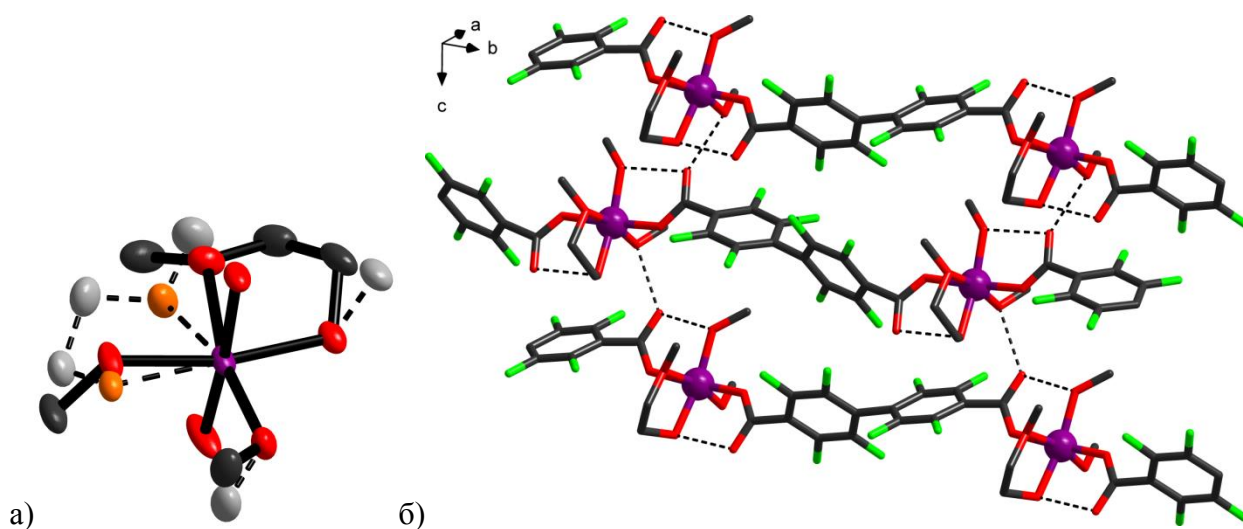


Рис. 30. Координационное окружение катионов Zn(II) в кристаллической структуре **9** (эллипсоиды 50% вероятности). Атомы Н не показаны. Вторая ориентация разупорядоченных молекул метанола и 2-метоксиэтанола показана пунктирной линией (а). Фрагмент полимерной цепи в структуре **9**. Атомы Н не показаны. Водородные связи показаны пунктирными линиями (б).

[Zn(CH₃OH)₃(ur)(oFBPDC)] (**10**)

Согласно данным РСА, соединение **10** представляет собой цепочечный координационный полимер. Координационное окружение катионов Zn(II) представлено 3 атомами О молекул метанола, 1 атомом N терминального лиганда уротропина и 2 атомами О аниона oFBPDC²⁻, причем обе карбоксилатные группы координированы монодентатно (Рис. 31). Расстояния Zn–OCO составляют 2,0761(10) и 2,0770(10)Å, Zn–O(H)CH₃ – 2,1189(10)–2,1476(11)Å, Zn–N – 2,1854(12)Å. Каждый дикарбоксилат-анион выступает как мостиковый лиганд, который связывает соседние катионы Zn(II) с образованием полимерной цепи. Уротропин выступает в качестве терминального лиганда и координируется только одним из четырех атомов N. Цепи соединяются попарно за счет водородных связей между свободными атомами N уротропина и атомами Н координированных молекул метанола. Расстояние N...О составляет 2,72Å.

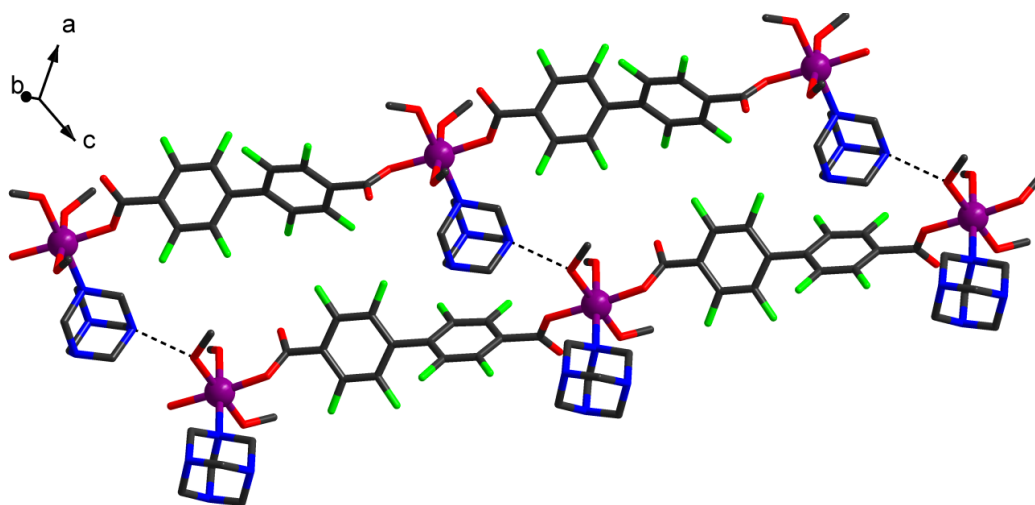


Рис. 31. Фрагмент двух полимерных цепей в кристаллической структуре **10**. Атомы Н не показаны. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

[Zn(H₂O)(ur)(oFBPDC)] (11)

Координационный полимер **11** имеет цепочечное строение. Координационное число катионов Zn(II) равно 4, и окружение представлено 2 атомами О карбоксилатных групп oFBPDC²⁻, 1 атомом О молекулы воды и одним атомом N терминального лиганда уротропина (Рис. 32а). Расстояния Zn–О составляют 1,950(4)–1,979(4)Å, Zn–N – 2,037(7). Зигзагообразные полимерные цепи укладываются вдоль оси *b* с образованием слоя, лежащего в плоскости *bc*. Слои чередуются вдоль оси *a*, образуют двухслойную упаковку. Интересно отметить, что в кристаллической структуре данного МОКП отсутствуют какие-либо водородные связи (Рис. 32б).

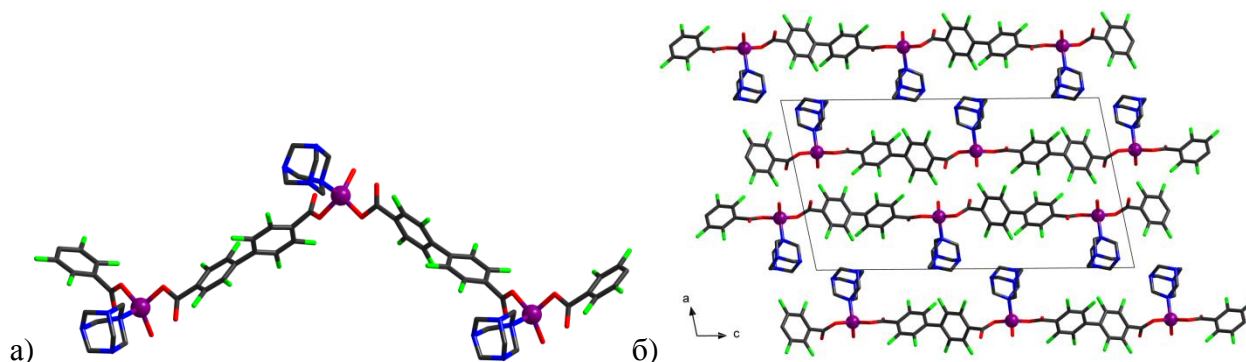


Рис. 32. Фрагмент полимерной цепи в структуре **11** (а). Упаковка полимерных цепей в **11**. Вид вдоль оси *b*. Атомы Н не показаны (б).

[Zn(CH₃OH)₃(oFBPDC)] (12).

В слоистой структуре этого МОКП каждый катион Zn(II) находится в октаэдрическом окружении из 3 атомов О карбоксилатных групп и 3 атомов О координированных молекул метанола. Расстояния Zn–О составляют 2,0324(10)– 2,1674(11)Å. Каждый анион oFBPDC²⁻ выступает как мостиковый лиганд, причем одна карбоксилатная группа координируется монодентатно, а вторая – мостиковым образом, связывая 2 иона Zn(II) из соседних цепочек. За счёт такого способа координации образуется объёмный слой. Этот слой также можно представить как цинк-карбоксилатные цепи, которые соединены перфторированными бифенильными фрагментами (Рис. 33а). Соседние слои упаковываются вдоль кристаллографической оси *a* за счёт водородных связей между атомами водорода координированного метанола одного слоя и некоординированного атома кислорода oFBPDC²⁻ второго слоя (расстояние О...О составляет 2,72Å) (Рис. 33б).

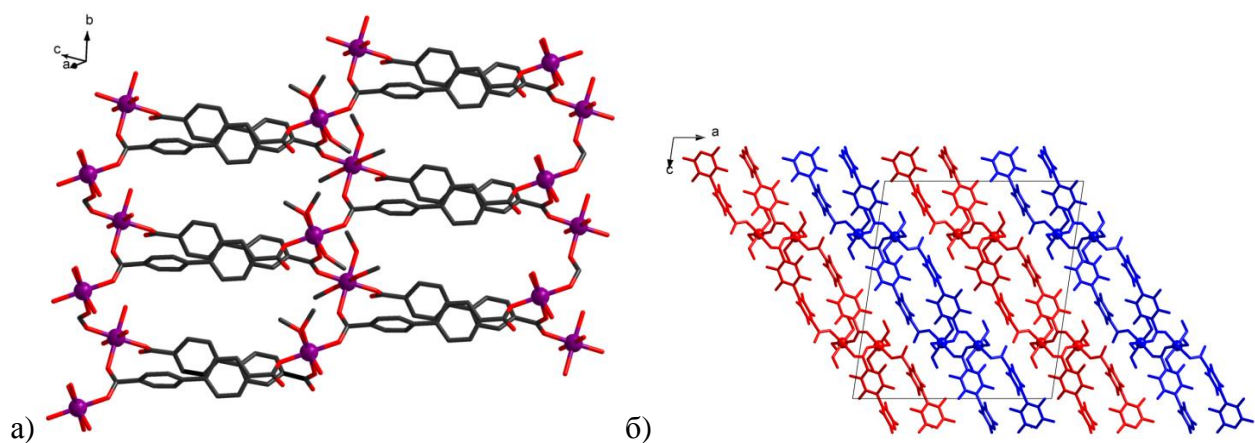
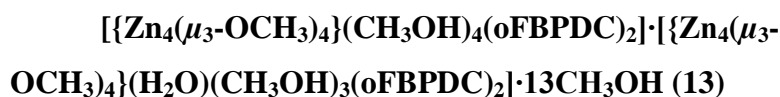


Рис. 33. Фрагмент полимерного слоя в структуре **12**. Атомы Н и F не показаны (а). Упаковка полимерных слоев в структуре **12** (проекция на плоскость *ac*). Атомы водорода не показаны (б).



Слоистый МОКП **13** построен кубоидальными строительными блоками $\{\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4\}$. Атомы Zn и O располагаются в вершинах искажённого куба, причём каждая CH_3O^- -группа выступает как мостиковый μ_3 -лиганд (Рис. 34). В структуре **13** присутствуют два разных строительных блока, которые отличаются лигандами, дополняющими координационное окружение катионов Zn(II). В строительном блоке первого типа все 4 катиона цинка дополнительно координированы молекулами метанола: $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{RCO}_2)_4]$ (Рис. 34а). Второй строительный блок отличается тем, что одна из молекул метанола заменена на воду: $[\text{Zn}_4(\mu_3\text{-OCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{RCO}_2)_4]$ (Рис. 34б). Каждая карбоксилатная группа аниона oFBPDC^{2-} связывает два катиона Zn(II) в составе одного строительного блока. Расстояния Zn-OCH_3 лежат в диапазоне 2,028(10)–2,139(10)Å, Zn-OCO – 2,066(7)–2,168(7)Å. Строительные блоки связаны между собой перфторированными бифенильными фрагментами в двух перпендикулярных направлениях с образованием квадратной сетки (Рис. 35). Каждый слой содержит строительные блоки только одного типа. В кристаллической структуре присутствует система водородных связей между атомами O мостикового лиганда oFBPDC^{2-} и атомами H координированных молекул метанола и воды (расстояния O...O составляют 2,676–2,836Å). Из-за этих взаимодействий Zn_4O_4 -блоки, находящиеся в соседних слоях, расположены достаточно близко друг к другу (Рис. 36). Расположение слоёв в кристаллической структуре описывается четырёхслойной упаковкой АВА'В'. В кристаллической структуре есть система изолированных каналов, предположительно заполненных разупорядоченными гостевыми молекулами метанола. Согласно процедуре PLATON/SQUEEZE, МОКП **13** содержит 13 молекул метанола на формульную единицу.

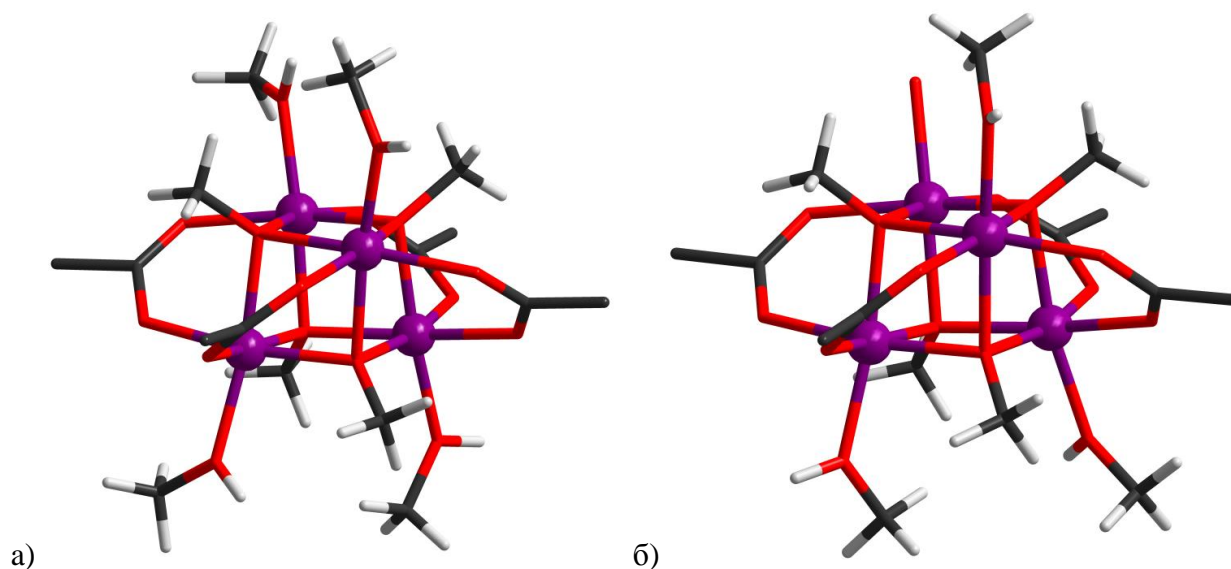


Рис. 34. Кубоидальные строительные блоки Zn_4O_4 в кристаллической структуре **13**: $[\{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}(CH_3OH)_4(RCO_2)_4]$ (а), $[\{Zn_4(\mu_3-OCH_3)_4\}(H_2O)(CH_3OH)_3(RCO_2)_4]$ (б).

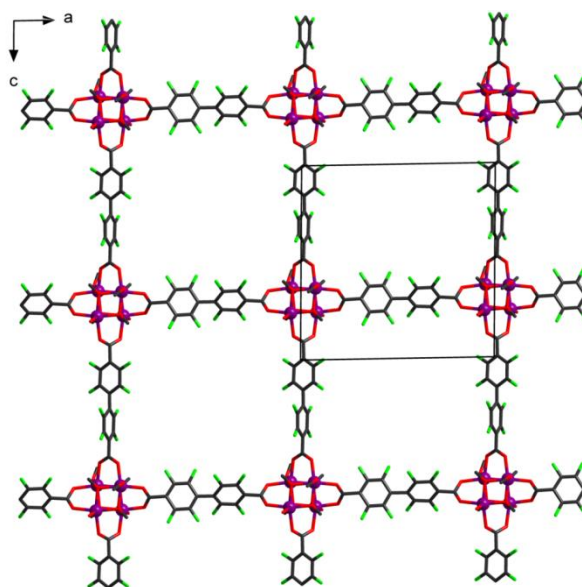


Рис. 35. Структура полимерного слоя в комплексе **13**. Атомы Н не показаны.

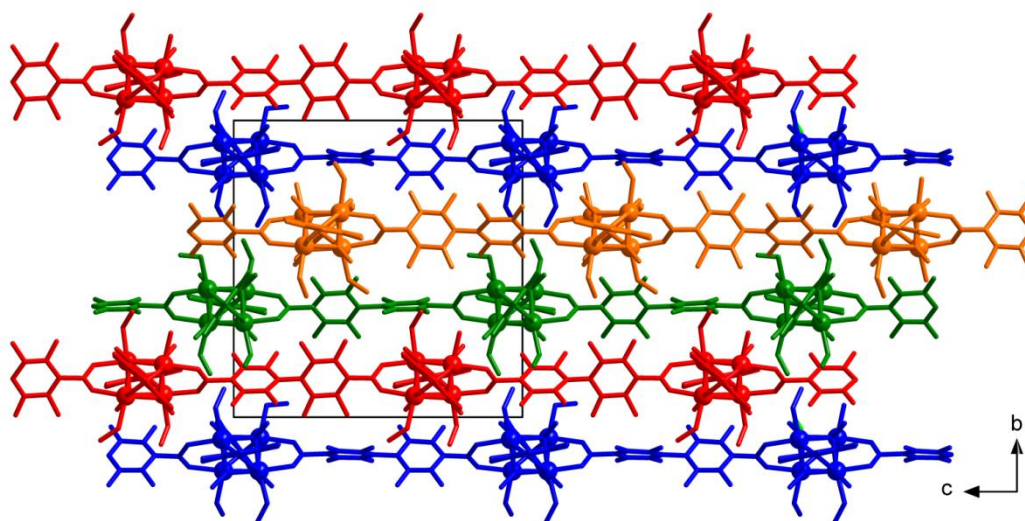


Рис. 36. Упаковка полимерных слоёв в кристаллической структуре **13**. Вид вдоль оси a . Атомы Н не показаны.

$[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (14)

Структура координационного полимера $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ является слоистой, в которой каждый слой представляет собой искажённую квадратную сетку, образованную «китайскими фонариками» $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$, соединёнными анионами oFBPDC^{2-} (Рис. 37а). В качестве аксиального лиганда L выступает ацетамид. Расстояния Zn–O варьируются в диапазоне 1,943(2)–2,057(2)Å. Слои образуют двухслойную упаковку, причём они расположены так, что координированные молекулы ацетамида направляются в «окошки» соседних слоёв (Рис. 37б). Установлено наличие 3 гостевых молекул CH_3CN на формульную единицу.

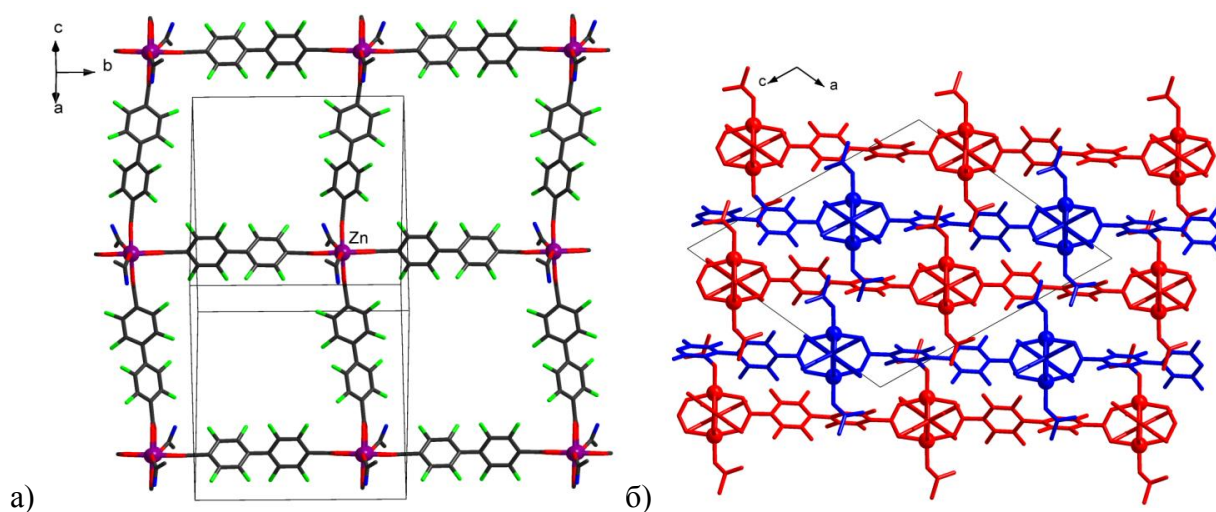


Рис. 37. Структура полимерного слоя в кристаллической структуре **14**. Атомы Н не показаны (а). Упаковка полимерных слоёв в структуре **14**. Вид вдоль оси *b*. Атомы Н и гостевые молекулы ацетонитрила не показаны (б).

$[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (15)

Соединение **15** представляет собой слоистый координационный полимер. Каждый слой также представляет собой искажённую квадратную сетку, образованную «китайскими фонариками» $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$, соединёнными анионами oFBPDC^{2-} . В качестве аксиального лиганда L выступает ацетонитрил (Рис. 38а). Расстояния Zn–O составляют 2,0286(12)–2,0468(12)Å, Zn–N – 2,0185(15)Å. Слои образуют двухслойную упаковку, причём они расположены так, что координированные молекулы ацетонитрила направляются в «окошки» соседних слоёв (Рис. 38б). Установлено наличие гостевых молекул ацетонитрила и бензола. Гостевые молекулы бензола располагаются вблизи замещённых фенильных колец лиганда oFBPDC^{2-} за счёт π - π взаимодействий. Кратчайшие расстояния C...C составляют 3,618 Å и 3,679 Å.

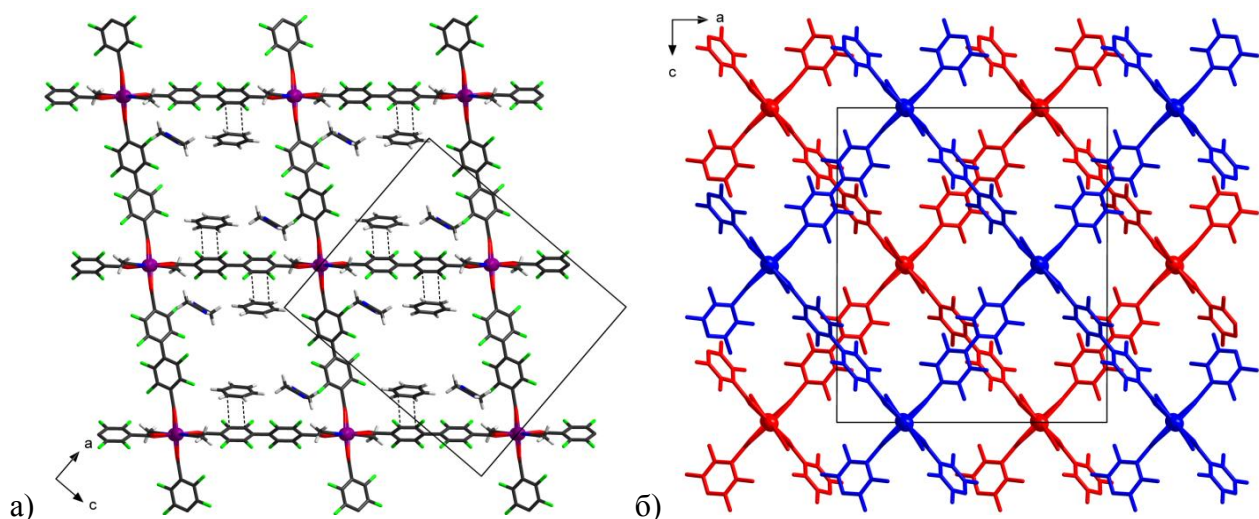


Рис. 38. Структура полимерного слоя в кристаллической структуре **15**. Кратчайшие расстояния С...С между гостевыми молекулами бензола и фторированными фенильными кольцами oFBPDC^{2-} показаны пунктирными линиями (а). Упаковка полимерных слоёв в кристаллической структуре **15**. Вид вдоль оси b (б).

$[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (**16**)

Комплекс **16** представляет собой слоистый координационный полимер. Каждый слой также представляет собой искажённую квадратную сетку, образованную «китайскими фонариками» $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$, соединёнными анионами oFBPDC^{2-} . В качестве аксиального лиганда L выступает вода (Рис. 39а). Расстояния $\text{Zn}-\text{OCO}$ составляют $2,040(4)-2,041(4)\text{Å}$, $\text{Zn}-\text{OH}_2 - 1,952(4)\text{Å}$. Координированные молекулы воды разупорядочены по 2 ориентациям. Установлено наличие 4 гостевых молекул ацетона на формульную единицу, которые располагаются вблизи координированных молекул воды за счёт водородных связей между атомом водорода и атомом кислорода карбонильной группы ацетона. Расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ составляют $2,646$ и $2,723\text{Å}$. Слои образуют двухслойную упаковку, причём они расположены так, что координированные молекулы воды направляются в «окошки» соседних слоёв (Рис. 39б).

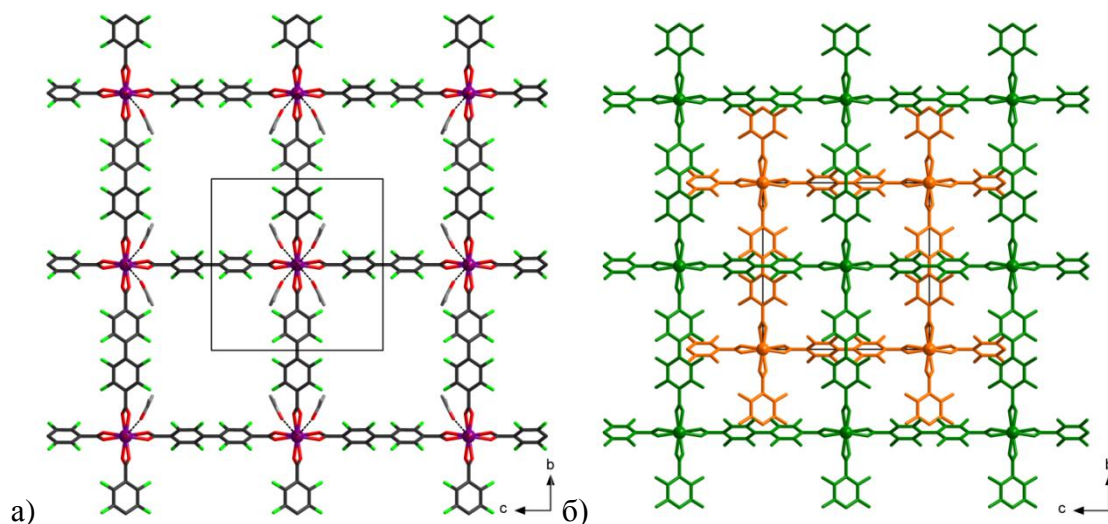


Рис. 39. Структура полимерного слоя в комплексе **16**. Атомы Н не показаны. Водородные связи между координированными молекулами воды и гостевыми молекулами ацетона показаны пунктирными линиями (а). Упаковка полимерных слоёв в кристаллической структуре **16**. Вид вдоль оси a . Атомы Н и гостевые молекулы ацетона не показаны (б).

[Zn(CH₃COCH₃)(oFBPDC)] (17)

Комплекс **17** представляет собой каркасный координационный полимер. Каждый катион Zn(II) находится в искажённом октаэдрическом окружении, состоящем из 5 атомов O карбоксилатных групп лиганда oFBPDC²⁻ и 1 атома O молекулы ацетона. Расстояния Zn–O лежат в диапазоне 2,019(3)–2,186(3)Å. Каждая карбоксилатная группа координирована либо мостиковым, либо бидентатно-мостиковым образом. В результате образуются цепочки из катионов Zn(II), связанных между собой карбоксилатными группами (Рис. 40а). Эти цепи объединяются бифенильными фрагментами с образованием каркаса с каналами шестиугольной формы, направленными вдоль оси *c* (Рис. 40б). Размер канала составляет ~18Å. Объём пространства, доступного для растворителя, составляет 47%.

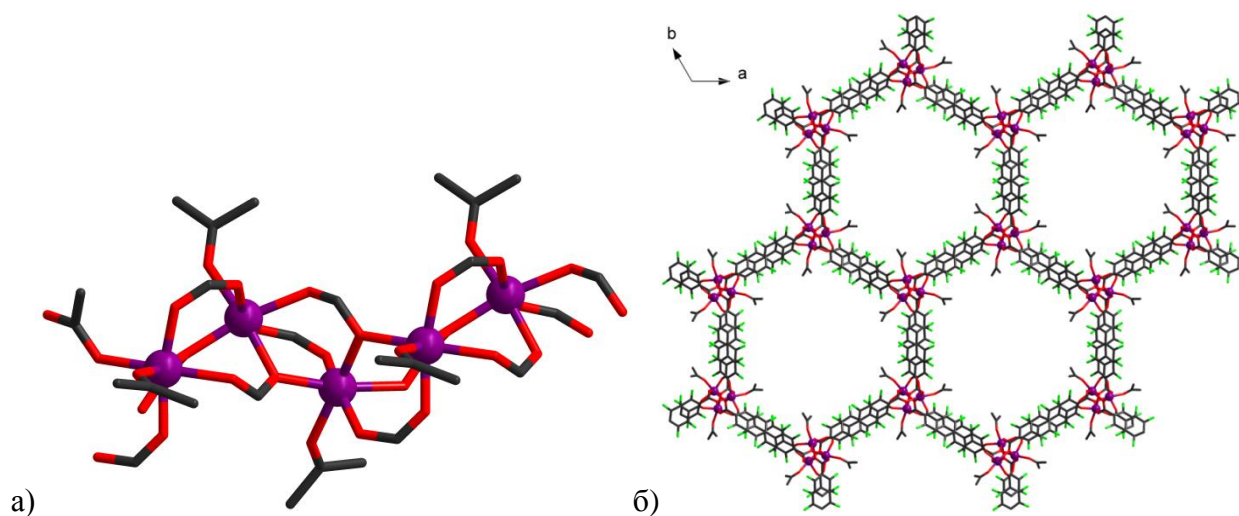


Рис. 40. Фрагмент цепи в кристаллической структуре **17**. Атомы Н не показаны (а). Кристаллическая структура МОКП **17** (проекция на плоскость *ab*). Атомы Н не показаны (б).

[Zn₂(H₂O)_{1,5}(thf)_{1,5}(oFBPDC)₂]·3,5H₂O·2,5THF (18)

Независимая часть структуры трёхмерного МОКП **18** состоит из 2 ионов Zn(II), которые соединены 3 карбоксилатными группами, причём две из них координируются мостиковым образом, а одна – бидентатно-мостиковым. Оба иона Zn(II) находятся в искажённом октаэдрическом координационном окружении. Zn1 координирован 4 атомами O четырёх карбоксилатных групп, 1 атомом O аква-лиганда и 1 атомом O молекулы тетрагидрофурана. Zn2 координирован 5 атомами O четырёх карбоксилатных групп и 1 атомом O воды или тетрагидрофурана, занимающего одну и ту же позицию с заселённостью 0,5 (Рис. 41а). Расстояния Zn–O находятся в диапазоне 1,995(9)–2,207(10)Å. Затем соседние пары ионов Zn(II) соединяются друг с другом с помощью аниона oFBPDC²⁻, координирующегося мостиковым образом, с образованием зигзагообразных цепочек, расположенных вдоль кристаллографической оси *c*. Эти цепи объединяются бифенильными фрагментами с образованием каркаса с каналами ромбической формы размером 2,5×6,5Å, расположенными вдоль оси *c* (Рис. 41б). С по-

мощью рентгеноструктурного анализа нам удалось установить позиции лишь некоторых гостевых молекул воды и THF ввиду сильного разупорядочения. Тем не менее, результаты элементного CHNF анализа и термогравиметрического анализа выделенного продукта хорошо согласуются с химической формулой $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{thf})_{1,5}(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{THF}$.

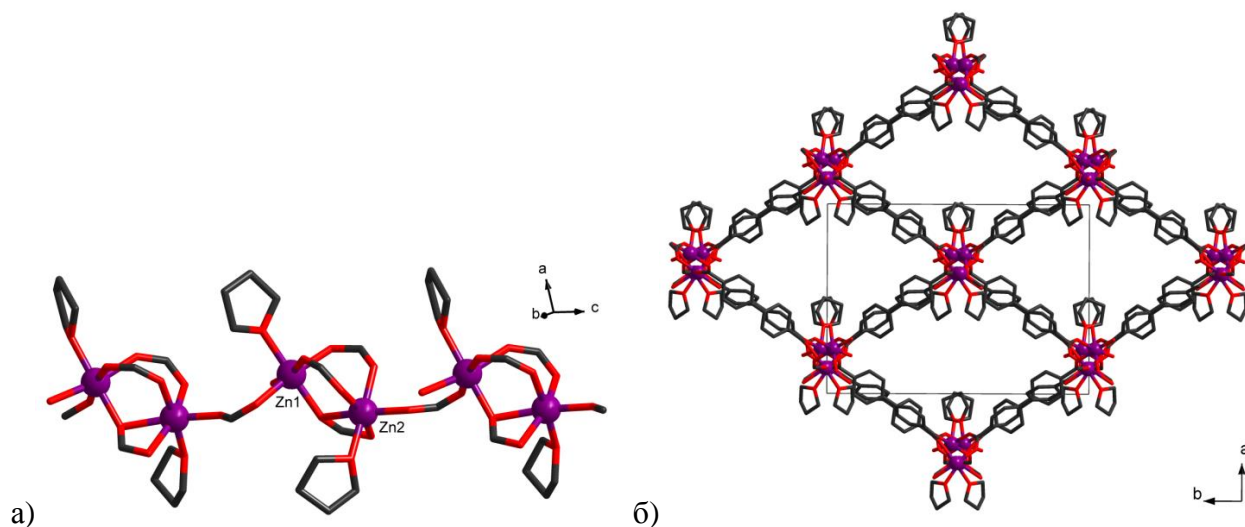


Рис. 41. Фрагмент цепи в кристаллической структуре **18**. Атомы Н не показаны (а). Кристаллическая структура МОКП **18** (проекция на плоскость ab). Атомы Н и F не показаны (б).

$[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4,5\text{CH}_3\text{OH}$ (**19**)

В соответствии с данными PCA, этот МОКП имеет каркасную структуру. В структуре есть слои, аналогичные таковым в соединениях **14–16**. Аксиальная позиция «китайского фонарика» $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_2\text{L}_2\}$ занята молекулой dabco, с помощью которой происходит связывание слоев в трёхмерную структуру (Рис. 42а). Расстояния Zn–O составляют 2,044(4)–2,085(6)Å, Zn–N – 2,059(6) и 2,064(6)Å. Каркас является дважды взаимопроросшим (Рис. 42б), как и его описанный в литературе медный аналог [4]. В структуре имеются два типа пересекающихся друг с другом каналов, идущих вдоль направлений $[100]$ и $[10\bar{1}]$. Объём, доступный для растворителя, составляет 28%. Пустое пространство заполнено сильно разупорядоченными гостевыми молекулами метанола. Согласно данным SQUEEZE, на одну элементарную ячейку приходится 162 электрона, что соответствует 4,5 молекулам CH_3OH на формульную единицу.

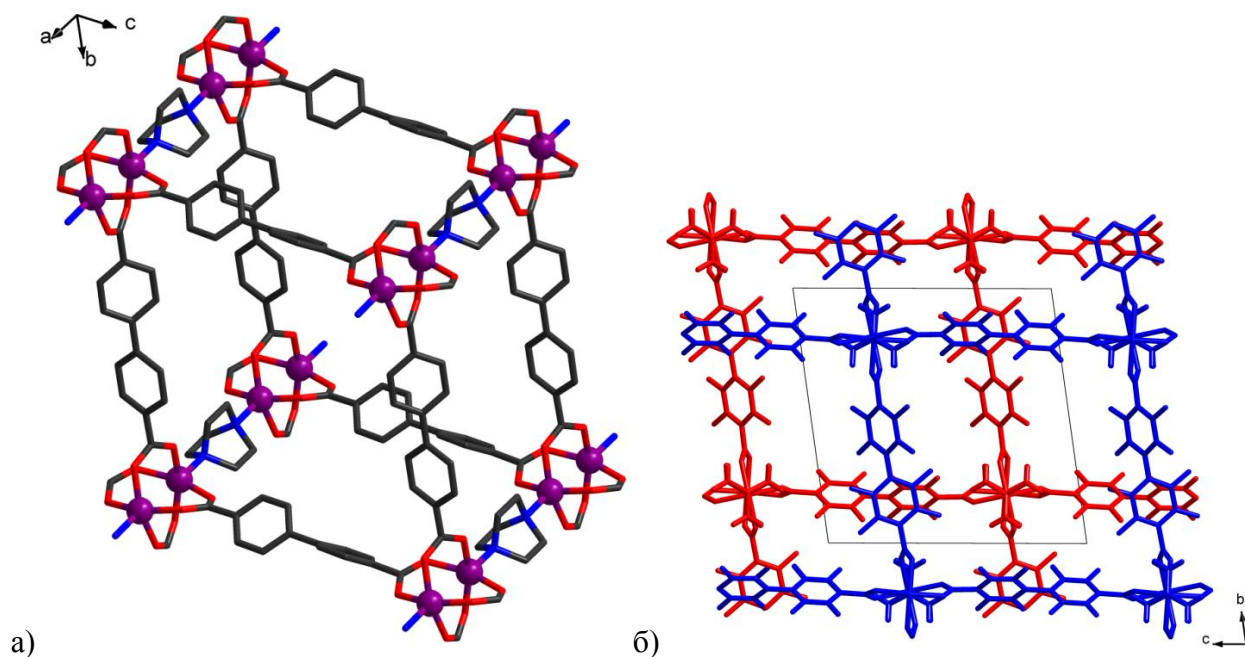


Рис. 42. Фрагмент кристаллической структуры **19**. Атомы Н и F не показаны (а). Упаковка дважды взаимопоросшего МОКП **19**. Вид вдоль оси *a*. Фрагменты структуры, относящиеся к разным каркасам, выделены синим и красным цветом (б).

(H₂bpy)[Zn₂(bpy)(oFBPDC)₃] (20)

Соединение (H₂bpy)[Zn₂(bpy)(oFBPDC)₃] представляет собой трёхмерный координационный полимер. Тетраэдрическое координационное окружение каждого иона Zn(II) представлено 3 атомами О лиганда oFBPDC²⁻ и 1 атомом N 4,4'-бипиридила. Расстояния Zn-О составляют 1,9341(17)– 1,9716(17)Å, Zn-N – 2,025(2)Å. Оба лиганда выступают как мостиковые, причём каждая карбоксилатная группа координирована монодентатно. Катионы Zn(II) вместе с дикарбоксилат-анионами образуют зигзагообразные ленты (Рис. 43а), которые связываются друг с другом за счёт молекул bpy, причём каркас можно представить как гексагональную упаковку этих лент (Рис. 43б). Каркас является анионным, его отрицательный заряд компенсируется дважды протонированными молекулами 4,4'-бипиридила H₂bpy²⁺, который располагается вблизи одного из анионов oFBPDC²⁻ за счёт водородных связей и π-π взаимодействия (Рис. 44а). Расстояния N2...O12 и N2...O14 составляют 2,811 и 2,792Å. Интересно отметить, что геометрия всех дикарбоксилат-анионов сильно искажена и отличается от линейной. За счёт наличия катионов H₂bpy²⁺ и пятикратного взаимопорастания МОКП **20** непористый (Рис. 44б).

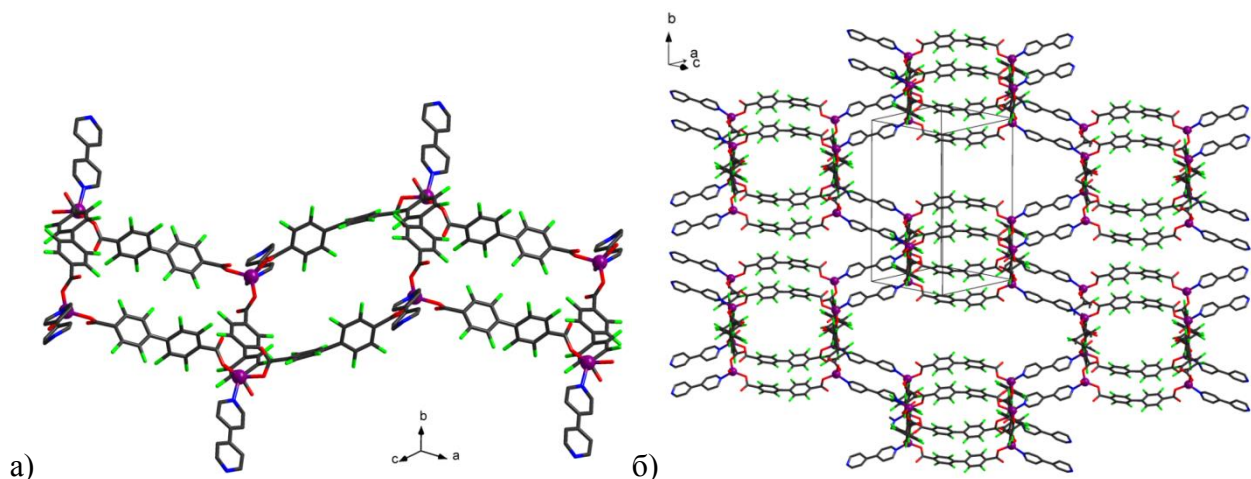


Рис. 43. Фрагмент полимерной зигзагообразной ленты в кристаллической структуре **20**. Атомы Н не показаны (а). Гексагональная упаковка зигзагообразных лент в структуре **20**. Атомы Н не показаны (б).

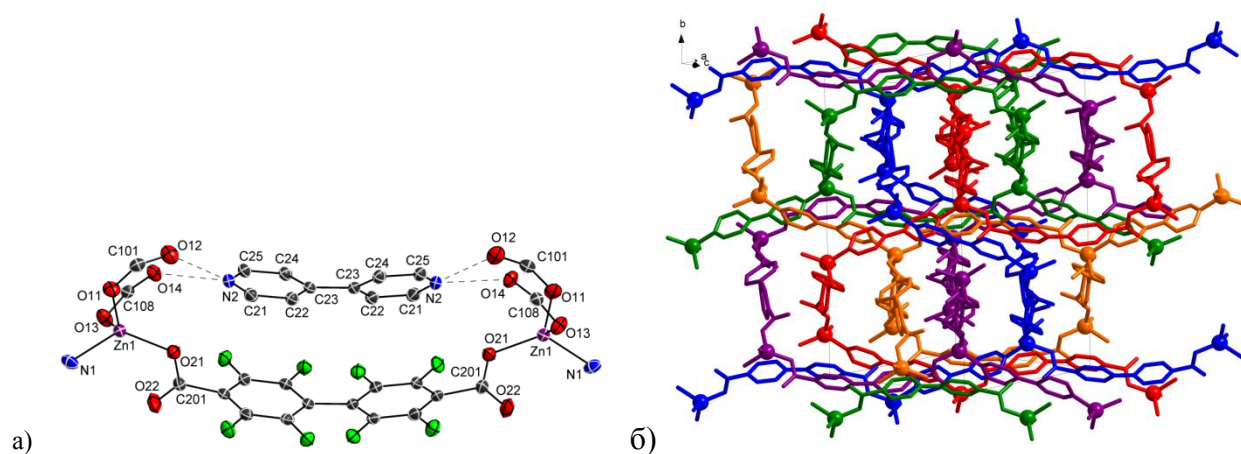


Рис. 44. Координационное окружение катиона Zn(II) в кристаллической структуре **20** (эллипсоиды 50% вероятности). Атомы Н не показаны (а). Кристаллическая упаковка МОКП **20**. Катионы $\text{H}_2\text{bpy}^{2+}$ не показаны. Фрагменты структуры, относящиеся к разным каркасам, выделены красным, оранжевым, зелёным, синим и фиолетовым цветом (б).

Сравнение кристаллических структур и химического состава полученных нами МОКП **9–20** с имеющимися в литературе данными о МОКП, образованных Zn(II) и нефторированным бифенил-4,4'-дикарбоксилат-анионом BPDC^{2-} , привело к следующим результатам. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о МОКП с анионами BPDC^{2-} , в которых катион Zn(II) был бы дополнительно координирован молекулами метанола, ацетона, THF или ацетонитрила, поскольку, как правило, синтезы таких соединений проводятся в других растворителях (DMF, DMA, DMSO, вода). Поиск слоистых координационных полимеров, аналогичных по строению МОКП **14–16**, привел лишь к одному соединению с формулой $[\text{Zn}_2(\text{BPDC})_2(\text{dmsO})_2] \cdot 4\text{DMSO}$ [115], которое было получено при комнатной температуре путём медленной диффузии триэтиламина в раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2BPDC в диметилсульфоксиде. Этот факт показывает, что синтез МОКП с нефторированными лигандами возможен и в среде сильно координирующего растворителя, в то время как образование таких же по топологии полимерных структур с перфторированным лигандом требует принципиально

другие растворители, которые проявляют более низкую координирующую способность, чем DMF или DMSO. Сшивка таких слоёв посредством N-донорных линейных лигандов позволяет получать трёхмерные МОКП в случае и нефторированных, и перфторированных ароматических дикарбоксилатов. Так, МОКП **19** и MOFF-2 с формулой $[\text{Cu}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$ [4] имеют аналогичный химический состав и схожее строение каркаса, что и нефторированные соединения $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{BPDC})_2]$ (DMOF-1-bpdc) [116] и $[\text{Cu}_2(\text{dabco})(\text{BPDC})_2]$ [117]. Отличие заключается в том, что и медный, и цинковый МОКП, содержащие фторированный дикарбоксилат, являются дважды взаимопроросшими, в то время как МОКП с лигандом BPDC^{2-} – невзаимопроросшие. Катионы Zn(II) , анионы BPDC^{2-} и bpy образуют несколько разных координационных полимеров:

- 1) $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{BPDC})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (CPO-5) – пятикратно взаимопроросший полимер с топологией алмаза [118];
- 2) $[\text{Zn}_3(\text{bpy})(\text{BPDC})_3]$, в котором слои, образованные трёхъядерным координационным фрагментом $\{\text{Zn}_3(\text{RCOO})_6\}$, связаны мостиковыми bpy [119, 120];
- 3) дважды взаимопроросший $[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{BPDC})_2]$ (BMOF-1-bpdc), построенный аналогично DMOF-1-bpdc [116].

Строения МОКП **20** и CPO-5 имеют общие черты. Оба МОКП построены индивидуальными катионами Zn(II) , находящимися в искажённом тетраэдрическом окружении, и являются пятикратно взаимопроросшими. Однако топологии самих каркасов отличаются. Наличие катионов $\text{H}_2\text{bpy}^{2+}$ в составе **20** приводит к тому, что этот МОКП непористый. В свою очередь, CPO-5 содержит гостевые молекулы воды, которые можно удалить без нарушения пористой структуры [118].

3.6. Свойства МОКП на основе Zn(II) и анионов oFBPDC^{2-}

3.6.1. Физико-химическая характеристика

Кристаллические структуры комплексов **8–20** устанавливались методом РСА на монокристаллах. Далее методики синтезов были отмасштабированы и оптимизированы с целью получения больших количеств образцов координационных соединений, необходимых для дальнейших исследований. РФА, ИК-спектроскопия, элементный СННФ и термогравиметрический анализ использовались для подтверждения фазовой и химической чистоты и их стабильности при извлечении из маточного раствора. Все данные РФА, ИК-спектроскопии и ТГА соединений **8–20** приведены в Приложении.

Комплекс **8** выделен в фазово и химически чистом виде, о чем свидетельствуют данные РФА и элементного СННФ анализа. По данным термогравиметрического анализа, комплекс стабилен при нагревании до 150 °С, а потеря массы при нагревании до 280 °С составля-

ет 30%, что соответствует потере 3 молекул этиленгликоля на один катион цинка. Соединения **9–12** стабильны только в маточном растворе. При извлечении кристаллов комплексов из маточного раствора кристаллы теряют прозрачность и трескаются, а экспериментальные порошковые дифрактограммы не совпадают с дифрактограммами, рассчитанными по данным монокристалльного эксперимента. МОКП **13** был получен в виде лишь нескольких кристаллов. Несмотря на многочисленные попытки, нам не удалось подобрать условия синтеза, которые бы приводили к нужному продукту с приемлемым выходом.

Методики синтезов слоистых МОКП **14–16** и каркасных МОКП **18–20** оптимизированы, соединения полностью охарактеризованы физико-химическими методами. Данные РФА слоистых соединений **14–16** не совпадают с рассчитанными дифрактограммами (Рис. 45, П24, П27), что может быть связано с нарушением дальнего порядка при потере гостевых молекул. Так, на порошковой дифрактограмме влажного образца **14**, находящегося в ацетонитриле, часть рефлексов отсутствует (зелёная кривая, Рис. 45). Дифрактограмма высушенного при комнатной температуре в вакууме образца **14** соответствует рентгеноаморфному веществу (красная кривая, Рис. 45). Тем не менее, повторное выдерживание высушенного образца **14** в ацетонитриле приводит к частичному восстановлению исходной кристаллической структуры, о чем свидетельствует возникновение пиков на дифрактограмме (синяя кривая, Рис. 45), соответствующих исходной кристаллической структуре. Важно отметить, что время между записями последних двух дифрактограмм составляет около 1 месяца, что подтверждает стабильность МОКП при хранении на воздухе. Результаты элементного анализа выделенных образцов МОКП **14–16** хорошо сходятся для МОКП с меньшим содержанием гостевых молекул по сравнению с тем, что установлено методом РСА. Одним из возможных процессов при разложении карбоксилатных МОКП является гидролиз, в результате которого разрывается связь М–О, а карбоксилатная группа становится протонированной. В ИК-спектрах МОКП **14–16** отсутствует интенсивная полоса в области $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$, которая относится к валентным колебаниям карбонильной группы в карбоновых кислотах. Разница между максимумами полос асимметричных и симметричных колебаний карбоксилатной группы $\Delta(\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-))$ соответствует мостиковому типу координации карбоксилатной группы ($\sim 150 \text{ см}^{-1}$) [121]. Данные указанных выше физико-химических методов и результаты измерения адсорбции N_2 при 77К и CO_2 при 195К подтверждают, что структура самого слоя в МОКП остаётся неизменной.

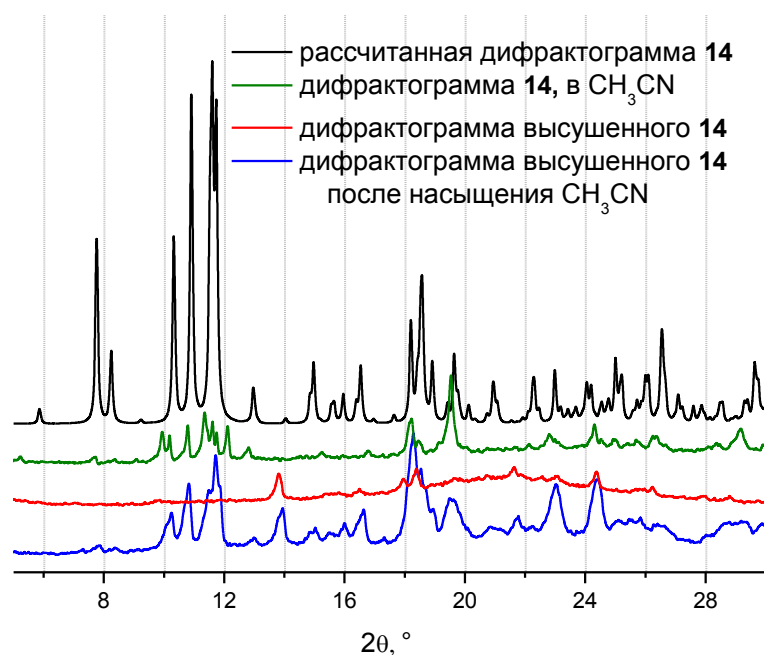


Рис. 45. Сравнение порошковых дифрактограмм МОКП **14**: чёрная кривая – рассчитанная дифрактограмма, зелёная кривая – дифрактограмма свежесинтезированного образца, записанная в CH_3CN , красная кривая – дифрактограмма образца, высушенного в вакууме, синяя кривая – дифрактограмма образца, который был сначала высушен в вакууме, затем насыщен CH_3CN . Исчезновение пиков на зелёной и красной кривой свидетельствует о потере исходной кристаллической структуры из-за удаления гостевых молекул ацетонитрила. При последующей обработке образца ацетонитрилом происходит частичное восстановление исходной кристаллической структуры.

3.6.2. Адсорбционные свойства

3.6.2.1. Текстуальные характеристики

МОКП **14–19** содержат в своём составе гостевые молекулы, удаление которых потенциально может приводить к пористому материалу при условии, что структура полимерного слоя или каркаса при этом не изменится. Сохранение пористой структуры при удалении гостевых молекул подтверждалось результатами измерений изотерм адсорбции-десорбции N_2 при 77К или CO_2 при 195К. Удаление гостевых молекул проводилось в динамическом вакууме при медленном нагревании и выдерживании при температуре 80–150°C, которая подбиралась на основании данных ТГА. Параметры пористой структуры всех изученных цинковых МОКП суммированы в Табл. 3 [83, 111].

Прогретые в вакууме образцы слоистых МОКП **14–16** демонстрируют схожее поведение с точки зрения адсорбции. Все три вещества практически не адсорбируют N_2 при 77К, но адсорбируют CO_2 при 195К. Интересно отметить, что на изотерме адсорбции-десорбции CO_2 при 195К МОКП **14** наблюдаются скачки и точки перегиба, а также достаточно выраженный гистерезис, которые обычно характерны для пористых МОКП с гибкой структурой (Рис. 46). Такое поведение может объясняться динамикой слоистой структуры и её перестройкой при адсорбции-десорбции CO_2 аналогично тому, как это происходило при сорбции-десорбции ацетонитрила (Рис. 45). Удельная площадь поверхности по модели БЭТ, рассчитанная по

кривой десорбции CO_2 , составляет $470 \text{ м}^2/\text{г}$. Использование мостикового лиганда dabco позволяет связать эти слои с образованием более жёсткой структуры. Нагревание МОКП **19** в динамическом вакууме при 150°C приводит к потере гостевых молекул растворителя и образованию «пустого» каркаса $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$. Несмотря на дважды взаимопроросшую структуру, этот координационный полимер является перманентно пористым с удельной площадью поверхности $S(\text{BET}) = 441 \text{ м}^2/\text{г}$, как и его медный аналог [4], что подтверждается результатами измерения адсорбции N_2 при 77K (Рис. 47). На кривой распределения пор по размерам присутствует максимум при $\sim 7\text{Å}$, что хорошо согласуется с оценкой из кристаллографических данных.

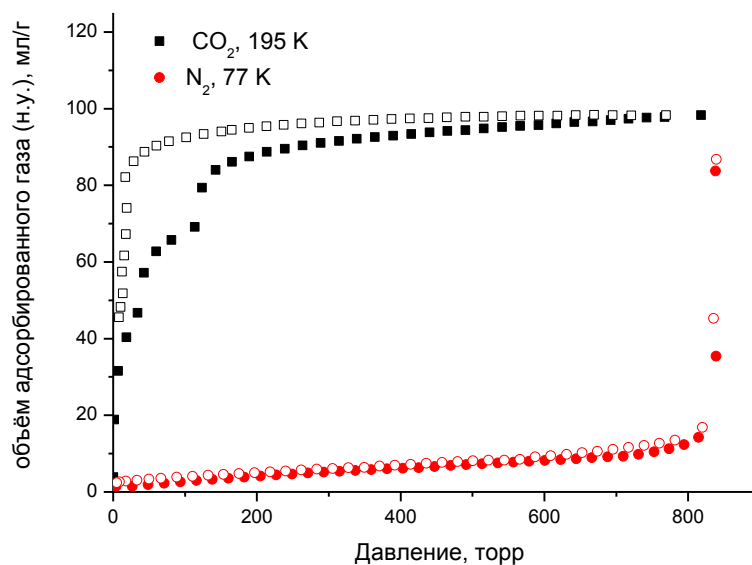


Рис. 46. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 при 77 K и CO_2 при 195 K МОКП **14**.

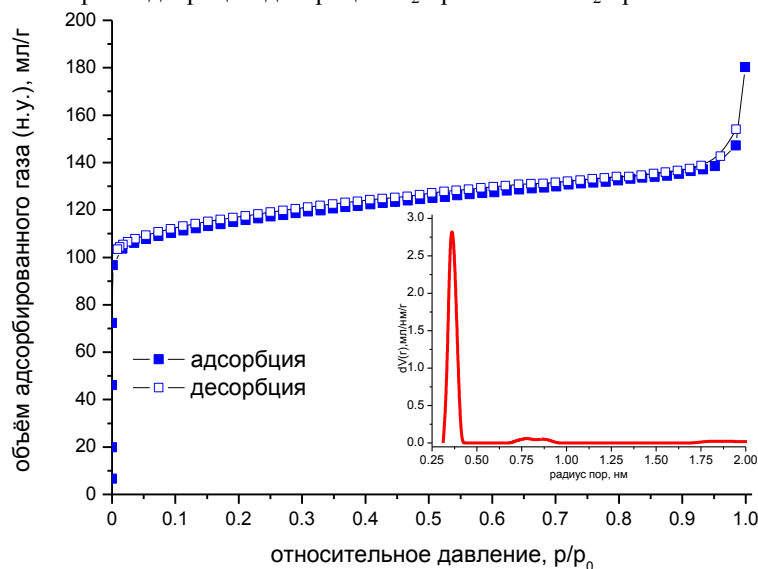


Рис. 47. Изотерма адсорбции-десорбции N_2 при 77 K МОКП **19**. На вставке приведена кривая распределения пор по размерам.

Несмотря на то, что МОКП **18** содержит достаточно большое количество гостевых молекул воды и тетрагидрофурана, а потеря массы при нагревании до 160°C составляет 23%, «пустой» каркас $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{thf})_{1,5}(\text{oFBPDC})_2]$ проявляет довольно низкие адсорбционные

ёмкости по отношению и к N_2 , и к CO_2 . По всей видимости, это связано с довольно малыми размерами каналов ($2,5 \times 6,5 \text{ \AA}$) (кинетические диаметры N_2 и CO_2 – 3,63 и 3,30 \AA соответственно [122]). Наиболее перспективным с точки зрения адсорбционных свойств является МОКП 17, поскольку в его кристаллической структуре содержатся шестиугольные каналы размером $\sim 18 \text{ \AA}$, а объём пространства, доступного для растворителя, составляет 47%. Результаты измерений адсорбции CO_2 при 195К и N_2 при 77К представлены на Рис. 48. Образец хорошо адсорбирует и CO_2 , и N_2 . На обеих изотермах адсорбции наблюдаются воспроизводимые скачки и перегибы, которые связаны с капиллярной конденсацией N_2 и CO_2 в каналах МОКП 17. Расчёт удельных площадей [123] по изотермам адсорбции N_2 и CO_2 даёт величины 262 и 307 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

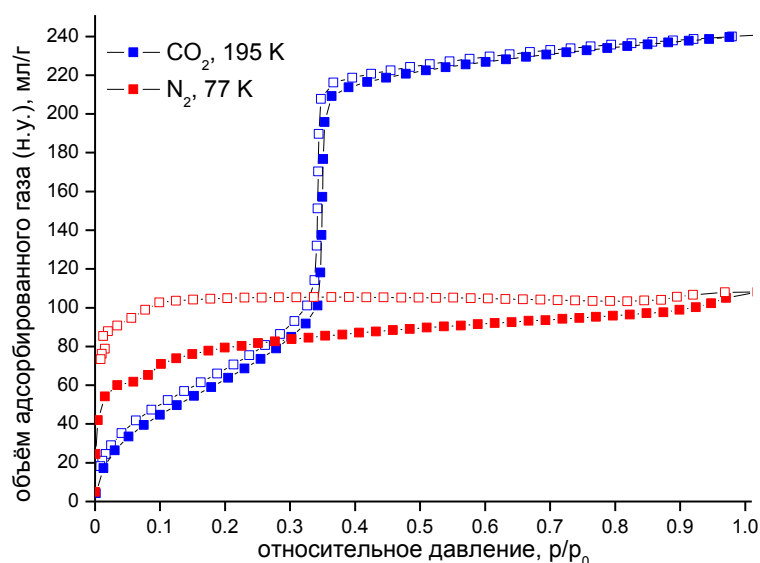


Рис. 48. Изотермы адсорбции-десорбции CO_2 при 195 К и N_2 при 77 К МОКП 17.

Т а б л и ц а 3

Параметры пористой структуры цинковых МОКП

Образец	Газ, температура	$S(BET), \text{м}^2/\text{г}$	$V_p, \text{мл/г}$	$V_{ads}, \text{мл/г}$
14	$N_2, 77\text{K}$	17,4	0,019	10,4
	$CO_2, 195\text{K}$	470	0,207	97,8
15	$N_2, 77\text{K}$	43,4	0,025	15,7
	$CO_2, 195\text{K}$	335	0,187	88,8
16	$CO_2, 195\text{K}$	151	0,094	44,6
17	$N_2, 77\text{K}$	262	0,160	103,1
	$CO_2, 195\text{K}$	307	0,507	240,6
18	$N_2, 77\text{K}$	18,1	0,036	16,1
	$CO_2, 195\text{K}$	51,2	0,053	25,1
19	$N_2, 77\text{K}$	441	0,215	138,4

3.6.2.2. Гидрофобные свойства МОКП 19 и 20

Ранее в литературе было показано, что МОКП, образованные катионами Cu(II) и фторированными лигандами, могут проявлять гидрофобные и супергидрофобные свойства [4]. Это справедливо и для цинковых МОКП 19 и 20 [83]. Наглядно гидрофобность этих веществ может быть продемонстрирована в достаточно простом эксперименте, который заключается в оценке угла смачивания водой растертых образцов МОКП. Этот угол для МОКП 19 и 20 составляет $133\text{--}136^\circ$ (Рис. 49а, 50а), что свидетельствует о гидрофобном характере. Интересно также отметить, что относительно небольшие кристаллы МОКП 20, синтез которого происходит в водной среде, всплывают на поверхность воды, а не находятся в объёме реакционной смеси. Гидрофобные свойства МОКП 19 и 20 подтверждаются относительно низкой адсорбционной ёмкостью по отношению к воде, характерным вогнутым профилем изотерм адсорбции паров воды (Рис. 49б, 50б) и величиной показателя α , который представляет собой величину относительного давления паров воды, при котором достигается половина всей ёмкости адсорбента. Для МОКП 19 и 20 эта величина равна приблизительно 0,59, в то время как граница значения α между гидрофобным и гидрофильным сорбентом составляет 0,45–0,50 [124]. О сохранении структуры пористого МОКП 19 после обработки парами воды свидетельствуют данные РФА и ИК-спектроскопии (Рис. 51).

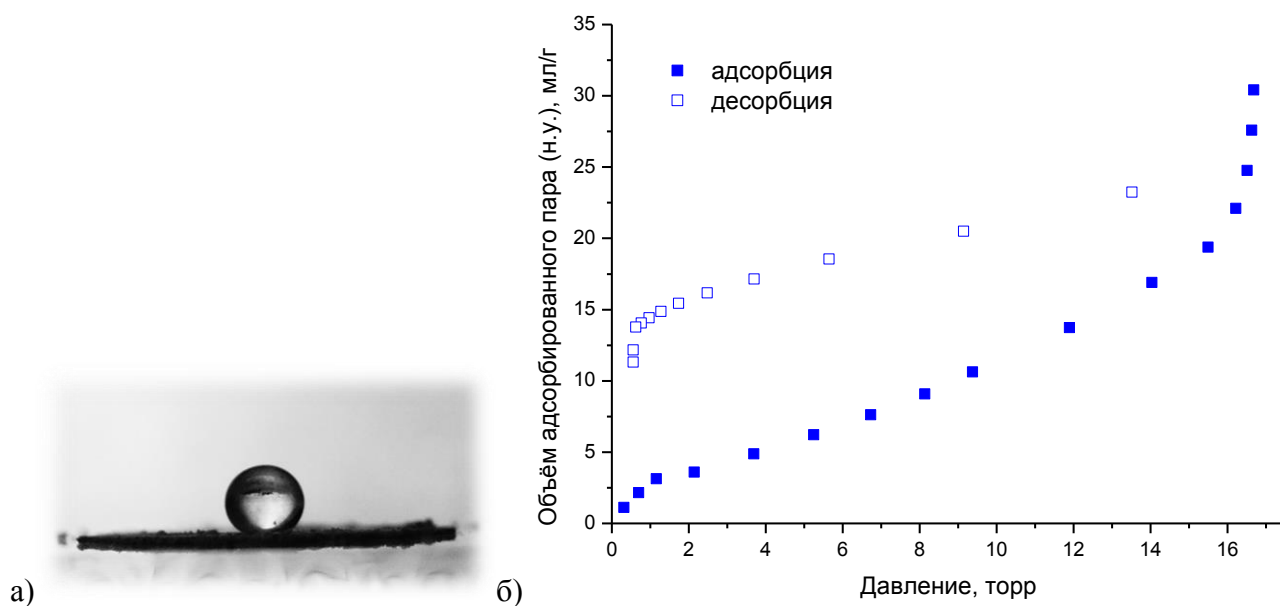


Рис. 49. Капля воды, помещённая на поверхность порошка $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$ (а). Изотерма адсорбции-десорбции паров воды образцом $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$ при 293К (б).

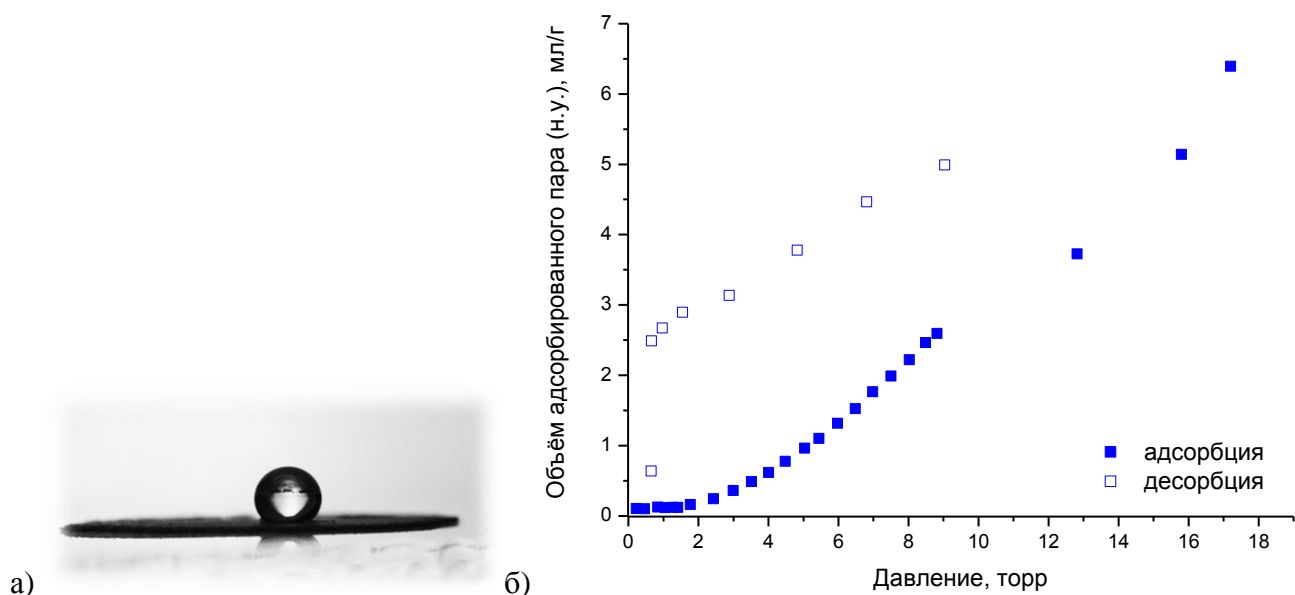


Рис. 50. Капля воды, помещённая на поверхность порошка $(\text{H}_2\text{bpy})[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{oFBPDC})_3]$ (а). Изотерма адсорбции-десорбции паров воды на образце $(\text{H}_2\text{bpy})[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{oFBPDC})_3]$ при 293 К (б).

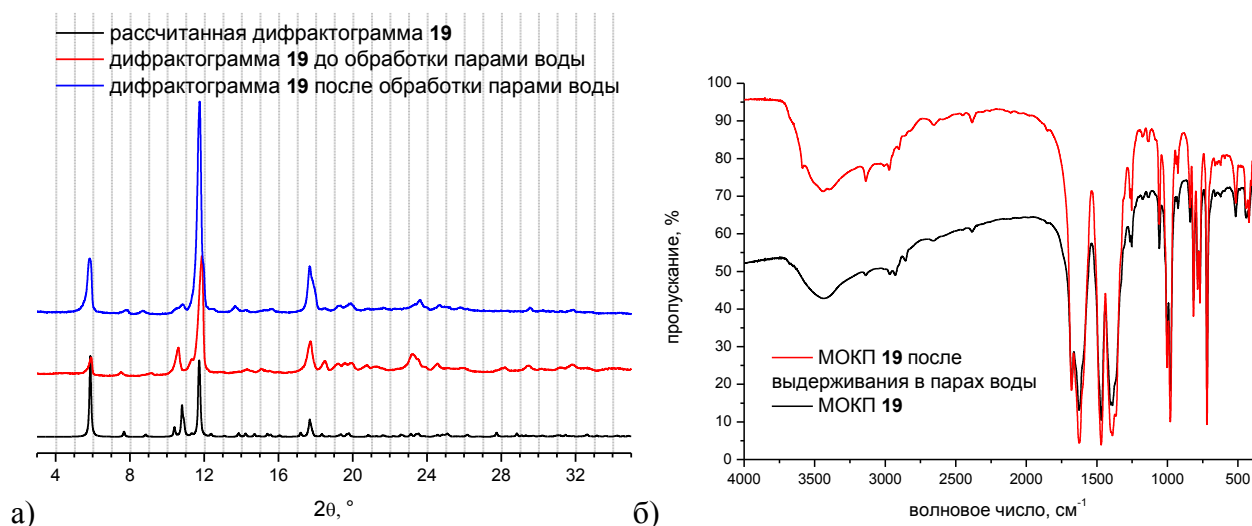


Рис. 51. Сравнение порошковых дифрактограмм (а) и ИК-спектров (б) образцов МОКП **19** до и после обработки парами воды при комнатной температуре.

3.6.2.3. Адсорбция газов и паров C6-углеводородов МОКП **19**

Измерения изотерм адсорбции CO_2 , N_2 и CH_4 при 0°C и 25°C показали, что **19** адсорбирует больше CO_2 , чем N_2 и CH_4 (Рис. 52а). Факторы селективности, рассчитанные по теории идеального адсорбционного раствора (ideal adsorbed solution theory, IAST) из данных однокомпонентных изотерм адсорбции [125], дают значения 11,3 и 4,9 при 0°C и 7,6 и 4,1 при 25°C для бинарных смесей CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 соответственно. Расчёт теплоты адсорбции CO_2 приводит к значению 23,4 кДж/моль. Такое низкое значение теплоты адсорбции свидетельствует об отсутствии сильных сайтов связывания CO_2 . С другой стороны, низкое значение теплоты адсорбции позволяет уменьшить расходы энергии на регенерацию сорбента, если $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$ будет использоваться для извлечения CO_2 из продуктов сгорания топлива или природного газа. Хотя МОКП **19** демонстрирует умеренные значения факторов

селективности адсорбции, преимуществом данного координационного полимера является его устойчивость в парах воды, которая также является продуктом сгорания топлива и может приводить к разложению адсорбента и потере его адсорбционных характеристик.

Одним из промышленно важных процессов является разделение бензола и циклогексана, который получают гидрированием бензола. Разделение такой смеси затруднено из-за того, что физические свойства (температуры кипения и плавления, энтальпии испарения, размеры молекул) бензола и циклогексана достаточно близкие [125–126]. Эта проблема может быть решена с помощью адсорбентов, которые бы эффективно адсорбировали бензол из смеси бензол/циклогексан. Наличие в кристаллической структуре МОКП **19** перфторированных фенильных фрагментов, пространства, доступного для растворителя, и размер каналов $\sim 7\text{Å}$ позволяет предполагать большую адсорбционную ёмкость по отношению к бензолу по сравнению с циклогексаном. Действительно, измерения изотерм адсорбции паров бензола и циклогексана показали, что бензол адсорбируется более чем в 2 раза больше, чем циклогексан (Рис. 52б). Расчёт факторов селективности дает значение более чем 6 во всем диапазоне составов бинарной смеси [83].

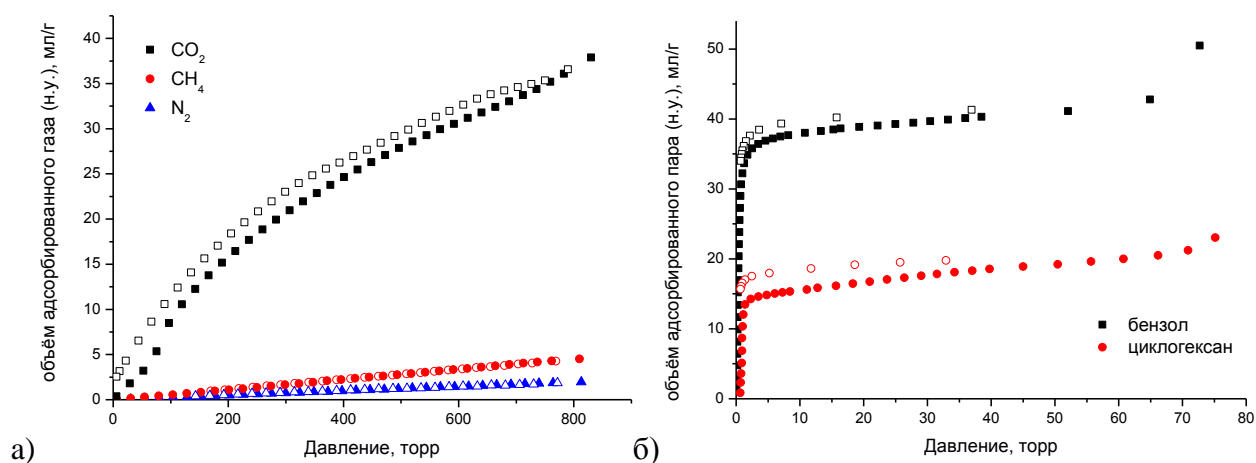


Рис. 52. Изотермы адсорбции-десорбции МОКП **19**: CO₂, CH₄ и N₂ при 273К (а); паров бензола и циклогексана при 293К (б).

3.7. Синтез и свойства UiO-67-F8

Вопрос влияния атомов фтора в составе органического лиганда на адсорбционные свойства рассматривался в литературе на нескольких примерах пар изоструктурных соединений. Это влияние может быть как положительным [3, 128] и проявляться в увеличении адсорбционной ёмкости, так и отрицательным [29, 104, 105, 129]. Важно отметить, что в приведённых примерах работ исследование проводилось либо на МОКП, содержащих только один или два атома фтора в составе мостикового лиганда [104, 105, 128, 129], либо на МОКП, построенных перфторированным/нефторированным лигандом и дополнительным нефторированным N-донорным лигандом [3, 29]. Подобные исследования для изоструктурных МОКП, образованных исключительно фторированными и нефторированными мостиковыми органическими лигандами, не проводились.

В качестве модельной системы для изучения влияния множества атомов фтора на адсорбционные свойства была выбрана пара изоструктурных координационных полимеров семейства UiO-67 [62]. Выбор этой пары МОКП для сравнения адсорбционных свойств обусловлен тем, что координационные полимеры, образованные Zr(IV) и O-донорными карбоксилатными лигандами, характеризуются высокой термической, химической и механической стабильностью. Кроме этого, на момент начала нашей работы перфторированный аналог UiO-67 еще не был известен. UiO-67 является трёхмерным МОКП, неорганический строительный блок которого представлен кластером $\{Zr_6O_4(OH)_4(RCO_2)_{12}\}$. Атомы Zr(IV) расположены в вершинах октаэдра, на гранях которого расположены мостиковые μ_3 -O или μ_3 -OH группы. Координационное число Zr(IV) дополняется до 8 атомами O мостиковых карбоксильных групп бифенил-4,4'-дикарбоксилат-аниона, причём каждый дикарбоксилат-анион связывает друг с другом два циркониевых строительных блока (Рис. 53). Циркониевые строительные блоки располагаются в узлах гранецентрированной кубической решетки, в результате чего образуются октаэдрические и тетраэдрические полости (Рис. 54).

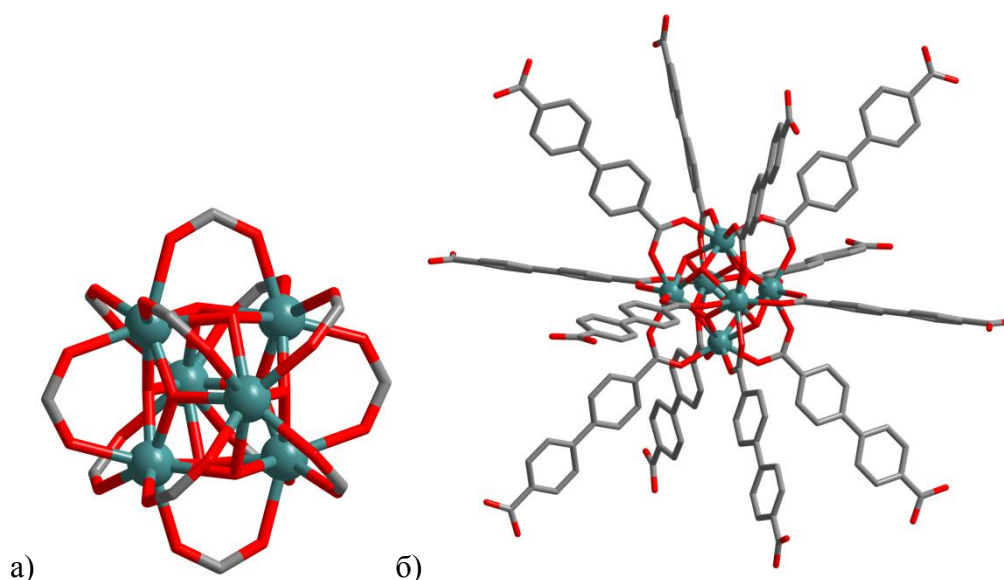


Рис. 53. а) Координационное окружение катионов Zr(IV) в структурах МОКП семейства UiO. б) Фрагмент кристаллической упаковки UiO-67. Атомы Н и вторая ориентация разупорядочённых фенильных фрагментов бифенил-4,4'-дикарбоксилат-аниона не показаны .

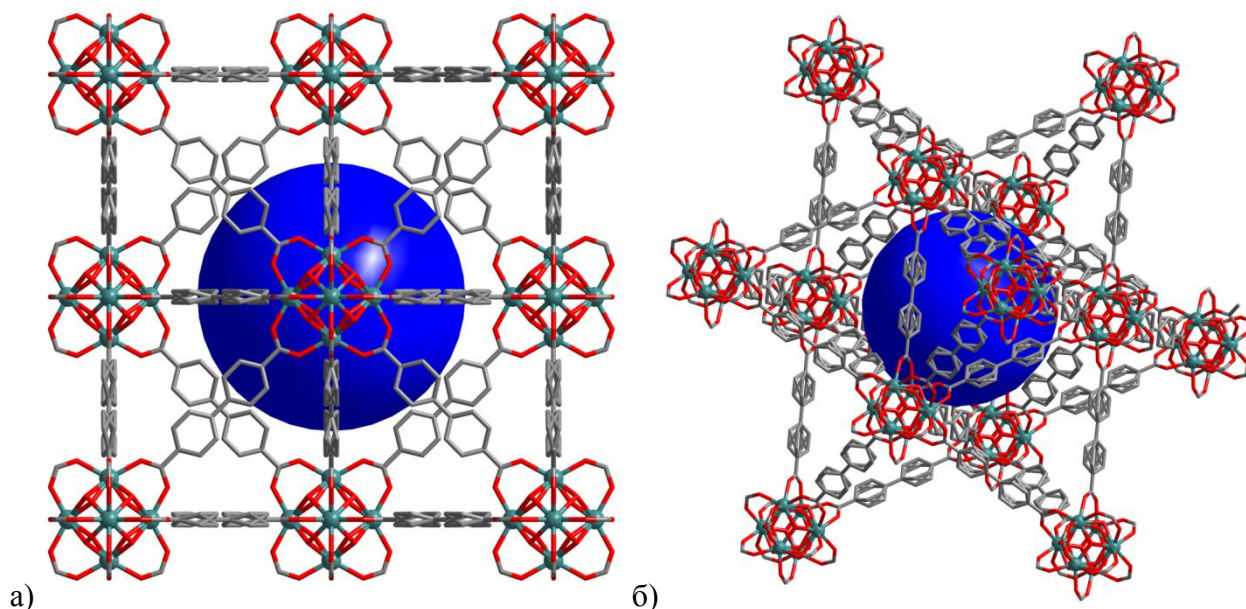


Рис. 54. Фрагмент кристаллической упаковки UiO-67. Синий шар вписан в октаэдрическую полость.

3.7.1 Синтез UiO-67-F8 и UiO-67

Для того чтобы найти условия синтеза нами проводились серии экспериментов, в которых варьировались источники Zr(IV) ($ZrCl_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), растворители (*N,N*-диметилформамид, вода, спирты, их смеси), количества неорганических кислот (HCl , HNO_3) и температура синтеза ($60-100^\circ C$). Продукты реакций анализировались методом рентгенофазового анализа. Данные эксперименты показали, что UiO-67-F8 образуется в реакции $ZrCl_4$ с H_2O /FBPDC в смеси растворителей *iPrOH*/DMF/ $HNO_{3\text{конц}}$ при $70^\circ C$. В остальных случаях выделенные осадки представляли собой рентгеноаморфные вещества. Существуют оптимальные концентрации DMF и HNO_3 в реакционной смеси, при отклонении от

которых образуются рентгеноаморфные осадки (Рис. П43 и П44). Если реакцию проводить в смеси DMF/HNO₃конц. в отсутствие изопропанола в интервале температур 70–90°C, образование каких-либо нерастворимых продуктов вовсе не наблюдалось. Изоструктурность UiO-67-F8 и UiO-67 подтверждается рентгенофазовым анализом (Рис. 55) [130]. В процессе работы по установлению условий синтеза перфторированного МОКП, группой проф. Лина (Wenbin Lin) был опубликован альтернативный метод синтеза такого соединения, заключающийся в нагревании ZrOCl₂·8H₂O с H₂oFBPDC в смеси тетрагидрофуран/HCl_{конц.} при 80°C [5]. За 10 лет, прошедших с опубликования первой работы о МОКП семейства UiO, были предложены различные методики синтеза, отличающиеся условиями синтеза, используемыми реагентами и наличием дефектов в кристаллической структуре продукта [63–67]. Для корректного сравнения адсорбционных свойств перфторированного и нефторированного координационного полимера, была выбрана методика синтеза, максимально похожая на методику синтеза перфторированного МОКП: взаимодействие ZrCl₄ с H₂BPDC в смеси DMF/HCl_{конц.} при 80°C [65].

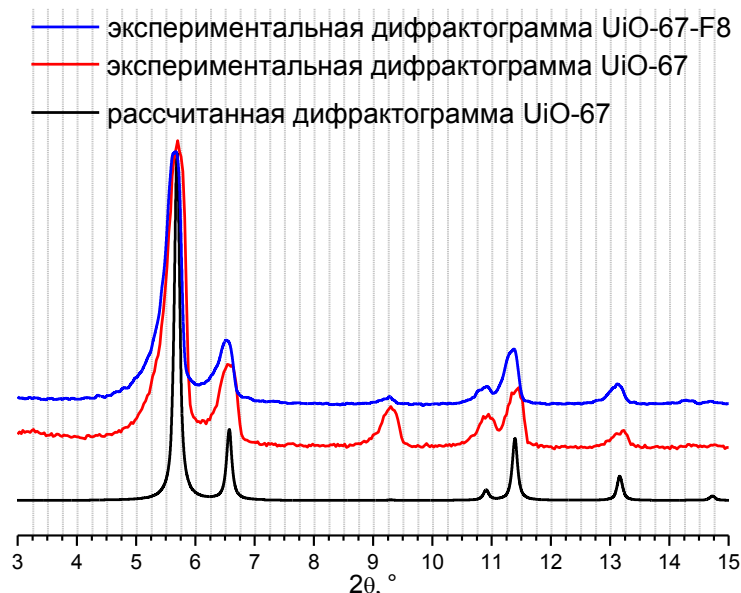


Рис. 55. Сравнение данных рентгенофазового анализа: синяя кривая – экспериментальная дифрактограмма UiO-67-F8; красная кривая – экспериментальная дифрактограмма UiO-67; чёрная кривая – дифрактограмма, рассчитанная по монокристалльным данным для UiO-67 (CCDC ref. code WIZMAV01).

3.7.2 Термическая стабильность и текстурные характеристики UiO-67-F8 и UiO-67

Согласно литературным данным [5], UiO-67-F8 устойчив на воздухе до 310°C. Примерно при такой же температуре происходит разложение данного МОКП в токе гелия (Рис. П42). При дальнейшем нагревании наблюдается уменьшение массы, связанное с потерей органического лиганда. Конечным продуктом разложения при 800°C является ZrO₂. Результаты термогравиметрического анализа UiO-67 и в инертной атмосфере, и в токе O₂/Ar (Рис. П48, П49) согласуются с опубликованными ранее данными [62, 131, 132]. Разложение немодифицированного UiO-67 происходит в интервале 500–600°C. Значительное понижение

температуры разложения связано с отрицательным индуктивным эффектом атомов фтора, приводящим к ослаблению С–С связи между фенильным фрагментом и карбоксильной группы бифенил-4,4'-дикарбоксилата. Именно разрывом этой связи, а не связи Zr–O сопровождается термическое разложение циркониевых МОКП [62, 133]. Ослабление этой связи в случае перфторированных ароматических карбоновых кислот находит своё экспериментальное подтверждение и в том, что при высокой температуре наблюдается их декарбоксилирование как в растворе, так и в твёрдой фазе (см. Литературный обзор). На основании данных термогравиметрического и элементного CHNF анализов были предложены следующие химические формулы: $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(oFBPDC)_5(OH)_2(DMF)] \cdot 2H_2O$ для UiO-67-F8 и $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BPDC)_5(OH)_2]$ для UiO-67, высушенного в вакууме.

Текстурные характеристики перфторированного и нефторированного МОКП исследовались методом адсорбции N_2 при 77К. Перед измерением оба МОКП тщательно промывались изопропанолом или тетрагидрофураном, а затем высушивались в вакууме при 150°C. Немодифицированный UiO-67 адсорбирует 834 см³/г, а удельная площадь поверхности $S(BET)$ составляет 2476 м²/г, что согласуется с литературными данными [65]. UiO-67-F8 адсорбирует 428 см³/г, а удельная площадь поверхности оказывается равной 1629 м²/г (Рис. 56, Табл. 4) [134]. Такое понижение площади поверхности и адсорбционной ёмкости по сравнению с нефторированным UiO-67 связано с большей плотностью перфторированного МОКП и меньшим объёмом пор за счёт большего размера атомов фтора и большего угла разворота фенильных колец в дикарбоксилатном лиганде. Тем не менее, полученное нами значение удельной площади поверхности UiO-67-F8 превосходит опубликованную ранее величину 1128 м²/г [5] и является максимально достигнутым значением для пористых МОКП, образованных анионами перфторированных дикарбоновых кислот.

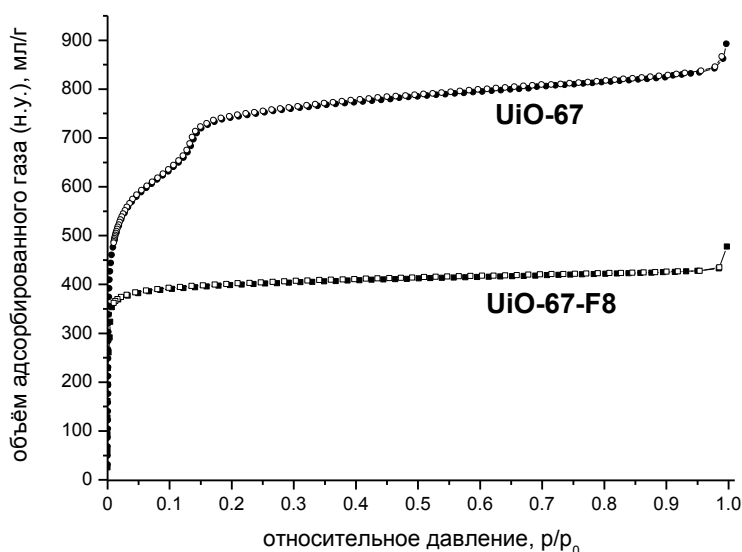


Рис. 56. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 при 77 К UiO-67 и UiO-67-F8.

3.7.3. Стабильность UiO-67-F8 в различных средах

Циркониевый координационный полимер UiO-66, образованный анионами терефталевой кислоты, проявляет высокую химическую стабильность, а кристаллическая структура не претерпевает изменений при обработке органическими растворителями, водой и 0,1М HCl [62, 131]. Несмотря на то, что UiO-67 образован точно таким же неорганическим строительным блоком, при переходе к более длинному дикарбоксилатному лиганду происходит уменьшение стабильности. В ранних работах сообщалось, что потеря кристалличности и характеристик пористой структуры происходит даже при обработке водой [131]. Впоследствии такое поведение UiO-67 объяснили тем, что при удалении гостевых молекул воды из пор МОКП происходит необратимое «схлопывание» пористой структуры за счёт высокого поверхностного натяжения воды [135]. Для исключения этого эффекта в экспериментах по определению стабильности UiO-67-F8 после обработки органическими растворителями или водой пробы дополнительно промывались изопропанолом и только после этого высушивались на воздухе. В первую очередь была проверена устойчивость в таких сильно координирующих растворителях, как DMF, DMA, NMP (*N*-метилпирролидон) и DMSO. Фторированный МОКП устойчив к действию этих растворителей при комнатной температуре, однако при 80°C происходит его разложение (Рис. П45). UiO-67-F8 сохраняет свою кристаллическую структуру и пористость при выдерживании в водных растворах кислот и щелочей в диапазоне рН от 1 до 12 при комнатной температуре, а также при обработке горячей и кипящей водой. Это подтверждается и данными рентгенофазового анализа (Рис. П46), и результатами измерения изотерм адсорбции N₂ при 77К обработанных образцов UiO-67-F8 (Табл. 4). Таким образом, гидролитическая стабильность UiO-67-F8 оказывается сопоставимой с немодифицированным МОКП [136].

Т а б л и ц а 4

Характеристики пористой структуры UiO-67, UiO-67-F8 и UiO-67-F8, подвергшихся обработке водными растворами в различных условиях

Образец	$S(BET)$, м ² /г	V_p , мл/г	V_{ads} , мл/г
UiO-67	2476	1,290	834
UiO-67-F8	1629	0,661	428
NaOH, рН 12, комнатная температура	1732	0,734	475
H ₂ SO ₄ , рН 1, комнатная температура	1553	0,746	482
H ₂ O, 80°C	1679	0,692	448
H ₂ O, кипячение	1614	0,692	447

3.7.4. Адсорбция паров воды UiO-67-F8 и UiO-67

Адсорбционные свойства UiO-67 и UiO-67-F8 по отношению к парам воды исследовались при 298К (Рис. 57). Профиль изотермы адсорбции паров воды и адсорбционная ёмкость UiO-67 согласуются с литературными данными [131, 137]. На обеих изотермах при относительной влажности менее 50% наблюдается практически линейные участки, что говорит о слабом взаимодействии между молекулами воды и гидрофобными поверхностями МОКП. В интервале относительной влажности 50–60% происходит заполнение пор МОКП молекулами воды. То, что такое заполнение пор модифицированного и немодифицированного МОКП происходит при достаточно высокой и одинаковой относительной влажности, свидетельствует об одинаковой гидрофобности обоих МОКП. Важно отметить, что при удалении гостевых молекул воды в вакууме у UiO-67-F8 наблюдаются те же эффекты, что и у немодифицированного МОКП: порошкограмма образца после измерения адсорбции паров воды соответствует рентгеноаморфному веществу, а удельная площадь поверхности падает до значения несколько десятков квадратных метров на грамм.

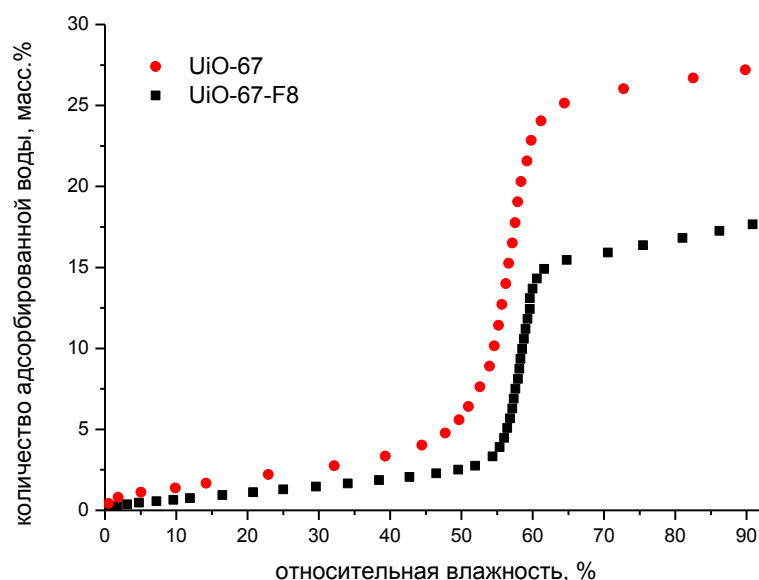


Рис. 57. Изотермы адсорбции паров воды при 298 К UiO-67 и UiO-67-F8.

3.7.5. Адсорбция газов UiO-67-F8 и UiO-67

Для исследования влияния атомов фтора нами рассматривались адсорбционные свойства перфторированного и нефторированного UiO-67 по отношению к газам, которые чаще всего исследуются с точки зрения адсорбции пористыми МОКП: CO₂, N₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ и C₂H₆. Адсорбционные ёмкости при 273 и 298К приведены в Табл. 5. Изотермы адсорбции при 273К до 1 атм показаны на Рис. 58. Как и в случае адсорбции N₂ при 77К, гравиметрические адсорбционные ёмкости перфторированного МОКП в 1,3–1,9 раза меньше, чем таковые для нефторированного МОКП. Адсорбционные ёмкости обоих образцов изменяются в ряду: C₂H₆ > C₂H₄ ≈ C₂H₂ > CO₂ >> CH₄ > N₂. Если адсорбционные ёмкости всех газов выразить в

ммоль/ммоль Zr_6 , то они оказываются меньше в случае UiO-67-F8 для всех исследуемых газов, кроме CO_2 , для которого наблюдается повышение адсорбционной ёмкости на 10% при переходе к функционализированному МОКП.

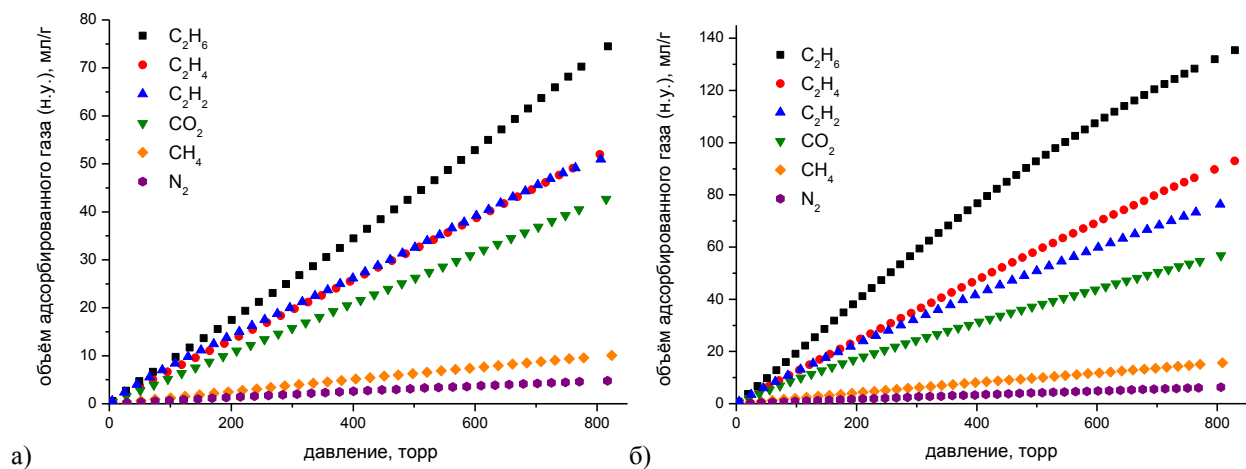


Рис. 58. Изотермы адсорбции UiO-67-F8 (а) и UiO-67 (б) при 273 К.

Т а б л и ц а 5

Адсорбционные ёмкости UiO-67-F8 и UiO-67

Газ	Образец	273К			298К		
		мл/г (н.у.)	масс. %	моль/моль	мл/г (н.у.)	масс. %	моль/моль
C_2H_6	UiO-67-F8	72,3	9,7	8,74	33,6	4,5	4,06
	UiO-67	126,4	17,0	10,79	70,7	9,5	6,04
C_2H_4	UiO-67-F8	51,9	6,5	6,28	28,1	3,5	3,38
	UiO-67	84,8	10,6	7,25	45,8	5,7	3,90
C_2H_2	UiO-67-F8	49,1	5,7	5,93	28,9	3,4	3,49
	UiO-67	76,3	8,9	6,53	46,2	5,4	3,94
CO_2	UiO-67-F8	41,6	8,2	5,04	25,1	4,9	3,03
	UiO-67	53,6	10,5	4,57	31,3	6,1	2,68
CH_4	UiO-67-F8	9,8	0,7	1,19	6,1	0,4	0,73
	UiO-67	14,7	1,1	1,26	10,4	0,7	0,88
N_2	UiO-67-F8	4,7	0,6	0,57	3,2	0,4	0,38
	UiO-67	6,0	0,8	0,52	4,0	0,5	0,34

Изостерические теплоты адсорбции были оценены с помощью вириального уравнения. Теплоты адсорбции при нулевой степени заполнения приведены в Табл. 6. Все значения оказываются достаточно низкими, что свидетельствует об отсутствии сильных центров связывания молекул газа-адсорбата и о физическом характере адсорбции. Наибольшие различия в теплотах адсорбции наблюдаются для CO_2 и CH_4 . В случае CO_2 теплота адсорбции на фто-

рированном МОКП оказывается на 3–4 кДж/моль меньше, в то время как для CH₄ наблюдается увеличение теплоты приблизительно на такую же величину.

Т а б л и ц а 6

Теплоты адсорбции UiO-67 и UiO-67-F8 при нулевой степени заполнения

Газ	$Q_{st}(0)$, кДж/моль		Т _{кип.} , К
	UiO-67	UiO-67-F8	
C ₂ H ₆	19,8	20,1	184,1
C ₂ H ₄	18,2	17,5	169,4
C ₂ H ₂	17,1	17,6	189,6
CO ₂	18,7	15,2	195(субл.)
CH ₄	9,3	13,0	111,7
N ₂	10,8	9,5	77,35

Данные однокомпонентных изотерм адсорбции при 273К и 298К были использованы для оценок факторов селективности тремя различными способами: 1) как отношение адсорбционных емкостей V_1/V_2 ; 2) как отношение констант Генри K_{H1}/K_{H2} начальных участков изотерм адсорбции; 3) по теории идеального адсорбционного раствора (ideal adsorbed solution theory, IAST) [125]. Результаты расчетов приведены в Табл. 7. Все три использованных метода дают приблизительно одни и те же значения. Так, нефторированный UiO-67 не проявляет селективность в адсорбции C₂-углеводородов, т.е. алкан/алкен, алкан/алкин и алкен/алкин. Наблюдается умеренная селективность для адсорбции C₂-углеводорода по отношению к CH₄, о которой можно судить по значениям факторов селективности в диапазоне 4,2–10,2. Аналогично этому, селективности адсорбции в смесях CO₂/CH₄ и CO₂/N₂ составляют 3,0–4,8 и 7,4–11,6 соответственно. Ацетилен и углекислый газ, обладающие достаточно близкими размерами и формой молекул (3,32×3,34×5,7 Å для C₂H₂ и 3,18×3,33×5,36 Å для CO₂) [138] и термодинамическими параметрами [139], не могут эффективно разделяться за счет сорбции на поверхности UiO-67, так как факторы селективности составляют всего лишь 1,3–1,5. Что касается UiO-67, то он проявляет схожую селективность в бинарных газовых смесях C₂H₆/C₂H₄, C₂H₂/C₂H₄ или несколько меньшую в смесях C₂H₆/C₂H₂, C₂H₆/CH₄ и CO₂/N₂. При переходе к фторированному МОКП происходит незначительное повышение факторов селективности в случае бинарных газовых смесей для C₂H₂/CH₄ (с 6,4 до 6,9 при 273К, с 4,3 до 5,8 при 298К), C₂H₄/CH₄ (с 4,1 до 4,5 при 298К), CO₂/CH₄ (с 3,0 до 4,0 при 298К) [134, 140]. Отсутствие какого-либо ярко выраженного увеличения селективности адсорбции при переходе к фторированному МОКП, возможно, объясняется тем, что в случае обоих координационных

полимеров сильные центры связывания располагаются вблизи цирконий-кислородного кластера, а не вблизи дикарбоксилатного лиганда [141–143].

Т а б л и ц а 7

Факторы селективности разделения бинарных газовых смесей, рассчитанные различными способами

Газовая смесь	UiO-67		UiO-67-F8	
	273К	298К	273К	298К
$S = V_1/V_2$				
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	1,5	1,5	1,4	1,2
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₂	1,7	1,5	1,5	1,2
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	0,9	1,0	0,9	1,0
C ₂ H ₆ /CH ₄	8,6	6,8	7,4	5,5
C ₂ H ₄ /CH ₄	5,8	4,4	5,3	4,1
C ₂ H ₂ /CH ₄	5,2	4,4	5,0	4,7
C ₂ H ₂ /CO ₂	1,4	1,5	1,2	1,2
CO ₂ /CH ₄	3,6	3,0	4,2	4,1
CO ₂ /N ₂	8,9	7,8	8,9	7,8
$S = K_{H1}/K_{H2}$				
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	1,5	1,4	1,3	1,2
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₂	1,5	1,3	1,0	0,9
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	1,0	1,1	1,3	1,3
C ₂ H ₆ /CH ₄	8,9	6,0	7,2	5,6
C ₂ H ₄ /CH ₄	5,9	4,2	5,5	4,7
C ₂ H ₂ /CH ₄	6,0	4,5	7,2	6,1
C ₂ H ₂ /CO ₂	1,3	1,4	1,7	1,6
CO ₂ /CH ₄	4,5	3,2	4,2	3,9
CO ₂ /N ₂	11,6	8,6	8,6	6,9
IAST, 1 бар, состав 1:1				
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	1,8	1,5	1,5	1,2
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₂	1,7	1,4	1,1	1,1
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	1,1	1,1	1,4	1,3
C ₂ H ₆ /CH ₄	10,2	5,9	7,3	5,4
C ₂ H ₄ /CH ₄	5,9	4,1	5,0	4,5
C ₂ H ₂ /CH ₄	6,4	4,3	6,9	5,8
C ₂ H ₂ /CO ₂	1,4	1,5	1,8	1,5
CO ₂ /CH ₄	4,8	3,0	4,0	4,0
CO ₂ /N ₂	11,2	7,4	7,5	5,9

Заключение

Наличие множества атомов фтора в составе органического лиганда влечет за собой существенные различия в химических свойствах по сравнению с нефторированными аналогами. Так, структурное разнообразие комплексов скандия с анионами перфторированной терефталевой кислоты и лёгкость их взаимного превращения обусловлены слабой донорной способностью лиганда, различными способами координации карбоксилатной группы, а также возникновением дополнительных супрамолекулярных взаимодействий. В результате этого, скандиевые МОКП не отличаются такой высокой стабильностью при обработке водными растворами, как их нефторированные аналоги. Единственным комплексом в системе $\text{Sc(III)} + \text{tFBDC}^{2-}$, структура которого изоретикулярна МОКП на основе нефторированного лиганда, является МОКП **7** со структурой типа MIL-53. В отличие от нефторированного соединения, этот координационный полимер является перманентно пористым, что продемонстрировано на примере адсорбции N_2 при 77К. Это открывает перспективы дальнейшего исследования адсорбционных свойств МОКП **7** по отношению к другим газам и парам летучих жидкостей, а также эффектов «дыхания», показанных ранее для МОКП с такой топологией.

Нам удалось существенно расширить сведения о координационных возможностях аниона перфторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты и условиях синтеза МОКП на их основе. В ходе исследования системы $\text{Zn(II)} + \text{oFBPDC}^{2-}$ был получен ряд новых координационных соединений неполимерного, полимерного цепочечного, слоистого и каркасного строения. Условия их синтеза подтверждают, что синтез МОКП с фторированными лигандами принципиально отличается от синтеза их нефторированных аналогов и требует более низких температур, других источников катиона металла и других растворителей. Каркасы с такой же структурой, как у уже известных комплексов Zn(II) с BPDC^{2-} , как правило, не образуются, а структуры соединений со схожим химическим составом отличаются кратностью взаимопрорастания. Среди полученных нами МОКП есть те, которые проявляют перманентную пористость. Наиболее интересными МОКП является $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)(\text{oFBPDC})]$, в структуре которого присутствуют шестиугольные каналы с размером $\sim 18\text{\AA}$, и $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$. Последний МОКП проявляет умеренную селективность в адсорбции CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 и бензол/циклогексан, а также устойчив к продолжительному воздействию паров воды.

В рамках исследования образования МОКП на основе циркония(IV) и oFBPDC^{2-} , был предложен альтернативный способ синтеза и методика активации UiO-67-F8, который изоструктурен немодифицированному МОКП. UiO-67-F8 и UiO-67 – один из немногих примеров пар изоструктурных МОКП, которые образованы нефторированным и перфторированным мостиковым органическим лигандом. Удельная площадь поверхности и объём пор

UiO-67-F8 существенно превосходят характеристики, опубликованные в литературе ранее для подобного соединения, и оказываются сопоставимы с таковыми для исходного UiO-67. Модифицированный МОКП демонстрирует высокую гидролитическую стабильность и сохраняет свою кристаллическую структуру и высокую пористость при обработке водными растворами в диапазоне рН 1–12, горячей и кипящей водой. Измерения адсорбционных свойств по отношению к наиболее типичным газам при 273 и 298К и давлении до 1 атм показало, что введение множества атомов фтора в структуру МОКП не сказывается существенным образом на селективности адсорбции. Тем не менее, мы ожидаем, что более значительные различия в адсорбционных свойствах UiO-67-F8 и UiO-67 проявятся при переходе к более высоким давлениям, а также другим пробным веществам-адсорбтивам.

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

Основные результаты и выводы

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

2. Показано, что образование МОКП на основе анионов перфторированных ароматических карбоновых кислот происходит при относительно низкой температуре (20 – 80°C) в среде спиртов, ацетона, THF, ацетонитрила. Добавление бензола в реакцию смесь может приводить к образованию МОКП с другим составом и кристаллической структурой за счёт того, что он выступает в качестве темплата. Введение небольших количеств воды, этиленгликоля, DMF существенным образом влияет на образование координационного полимера, степень его кристалличности или приводит к другому продукту.

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

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

5. Получен ряд перманентно пористых МОКП. В отличие от непористого Sc-MIL-53, его перфторированный аналог $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{tFBDC})]$ является микропористым адсорбентом с $S(\text{BET}) = 476 \text{ м}^2/\text{г}$. Микропористый МОКП $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2]$ с $S(\text{BET}) = 441 \text{ м}^2/\text{г}$ проявляет умеренную селективную адсорбцию по отношению к бинарным газовым смесям CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , бензол/циклогексан, а также устойчив к действию паров воды.

6. Разработан альтернативный способ синтеза и методика активации UiO-67-F8 с $S(\text{BET}) = 1629 \text{ м}^2/\text{г}$, характеристики пористости которого превосходят опубликованные ранее значения. На примере изоструктурных циркониевых МОКП UiO-67 и UiO-67-F8 продемонстрировано, что введение атомов фтора в состав лиганда незначительно изменяет селективность адсорбции по отношению к N_2 , CO_2 , CH_4 и C2-углеводородам при сохранении такой же высокой гидролитической стабильности, гидрофобности и сопоставимой пористости.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю чл.-к. РАН, профессору В.П. Федину за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Хочется выразить благодарность группе д.х.н. В.Е. Платонова, осуществляющей синтез перфторированных ароматических карбоновых кислот, без которых эта работа не состоялась бы. Автор выражает благодарность специалистам, проводившим рентгеноструктурное исследование и установление кристаллических структур новых соединений: к.х.н. Д.Г. Самсоненко, д.х.н. В.Н. Хрусталеву, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичусу, В.А. Лазаренко, П.В. Дороватовскому. Исследование образцов новых координационных соединений проводилось в кооперации со специалистами, за что хочется поблагодарить Н.П. Короткевич и к.х.н. И.В. Королькова (съёмка порошковых дифрактограмм), Н.И. Алферову (запись ИК-спектров), к.х.н. П.Е. Плюснина (проведение термогравиметрического анализа), к.х.н. А.П. Зубареву и Н.Н. Комардину (проведение элементного CHN анализа) и Лабораторию микроанализа НИОХ СО РАН (проведение элементного CHNF анализа фторсодержащих образцов). Отдельно хочется поблагодарить к.х.н. К.А. Коваленко за помощь в исследовании адсорбционных свойств пористых координационных полимеров и анализе полученных данных. В заключение автор выражает признательность и благодарность всему коллективу лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН за помощь в повседневной работе.

Список литературы

1. Silva, P., Vilela, S. M. F., Tome, J. P. C., Almeida Paz, F. A. Multifunctional metal-organic frameworks: from academia to industrial applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – N. 19. – P. 6774-6803.
2. Chen, B., Yang, Y., Zapata, F., Qian, G., Luo, Y., Zhang, J., Lobkovsky, E. B. Enhanced near-infrared-luminescence in an erbium tetrafluoroterephthalate framework // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – N. 22. – P. 8882-8886.
3. Zhang, D.-S., Chang, Z., Li, Y.-F., Jiang, Z.-Y., Xuan, Z.-H., Zhang, Y.-H., Li, J.-R., Chen, Q., Hu, T.-L., Bu, X.-H. Fluorous metal-organic frameworks with enhanced stability and high H₂/CO₂ storage capacities // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 3312.
4. Chen, T.-H., Popov, I., Zenasni, O., Daugulis, O., Miljanić, O. Š. Superhydrophobic perfluorinated metal-organic frameworks // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 61. – P. 6846-6848.
5. Ji, P., Drake, T., Murakami, A., Oliveres, P., Skone, J. H., Lin, W. Tuning Lewis acidity of metal-organic frameworks via perfluorination of bridging ligands: spectroscopic, theoretical, and catalytic studies // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – N. 33. – P. 10553-10561.
6. Pachfule, P., Banerjee, R. Metal-organic frameworks: fluorinated frameworks // *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry.* – 2014. – P. 1-14.
7. Noro, S., Nakamura, T. Fluorine-functionalized metal-organic frameworks and porous coordination polymers // *Npg Asia Mater.* – 2017. – V. 9. – P. e433.
8. Dunitz, J. D. Organic fluorine: odd man out // *ChemBioChem.* – 2004. – V. 5. – N. 5. – P. 614-621.
9. Smart, B. E. Fluorine substituent effects (on bioactivity) // *J. Fluor. Chem.* – 2001. – V. 109. – N. 1. – P. 3-11.
10. Hulvey, Z., Ayala, E., Furman, J. D., Forster, P. M., Cheetham, A. K. Structural diversity in coordination polymers composed of divalent transition metals, 2,2'-bipyridine, and perfluorinated dicarboxylates // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9. – N. 11. – P. 4759-4765.
11. Orthaber, A., Seidel, C., Belaj, F., Albering, J. H., Pietschnig, R., Ruschewitz, U. Optimized synthesis of tetrafluoroterephthalic acid: A versatile linking ligand for the construction of new coordination polymers and metal-organic frameworks // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 20. – P. 9350-9357.
12. Якобсон, Г. Г., Одинокоев, В. Н., Ворожцов-мл., Н. Н. XVII. Тетрафторфталевак кислота // *Журн. общ. химии.* – 1966. – Т. 36. – С. 139-142.
13. Jiang, D., Burrows, A. D., Edler, K. J. Size-controlled synthesis of MIL-101(Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO₂ over N₂ // *CrystEngComm.* – 2011. – V. 13. – N. 23. – P. 6916-6919.

14. Huang, Y. H., Lo, W. S., Kuo, Y. W., Chen, W. J., Lin, C. H., Shieh, F. K. Green and rapid synthesis of zirconium metal-organic frameworks: Via mechanochemistry: UiO-66 analog nanocrystals obtained in one hundred seconds // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 5818-5821.
15. Zhang, S.-Y., Shi, W., Ma, J.-G., Zhang, Y.-Q., Zhang, Z.-J., Cheng, P. Hydrothermal synthesis of an ortho-metallated Co(III) complex anchored by a carboxylate group with a selective oxidation catalytic property // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 12. – P. 4313-4318.
16. Li, J.-J., Fan, T.-T., Qu, X.-L., Han, H.-L., Li, X. Temperature-induced 1D lanthanide polymeric frameworks based on Ln_n ($n = 2, 2, 4, 6$) cores: synthesis, crystal structures and luminescence properties // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 7. – P. 2924-2935.
17. Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., Férey, G. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 13519-13526.
18. Férey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surblé, S., Dutour, J., Margiolaki, I. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction // *Angew. Chemie.* – 2004. – V. 116. – P. 6456-6461.
19. Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // *Science.* – 2005. – V. 309. – N. 5743. – P. 2040-2042.
20. Krautwurst, J., Smets, D., Lamann, R., Ruschewitz, U. How does the fluorination of the linker affect the stability of trimesate-based coordination polymers and metal-organic frameworks? // *Inorg. Chem.* – 2019. – V. 58. – N. 13. – P. 8622-8632.
21. Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Chen, Q., Wang, L.-Q., Xu, J., He, M.-Y., Du, M., Yang, X.-P., Jones, R. A. An efficient strategy to achieve hydrophilic polymeric silver(I) materials with exceptional antibacterial activity // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 13. – P. 1270-1272.
22. Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Huang, K.-L., Luo, H.-K., He, M.-Y., Du, M., Chen, Q. Alkali-metal-regulated construction of superhydrophilic Zn^{II} and Cd^{II} coordination polymers with perhalogenated terephthalate ligands // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – N. 45. – P. 9613-9622.
23. Chen, S.-C., Tian, F., Huang, K.-L., Li, C.-P., Zhong, J., He, M.-Y., Zhang, Z.-H., Wang, H.-N., Du, M., Chen, Q. Solvent-mediated assembly of chiral/achiral hydrophilic Ca(II)-tetrafluoroterephthalate coordination frameworks: 3D chiral water aggregation, structural transformation and selective CO_2 adsorption // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – N. 33. – P. 7673-7680.
24. Defuria, M. D., Zeller, M., Genna, D. T. Removal of pharmaceuticals from water via π - π stacking interactions in perfluorinated metal-organic frameworks // *Cryst. Growth Des.* – 2016. –

V. 16. – N. 6. – P. 3530-3534.

25. Volkringer, C., Meddouri, M., Loiseau, T., Guillou, N., Marrot, J., Férey, G., Haouas, M., Taulelle, F., Audebrand, N., Latroche, M. The Kagomé topology of the gallium and indium metal-organic framework types with a MIL-68 structure: synthesis, XRD, solid-state NMR characterizations, and hydrogen adsorption // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47. – N. 24. – P. 11892-11901.

26. Wei, W., Wang, X., Zhang, K., Tian, C.-B., Du, S.-W. Tuning the topology from *fcu* to *pcu*: synthesis and magnetocaloric effect of metal-organic frameworks based on a hexanuclear Gd(III)-hydroxy cluster // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – V. 19. – N. 1. – P. 55-59.

27. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441-451.

28. Hulvey, Z., Furman, J. D., Turner, S. A., Tang, M., Cheetham, A. K. Dimensionality trends in metal-organic frameworks containing perfluorinated or nonfluorinated benzenedicarboxylates // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – N. 5. – P. 2041-2043.

29. Chun, H., Dybtsev, D. N., Kim, H., Kim, K. Synthesis, X-ray crystal structures, and gas sorption properties of pillared square grid nets based on paddle-wheel motifs: implications for hydrogen storage in porous materials // *Chem. – A Eur. J.* – 2005. – V. 11. – N. 12. – P. 3521-3529.

30. Hulvey, Z., Ayala, E., Cheetham, A. K. Structural trends in coordination polymers containing perfluorinated dicarboxylates and 4,4'-bipyridine // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2009. – V. 635. – N. 12. – P. 1753-1757.

31. Zhang, Z.-H., Yang, X.-S., Guo, W., Chen, S.-C., He, M.-Y., Chen, Q. Positional isomeric effect on Cu^{II} and Cd^{II} complexes based on perfluorinated dicarboxylate ligands and bipyridyl co-tectons // *Polyhedron.* – 2016. – V. 117. – P. 695-702.

32. Feng, X., Sun, Y.-L., Li, R.-F., Zhang, T., Guo, N., Wang, L.-Y. Two novel europium coordination polymers based on fluorine substituted and similar carboxylate ligands: Syntheses, structures and luminescence // *Inorg. Chem. Commun.* – 2016. – V. 73. – P. 190-195.

33. Wang, Z., Kravtsov, V. C., Walsh, R. B., Zaworotko, M. J. Guest-dependent cavities in two-dimensional metal-organic frameworks sustained by tetrafluoro-1,3-benzenedicarboxylate // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – V. 7. – N. 6. – P. 1154-1162.

34. Ma, J., Yang, Z., Zhou, T., Guo, Q., Yang, J., Yang, T., Yang, Q. Construction of structurally diverse luminescent lead(II) fluorinated coordination polymers based on auxiliary ligands // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 18. – P. 15413-15419.

35. Hulvey, Z., Falcao, E. H. L., Eckert, J., Cheetham, A. K. Enhanced H₂ adsorption enthalpy in the low-surface area, partially fluorinated coordination polymer Zn₅(triazole)₆(tetrafluoroterephthalate)₂(H₂O)₂·4H₂O // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – N. 25. – P. 4307-4309.

36. Forrest, K. A., Pham, T., Georgiev, P. A., Pinzan, F., Cioce, C. R., Unruh, T., Eckert, J., Space, B. Investigating H₂ sorption in a fluorinated metal–organic framework with small pores through molecular simulation and inelastic neutron scattering // *Langmuir*. – 2015. – V. 31. – N. 26. – P. 7328-7336.

37. Dybtsev, D. N., Chun, H., Kim, K. Rigid and flexible: a highly porous metal–organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – N. 38. – P. 5033-5036.

38. Kitaura, R., Iwahori, F., Matsuda, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Takata, M., Kobayashi, T. C. Rational design and crystal structure determination of a 3-D metal–organic jungle-gym-like open framework // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43. – N. 21. – P. 6522-6524.

39. Matsuda, R., Kosaka, W., Kitaura, R., Kubota, Y., Takata, M., Kitagawa, S. Microporous structures having phenylene fin: Significance of substituent groups for rotational linkers in coordination polymers // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 189. – P. 83-90.

40. Yoon, J. H., Choi, S. B., Oh, Y. J., Seo, M. J., Jhon, Y. H., Lee, T.-B., Kim, D., Choi, S. H., Kim, J. A porous mixed-valent iron MOF exhibiting the acs net: Synthesis, characterization and sorption behavior of Fe₃O(F₄BDC)₃(H₂O)₃·(DMF)_{3.5} // *Catal. Today*. – 2007. – V. 120. – N. 3. – P. 324–329.

41. Sudik, A. C., Côté, A. P., Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks based on trigonal prismatic building blocks and the new “acs” topology // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – N. 9. – P. 2998-3000.

42. Díaz-Ramírez, M. L., Sánchez-González, E., Álvarez, J. R., González-Martínez, G. A., Horike, S., Kadota, K., Sumida, K., González-Zamora, E., Springuel-Huet, M.-A., Gutiérrez-Alejandre, A., Jancik, V., Furukawa, S., Kitagawa, S., Ibarra, I. A., Lima, E. Partially fluorinated MIL-101(Cr): from a miniscule structure modification to a huge chemical environment transformation inspected by ¹²⁹Xe NMR // *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – V. 7. – N. 25. – P. 15101-15112.

43. Dolfus, B., Ruschewitz, U. [Li₂(tF-BDC)(DMF)₂]: A new alkali metal salt of tetra-fluoroterephthalic acid (H₂tF-BDC) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. – 2014. – V. 640. – N. 7. – P. 1235-1238.

44. Sobieray, M., Gode, J., Seidel, C., Poß, M., Feldmann, C., Ruschewitz, U. Bright luminescence in lanthanide coordination polymers with tetrafluoroterephthalate as a bridging ligand // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – N. 13. – P. 6249-6259.

45. Stastny, C., Dolfus, B., Brombach, C. T., Dresen, D., Disch, S., Glaum, R., Ruschewitz, U. New 2D and 3D coordination polymers by dehydration of ¹_∞[M^{II}(tF-BDC)(H₂O)₄] (M^{II} = Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and tF-BDC²⁻ = tetrafluoroterephthalate) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. –

2018. – V. 644. – N. 22. – P. 1423-1430.

46. Seidel, C., Ahlers, R., Ruschewitz, U. Coordination polymers with tetrafluoroterephthalate as bridging ligand // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 11. – P. 5053–5063.

47. Werker, M., Dolfus, B., Ruschewitz, U. Two anhydrous salts of tetrafluoroterephthalic acid (H_2tF -BDC): K_2tF -BDC and Rb_2tF -BDC // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2013. – V. 639. – N. 14. – P. 2487-2492.

48. Seidel, C., Ruschewitz, U. New coordination polymers of rare earth metals with tetrafluoroterephthalate as linker // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 2010. – V. 636. – N. 11. – P. 2054.

49. Seidel, C., Lorbeer, C., Cybińska, J., Mudring, A.-V., Ruschewitz, U. Lanthanide coordination polymers with tetrafluoroterephthalate as a bridging ligand: thermal and optical properties // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 8. – P. 4679-4688.

50. Blair, L. H., Colakel, A., Vrcelj, R. M., Sinclair, I., Coles, S. J. Metal-organic fireworks: MOFs as integrated structural scaffolds for pyrotechnic materials // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – N. 61. – P. 12185-12188.

51. Al-Terkawi, A.-A., Scholz, G., Emmerling, F., Kemnitz, E. Mechanochemical synthesis, characterization, and structure determination of new alkaline earth metal-tetrafluoroterephthalate frameworks: $Ca(pBDC-F4) \cdot 4H_2O$, $Sr(pBDC-F4) \cdot 4H_2O$, and $Ba(pBDC-F4)$ // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – V. 16. – N. 4. – P. 1923-1933.

52. Al-Terkawi, A.-A., Scholz, G., Emmerling, F., Kemnitz, E. Strontium-coordination polymers based on tetrafluorophthalic and phthalic acids: mechanochemical synthesis, ab initio structures determination, and spectroscopic characterization // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 37. – P. 12574-12587.

53. Al-Terkawi, A.-A., Scholz, G., Buzanich, A. G., Reinsch, S., Emmerling, F., Kemnitz, E. Ca- and Sr-tetrafluoroisophthalates: mechanochemical synthesis, characterization, and ab initio structure determination // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 18. – P. 6003-6012.

54. Al-Terkawi, A.-A., Scholz, G., Emmerling, F., Kemnitz, E. Barium coordination polymers based on fluorinated and fluorine-free benzene-dicarboxylates: Mechanochemical synthesis and spectroscopic characterization // *Solid State Sci.* – 2018. – V. 79. – P. 99-108.

55. Al-Terkawi, A.-A., Scholz, G., Emmerling, F., Kemnitz, E. Ca-tetrafluorophthalate and Sr-isophthalate: mechanochemical synthesis and characterization in comparison with other Ca- and Sr-coordination polymer. // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – P. 5743-5754.

56. Han, Y., Yan, P., Sun, J., An, G., Yao, X., Li, Y., Li, G. Luminescence and white-light emitting luminescent sensor of tetrafluoroterephthalate-lanthanide metal-organic frameworks //

Dalton Trans. – 2017. – V. 46. – P. 4642-4653.

57. MacNeill, C. M., Day, C. S., Marts, A., Lachgar, A., Nofle, R. E. Synthesis, crystal structure and properties of novel isostructural two-dimensional lanthanide-based coordination polymers with 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-benzenedicarboxylic acid // *Inorganica Chim. Acta.* – 2011. – V. 365. – N. 1. – P. 196-203.

58. Liu, X. Y., Pai, S. J., Han, S. S. ReaxFF molecular dynamics simulations of water stability of interpenetrated metal–organic frameworks // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – N. 13. – P. 7312–7318.

59. Yao, X., Wang, X., Han, Y., Yan, P., Li, Y., Li, G. Structure, color-tunable luminescence, and UV-vis/NIR benzaldehyde detection of lanthanide coordination polymers based on two fluorinated ligands // *CrystEngComm.* – 2018. – V. 20. – N. 24. – P. 3335-3343.

60. Mikhalyova, E., A., Khomenko, O. V, Gavrilenko, K. S., Dotsenko, V. P., Addison, A. W., Pavlishchuk, V. V. Absorption- and excitation-modulated luminescence of Pr^{3+} , Nd^{3+} , and Lu^{3+} compounds with dianions of tetrafluoroterephthalic and camphoric acids // *ACS Omega.* – 2019. – V. 4. – N. 2. – P. 2669-2675.

61. Han, Y., Yan, P., Sun, J., An, G., Yao, X., Li, Y., Li, G. Luminescence and white-light emitting luminescent sensor of tetrafluoroterephthalate-lanthanide metal-organic frameworks // *Dalton Trans.* – 2017. – V. 46. – N. 14. – P. 4642-4653.

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

63. Guillerme, V., Gross, S., Serre, C., Devic, T., Bauer, M., Férey, G. A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 767-769.

64. Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebecke, M., Behrens, P. Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: from nano to single crystals // *Chem. – A Eur. J.* – 2011. – V. 17. – N. 24. – P. 6643-6651.

65. Katz, M. J., Brown, Z. J., Colón, Y. J., Siu, P. W., Scheidt, K. A., Snurr, R. Q., Hupp, J. T., Farha, O. K. A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 82. – P. 9449-9451.

66. Cavka, J. H., Grande, C. A., Mondino, G., Blom, R. High Pressure Adsorption of CO_2 and CH_4 on Zr-MOFs // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – V. 53. – N. 40. – P. 15500-15507.

67. Bai, Y., Dou, Y., Xie, L.-H., Rutledge, W., Li, J.-R., Zhou, H.-C. Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications // *Chem. Soc. Rev.* . – 2016. – V. 45. – N. 45. – P. 2327-2367.

68. Reinsch, H., Bueken, B., Vermoortele, F., Stassen, I., Lieb, A., Lillerud, K.-P., De Vos, D. Green synthesis of zirconium-MOFs // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17. – N. 22. – P. 4070-4074.

69. Peh, S. B., Cheng, Y., Zhang, J., Wang, Y., Chan, G. H., Wang, J., Zhao, D. Cluster nuclearity control and modulated hydrothermal synthesis of functionalized Zr₁₂ metal–organic frameworks // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 21. – P. 7069-7073.

70. Hu, Z., Nalaparaju, A., Peng, Y., Jiang, J., Zhao, D. Modulated hydrothermal synthesis of UiO-66(Hf)-type metal–organic frameworks for optimal carbon dioxide separation // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 3. – P. 1134-1141.

71. Firth, F. C. N., Cliffe, M. J., Vulpe, D., Aragoñes-Anglada, M., Moghadam, P. Z., Fairen-Jimenez, D., Slater, B., Grey, C. P. Engineering new defective phases of UiO family metal–organic frameworks with water // *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – V. 7. – N. 13. – P. 7459-7469.

72. Lammert, M., Wharmby, M. T., Smolders, S., Bueken, B., Lieb, A., Lomachenko, K. A., Vos, D. De, Stock, N. Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – N. 63. – P. 12578-12581.

73. Lammert, M., Glißmann, C., Reinsch, H., Stock, N. Synthesis and characterization of new Ce(IV)-MOFs exhibiting various framework topologies // *Cryst. Growth Des.* – 2017. – V. 17. – N. 3. – P. 1125-1131.

74. Waitschat, S., Fröhlich, D., Reinsch, H., Terraschke, H., Lomachenko, K. A., Lamberti, C., Kummer, H., Helling, T., Baumgartner, M., Henninger, S., Stock, N. Synthesis of M-UiO-66 (M = Zr, Ce or Hf) employing 2,5-pyridinedicarboxylic acid as a linker: defect chemistry, framework hydrophilisation and sorption properties // *Dalton Trans.* – 2018. – V. 47. – N. 4. – P. 1062-1070.

75. Smolders, S., Struyf, A., Reinsch, H., Bueken, B., Rhauderwiek, T., Mintrop, L., Kurz, P., Stock, N., De Vos, D. E. A precursor method for the synthesis of new Ce(IV) MOFs with reactive tetracarboxylate linkers // *Chem. Commun.* – 2018. – V. 54. – N. 8. – P. 876-879.

76. Jacobsen, J., Achenbach, B., Reinsch, H., Smolders, S., Lange, F.-D., Friedrichs, G., De Vos, D., Stock, N. The first water-based synthesis of Ce(IV)-MOFs with saturated chiral and achiral C₄-dicarboxylate linkers // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – N. 23. – P. 8433-8441.

77. D'Amato, R., Donnadio, A., Carta, M., Sangregorio, C., Tiana, D., Vivani, R., Taddei, M., Costantino, F. Water-based synthesis and enhanced CO₂ capture performance of perfluorinated cerium-based metal–organic frameworks with UiO-66 and MIL-140 topology // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2019. – V. 7. – N. 1. – P. 394-402.

78. Ларионов, С. В., Мячина, Л. И., Шелудякова, Л. А., Корольков, И. В., Рахманова, М. И., Плюсин, П. Е., Виноградов, А. С., Карпов, В. М., Платонов, В. Е., Фадеева, В. П. Синтез октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты и фотолюминесцирующих соединений на ее основе // *Журн. общ. химии.* – 2015. – Т. 85, № 7. – С. 1092-1098.

79. Ларионов, С. В., Рахманова, М. И., Глинская, Л. А., Наумов, Д. Ю., Виноградов, А. С., Карпов, В. М., Платонов, В. Е., Фадеева, В. П. Комплексы Zn(II) с анионами тетрафтортерефталевой, октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислот и 1,10-фенантролином // Журн. общ. химии. – 2019. – Т. 89, № 2. – Р. 265-270.
80. Барсукова, М. О., Сапченко, С. А., Дыбцев, Д. Н., Федин, В. П. Скандий-органические координационные полимеры: прогресс и перспективы // Успехи химии. – 2018. – Т. 87, № 11. – Р. 1139-1167.
81. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage // Science. – 2002. – V. 295. – N. 5554. – P. 469-472.
82. Schoedel, A., Yaghi, O. M. Reticular chemistry of metal-organic frameworks composed of copper and zinc metal oxide secondary building units as nodes // The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications. – 2016. – P. 43-72.
83. Cheplakova, A. M., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Vinogradov, A. S., Karpov, V. M., Platonov, V. E., Fedin, V. P. Structural diversity of zinc(II) coordination polymers with octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylate based on mononuclear, paddle wheel and cuboidal units // CrystEngComm. – 2019. – V. 21. – N. 15. – P. 2524-2533.
84. Kraus, W., Nolze, G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – V. 29. – N. 3. – P. 301-303.
85. Thermophysical Properties of Fluid Systems, Database of National Institute of Standards and Technology, NIST. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
86. CrysAlisPro 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction: The Woodlands, TX, USA, 2015.
87. Battye, T. G. G., Kontogiannis, L., Johnson, O., Powell, H. R., Leslie, A. G. W. iMOSFLM: A new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM // Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr. – 2011. – V. 67. – P. 271-281.
88. Evans, P. Scaling and assessment of data quality // Acta Crystallogr. Sect. D. – 2006. – V. 62. – N. 1. – P. 72-82.
89. Sheldrick, G. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. Sect. A. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3-8.
90. Sheldrick, G. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3-8.
91. Spek, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 9-18.

92. Чеплакова, А. М., Федосеев, И. С., Дороватовский, П. В., Лазаренко, В. А., Зубавичус, Я. В., Хрусталева, В. Н., Федин, В. П. Кристаллическая структура трис-(2,3,5,6-тетрафторбензоато)скандия $[\text{Sc}(\text{C}_6\text{F}_4\text{HCO}_2)_3]$ // Журн. структур. химии. – 2018. – Т. 59, № 2. – С. 505–508.
93. Чеплакова, А. М., Самсоненко, Д. Г., Федин, В. П. Синтез и кристаллическая структура металл-органического координационного полимера $[\text{Sc}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ // Журн. структур. химии. – 2019. – Т. 60, № 2. – С. 301–305.
94. Barsukova, M. O., Samsonenko, D. G., Sapianik, A. A., Sapchenko, S. A., Fedin, V. P. Influence of synthetic conditions on the formation of thermally and hydrolytically stable Sc-based metal-organic frameworks // *Polyhedron*. – 2018. – V. 144. – P. 219-224.
95. Perles, J., Iglesias, M., Martín-Luengo, M.-Á., Monge, M. Á., Ruiz-Valero, C., Snejko, N. Metal-organic scandium framework: useful material for hydrogen storage and catalysis // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – N. 23. – P. 5837-5842.
96. Miller, S. R., Wright, P. A., Serre, C., Loiseau, T., Marrot, J., Férey, G. A microporous scandium terephthalate, $\text{Sc}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$, with high thermal stability // *Chem. Commun.* – 2005. – N. 30. – P. 3850-3852.
97. Ibarra, I. A., Lin, X., Yang, S., Blake, A. J., Walker, G. S., Barnett, S. A., Allan, D. R., Champness, N. R., Hubberstey, P., Schröder, M. Structures and H_2 adsorption properties of porous scandium metal-organic frameworks // *Chem. – A Eur. J.* – 2010. – V. 16. – N. 46. – P. 13671-13679.
98. Mowat, J. P. S., Miller, S. R., Slawin, A. M. Z., Seymour, V. R., Ashbrook, S. E., Wright, P. A. Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – V. 142. – N. 1. – P. 322-333.
99. Mitchell, L., Gonzalez-Santiago, B., Mowat, J. P. S., Gunn, M. E., Williamson, P., Acerbi, N., Clarke, M. L., Wright, P. A. Remarkable Lewis acid catalytic performance of the scandium trimesate metal organic framework MIL-100(Sc) for C–C and C–N bond-forming reactions // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – N. 3. – P. 606-617.
100. Mowat, J. P. S., Seymour, V. R., Griffin, J. M., Thompson, S. P., Slawin, A. M. Z., Fairen-Jimenez, D., Düren, T., Ashbrook, S. E., Wright, P. A. A novel structural form of MIL-53 observed for the scandium analogue and its response to temperature variation and CO_2 adsorption // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – N. 14. – P. 3937-3941.
101. Whitfield, T. R., Wang, X., Liu, L., Jacobson, A. J. Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions // *Solid State Sci.* – 2005. – V. 7. – N. 9. – P. 1096-1103.

102. Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., Férey, G. A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration // *Chem. – A Eur. J.* – 2004. – V. 10. – N. 6. – P. 1373-1382.

103. Millange, F., Guillou, N., Walton, R. I., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., Férey, G. Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks // *Chem. Commun.* – 2008. – N. 39. – P. 4732-4734.

104. Biswas, S., Remy, T., Couck, S., Denysenko, D., Rampelberg, G., Denayer, J. F. M., Volkmer, D., Detavernier, C., Van Der Voort, P. Partially fluorinated MIL-47 and Al-MIL-53 frameworks: influence of functionalization on sorption and breathing properties // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – N. 10. – P. 3552-3561.

105. Biswas, S., Couck, S., Denysenko, D., Bhunia, A., Grzywa, M., Denayer, J. F. M., Volkmer, D., Janiak, C., Van Der Voort, P. Sorption and breathing properties of difluorinated MIL-47 and Al-MIL-53 frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 181. – P. 175-181.

106. 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. – N. 11. – P. 2445-2450.

107. Sapchenko, S. A., Dybtsev, D. N., Samsonenko, D. G., Belosludov, R. V., Belosludov, V. R., Kawazoe, Y., Schröder, M., Fedin, V. P. Selective gas adsorption in microporous metal–organic frameworks incorporating urotropine basic sites: an experimental and theoretical study // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – N. 73. – P. 13918-13921.

108. Zhou, Z., Xing, X., Tian, C., Wei, W., Li, D., Hu, F., Du, S. A multifunctional nanocage-based MOF with tri- and tetranuclear zinc cluster secondary building units // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – N. 1. – P. 3117.

109. Sapchenko, S. A., Demakov, P. A., Samsonenko, D. G., Dybtsev, D. N., Schröder, M., Fedin, V. P. A cryptand metal–organic framework as a platform for the selective uptake and detection of group I metal cations // *Chem. – A Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 10. – P. 2286-2289.

110. Díaz-Torres, R., Alvarez, S. Coordinating ability of anions and solvents towards transition metals and lanthanides // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40. – N. 40. – P. 10742-10750.

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

112. Shearer, H. M. M., Spencer, C. B. The crystal structure of tetrameric methylzinc methoxide // *Chem. Commun.* – 1966. – N. 7. – P. 194a.

113. Burlitch, J. M., Hayes, S. E., Whitwell, G. E. Synthesis of (transition metal

carbonyl)zinc alkoxides and the crystal structure of tetrameric (dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iron)zinc methoxide // *Organometallics*. – 1982. – V. 1. – N. 8. – P. 1074-1083.

114. Jana, S., Berger, R. J. F., Fröhlich, R., Pape, T., Mitzel, N. W. Oxygenation of simple zinc alkyls: surprising dependence of product distributions on the alkyl substituents and the presence of water // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 10. – P. 4293-4297.

115. Tao, J., Yin, X., Huang, R., Zheng, L., Weng Ng, S. Assembly of a microporous metal-organic framework [Zn(bpdc)(DMSO)] (bpdc=4,4'-biphenyldicarboxylate) based on paddle-wheel units affording guest inclusion // *Inorg. Chem. Commun.* – 2002. – V. 5. – N. 11. – P. 975-977.

116. Dau, P. V., Kim, M., Garibay, S. J., Münch, F. H. L., Moore, C. E., Cohen, S. M. Single-atom ligand changes affect breathing in an extended metal-organic framework // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – N. 10. – P. 5671-5676.

117. Seki, K. Design of an adsorbent with an ideal pore structure for methane adsorption using metal complexes // *Chem. Commun.* – 2001. – N. 16. – P. 1496-1497.

118. Kongshaug, K. O., Fjellvåg, H. Synthesis and characterization of the mixed ligand coordination polymer CPO-5 // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 175. – N. 2. – P. 182-187.

119. Fang, Q., Shi, X., Wu, G., Tian, G., Zhu, G., Wang, R., Qiu, S. The synthesis and characterization of a new 3-D inorganic-organic hybrid framework porous material $Zn_3(bbdc)_3(4,4'-bpy) \cdot 2(DMF) \cdot 4(H_2O)$ // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 176. – N. 1. – P. 1-4.

120. Lee, J. Y., Pan, L., Kelly, S. P., Jagiello, J., Emge, T. J., Li, J. Achieving high density of adsorbed hydrogen in microporous metal organic frameworks // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17. – N. 22. – P. 2703-2706.

121. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in Coordination, organometallic and Bioinorganic Chemistry* / Nakamoto, K. – John Wiley & Sons, Inc.: New Jearsey, 2009.

122. Ismail, A. F., Khulbe, K. C., Matsuura, T. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic* / Ismail, A. F., Khulbe, K. C., Matsuura, T. – Springer, 2015.

123. Mel'gunov, M. S., Ayupov, A. B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 243. – P. 147-153.

124. Canivet, J., Fateeva, A., Guo, Y., Coasne, B., Farrusseng, D. Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 16. – P. 5594-5617.

125. Myers, A. L., Prausnitz, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption // *AIChE J.* – 1965. – V. 11. – N. 1. – P. 121-127.

126. Villaluenga, J. P. G., Tabe-Mohammadi, A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes // *J. Memb. Sci.* – 2000. – V. 169. – N. 2. – P. 159-174.

127. Mukherjee, S., Desai, A. V., Ghosh, S. K. Potential of metal–organic frameworks for adsorptive separation of industrially and environmentally relevant liquid mixtures // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 367. – P. 82-126.

128. Pachfule, P., Chen, Y., Jiang, J., Banerjee, R. Fluorinated metal–organic frameworks: advantageous for higher H₂ and CO₂ adsorption or not? // *Chem. – A Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 2. – P. 688-694.

129. Pachfule, P., Chen, Y., Sahoo, S. C., Jiang, J., Banerjee, R. Structural isomerism and effect of fluorination on gas adsorption in copper-tetrazolate based metal organic frameworks // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – N. 11. – P. 2908-2916.

130. Чеплакова, А.М., Сравнение адсорбционных свойств МОКП на основе анионов перфторированных и нефторированных ароматических карбоновых кислот на примере UiO-67 // *Прогр. и тез. докл. Конкурса-конференции молодых учёных, посвящённой 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана, Новосибирск, 24-25 декабря 2018.* С. 28.

131. Decoste, J. B., Peterson, G. W., Jasuja, H., Glover, T. G., Huang, Y. G., Walton, K. S. Stability and degradation mechanisms of metal-organic frameworks containing the Zr₆O₄(OH)₄ secondary building unit // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – N. 18. – P. 5642-5650.

132. Øien-Ødegaard, S., Bouchevreau, B., Hylland, K., Wu, L., Blom, R., Grande, C., Olsbye, U., Tilset, M., Lillerud, K. P. UiO-67-type metal–organic frameworks with enhanced water stability and methane adsorption capacity // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 5. – P. 1986-1991.

133. Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., Larabi, C., Quadrelli, E. A., Bonino, F., Lillerud, K. P. Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – N. 24. – P. 6632-6640.

134. Чеплакова А.М., Коваленко К.А., Федин В.П., Сравнение газоадсорбционных свойств циркониевых МОКП UiO-67, построенных анионами перфторированной и нефторированной бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты // *Сб. тез. докл. V Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019, посвящённой Международному году периодической таблицы химических элементов, Новосибирск, 30 сентября – 4 октября 2017.* С. 117.

135. Mondloch, J. E., Katz, M. J., Planas, N., Semrouni, D., Gagliardi, L., Hupp, J. T., Farha, O. K. Are Zr₆-based MOFs water stable? Linker hydrolysis vs. capillary-force-driven channel collapse // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 64. – P. 8944-8946.

136. Leus, K., Bogaerts, T., Decker, J. De, Depauw, H., Hendrickx, K., Vrielinck, H., Van Speybroeck, V., Van Der Voort, P. Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” metal organic frameworks // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2016. – V. 226. –

P. 110-116.

137. Ko, N., Hong, J., Sung, S., Cordova, K. E., Park, H. J., Yang, J. K., Kim, J. A. significant enhancement of water vapour uptake at low pressure by amine-functionalization of UiO-67 // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – N. 5. – P. 2047-2051.

138. Reid, C. R., Thomas, K. M. Adsorption kinetics and size exclusion properties of probe molecules for the selective porosity in a carbon molecular sieve used for air separation // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – N. 43. – P. 10619-10629.

139. Stephenson, R. M., Malanowski, S. Handbook of the thermodynamics of organic compounds / Stephenson, R. M., Malanowski, S. – Springer, Dordrecht, 1987.

140. Cheplakova, A., Kovalenko, K., Fedin V., A comparative study of gas adsorption properties of perfluorinated and non-fluorinated UiO-67 // Abstracts of 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC 7), Kuala-Lumpur, Malaysia, 15-18 October 2019. OMO6.

141. Wu, H., Chua, Y. S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T., Zhou, W. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal–organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – N. 28. – P. 10525-10532.

142. Gomez-Gualdrón, D. A., Gutov, O. V., Krungleviciute, V., Borah, B., Mondloch, J. E., Hupp, J. T., Yildirim, T., Farha, O. K., Snurr, R. Q. Computational design of metal–organic frameworks based on stable zirconium building units for storage and delivery of methane // Chem. Mater. – 2014. – V. 26. – N. 19. – P. 5632-5639.

143. Li, J., Li, S., Zheng, A., Liu, X., Yu, N., Deng, F. Solid-state NMR studies of host–guest interaction between UiO-67 and light alkane at room temperature // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V. 121. – N. 26. – P. 14261-14268.

Приложение

Экспериментальные данные для $[\text{Sc}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{tFBDC})_3] \cdot 2\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2)

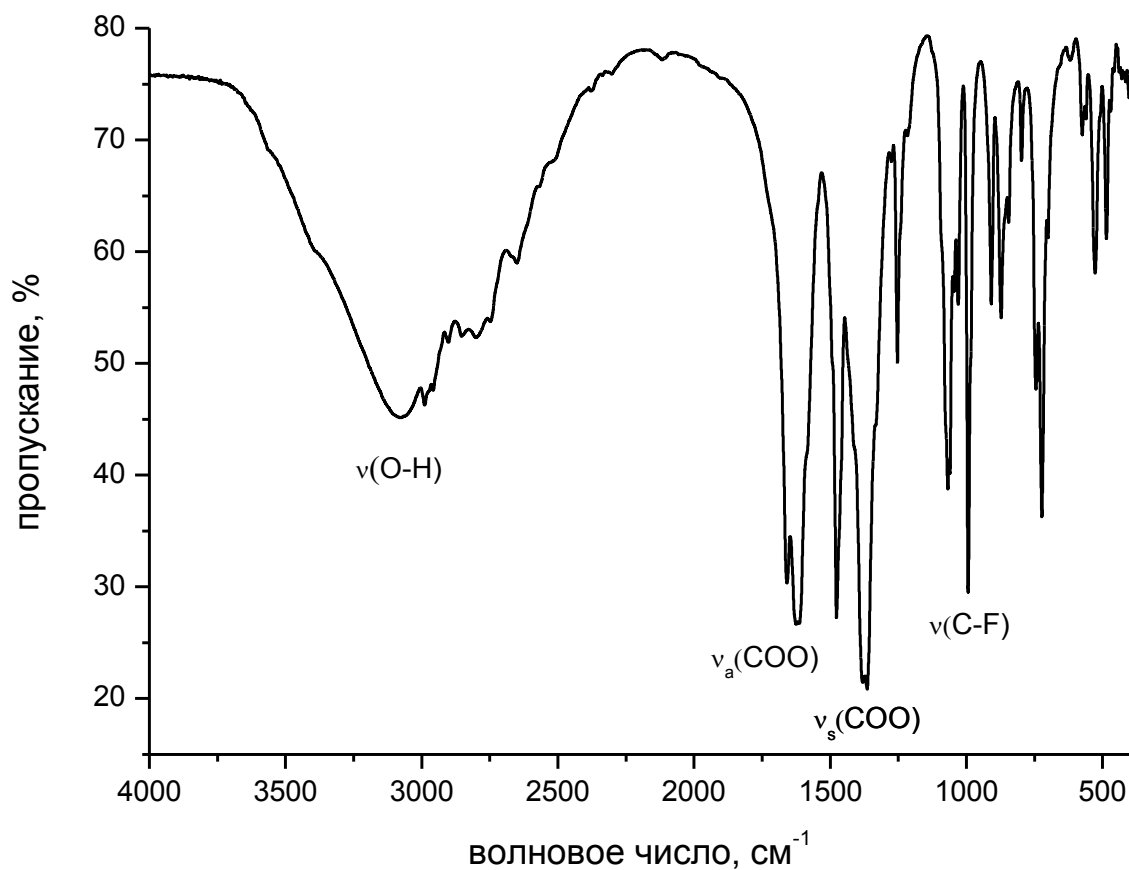


Рис. П1. ИК-спектр комплекса 2.

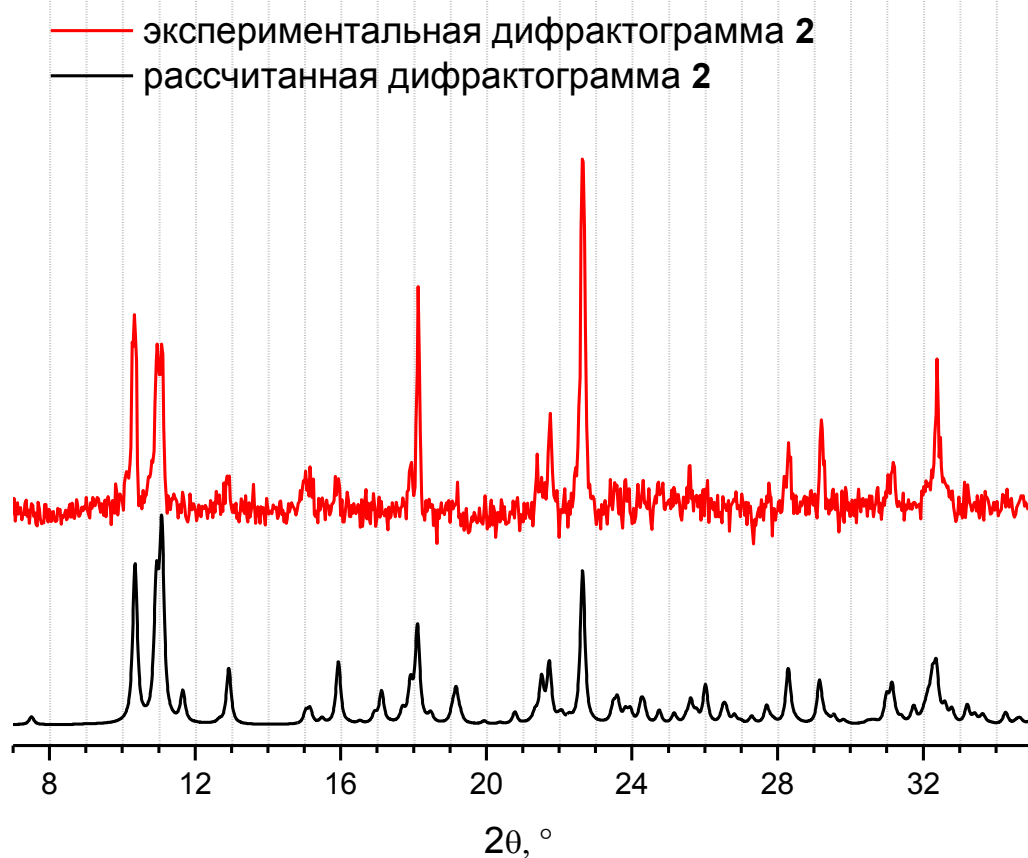


Рис. П2. Сравнение экспериментальной дифрактограммы 2 и дифрактограммы, рассчитанной по уточнённым параметрам.

Экспериментальные данные для $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{tFBDC})_{1,5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)

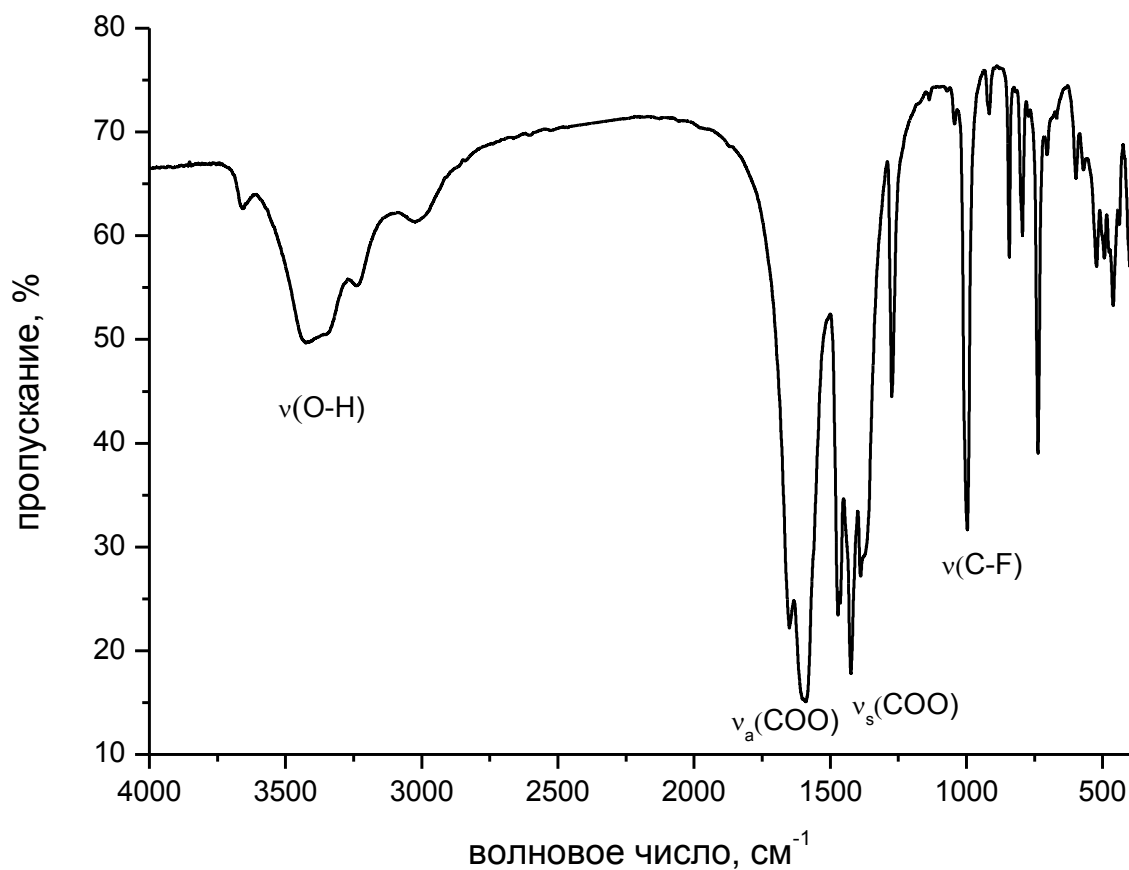


Рис. ПЗ. ИК-спектр комплекса 3.

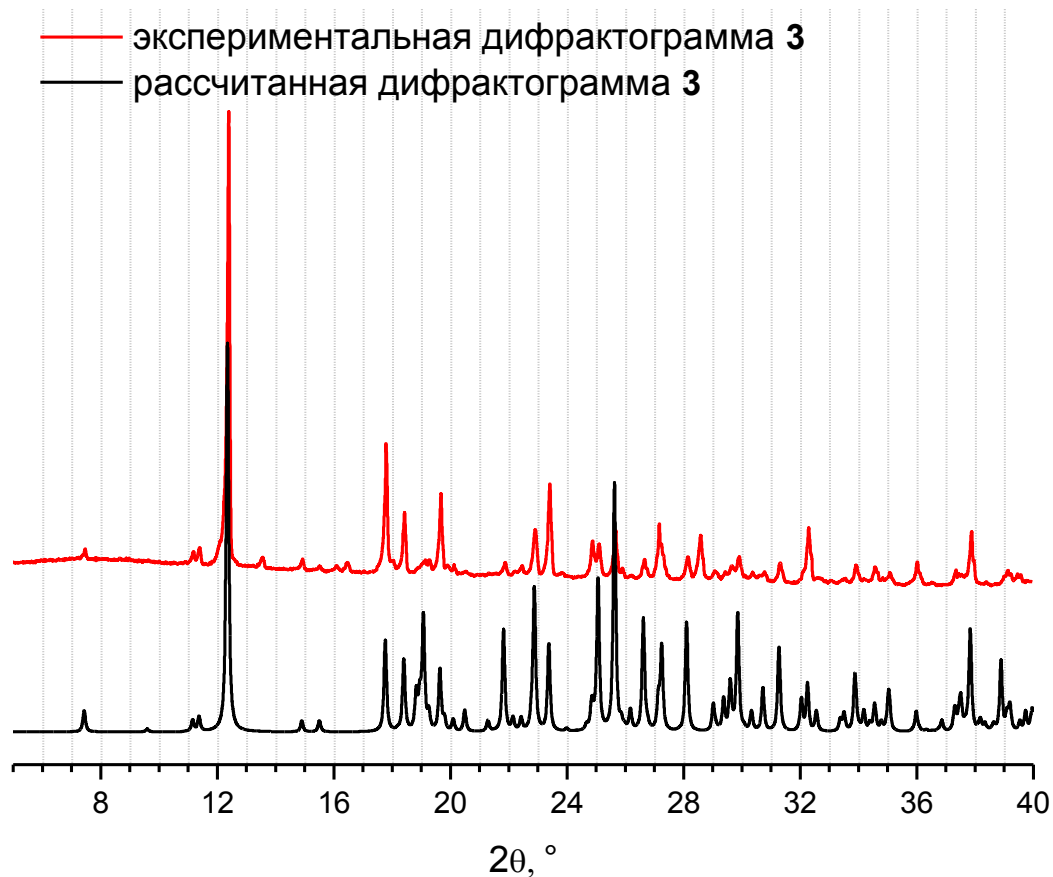


Рис. П4. Сравнение экспериментальной дифрактограммы 3 и дифрактограммы, рассчитанной по уточнённым параметрам.

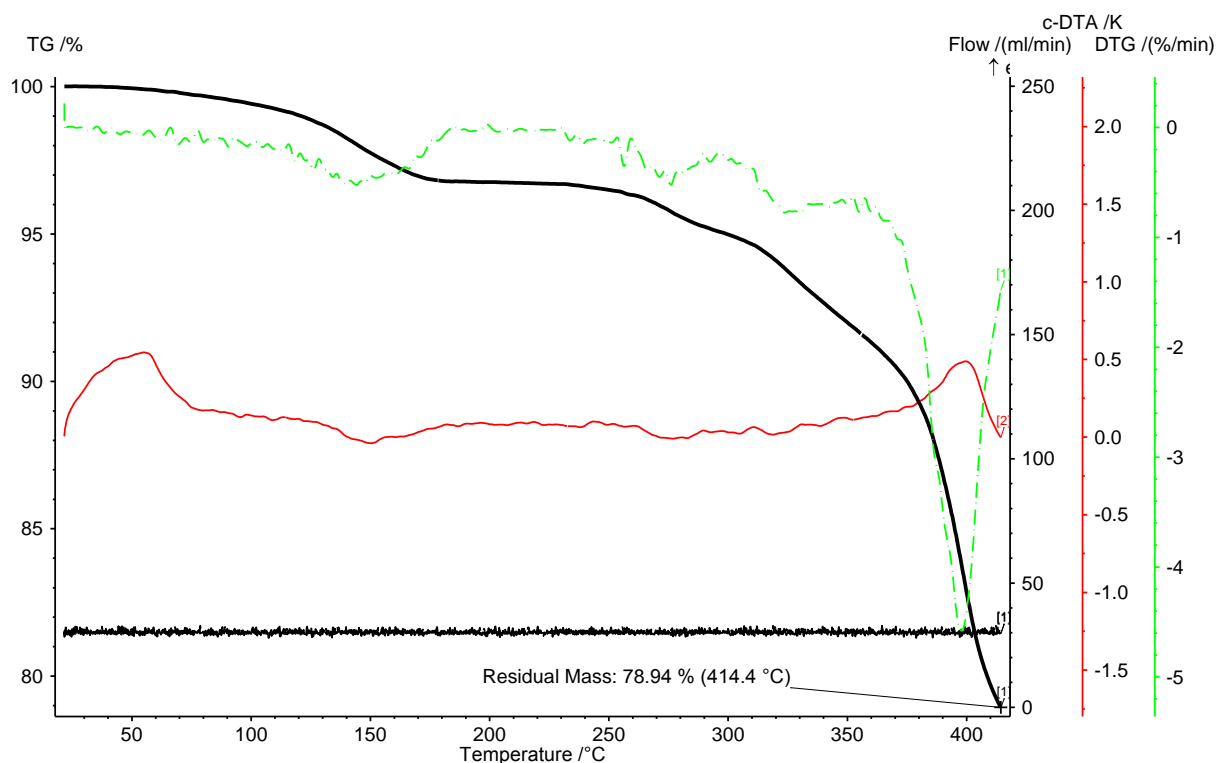


Рис. П5. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 3.

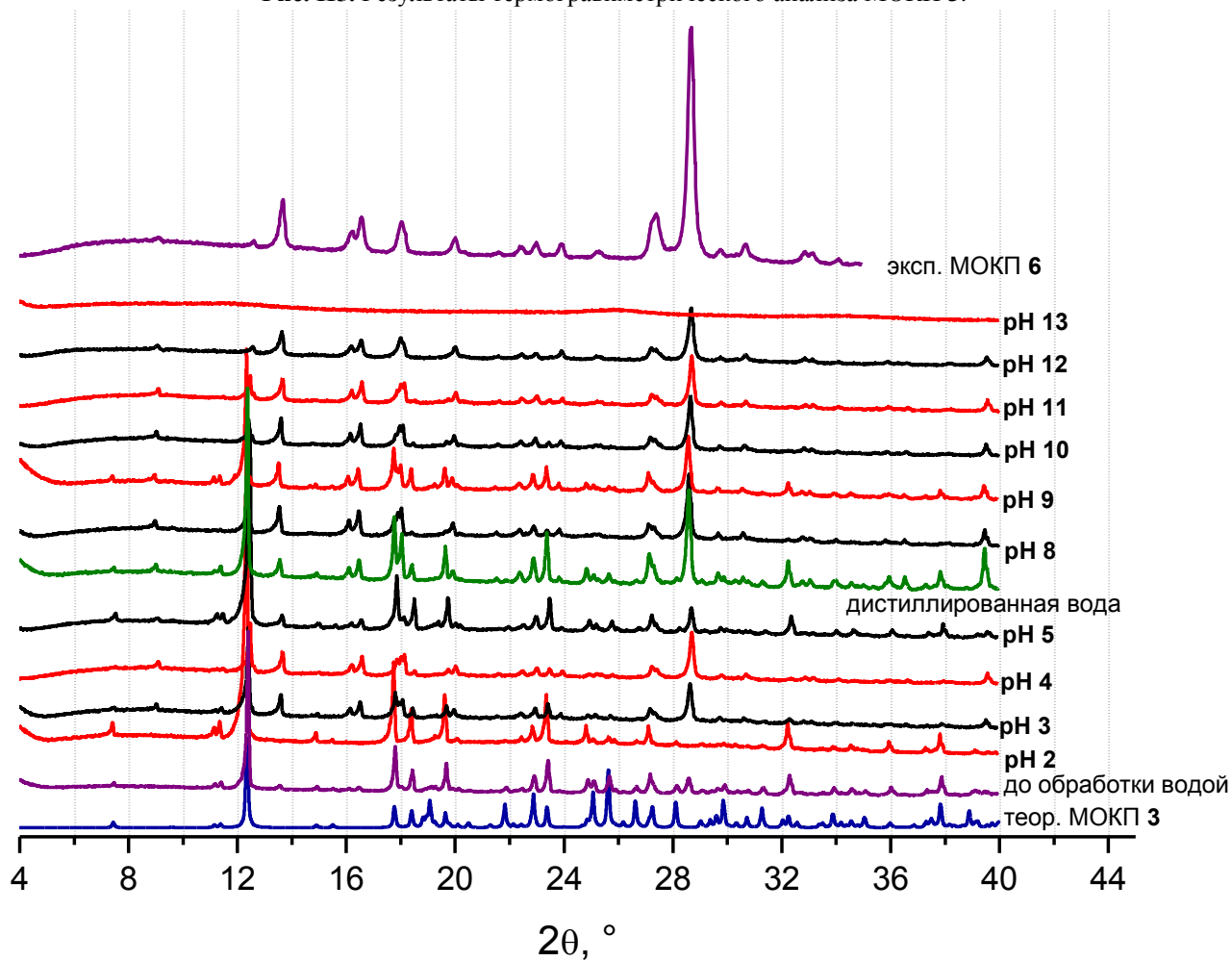


Рис. П6. Сравнение порошковых дифрактограмм МОКП 3 до и после обработки водными растворами с различными значениями pH.

Экспериментальные данные для $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{tFBDC})]$ (6)

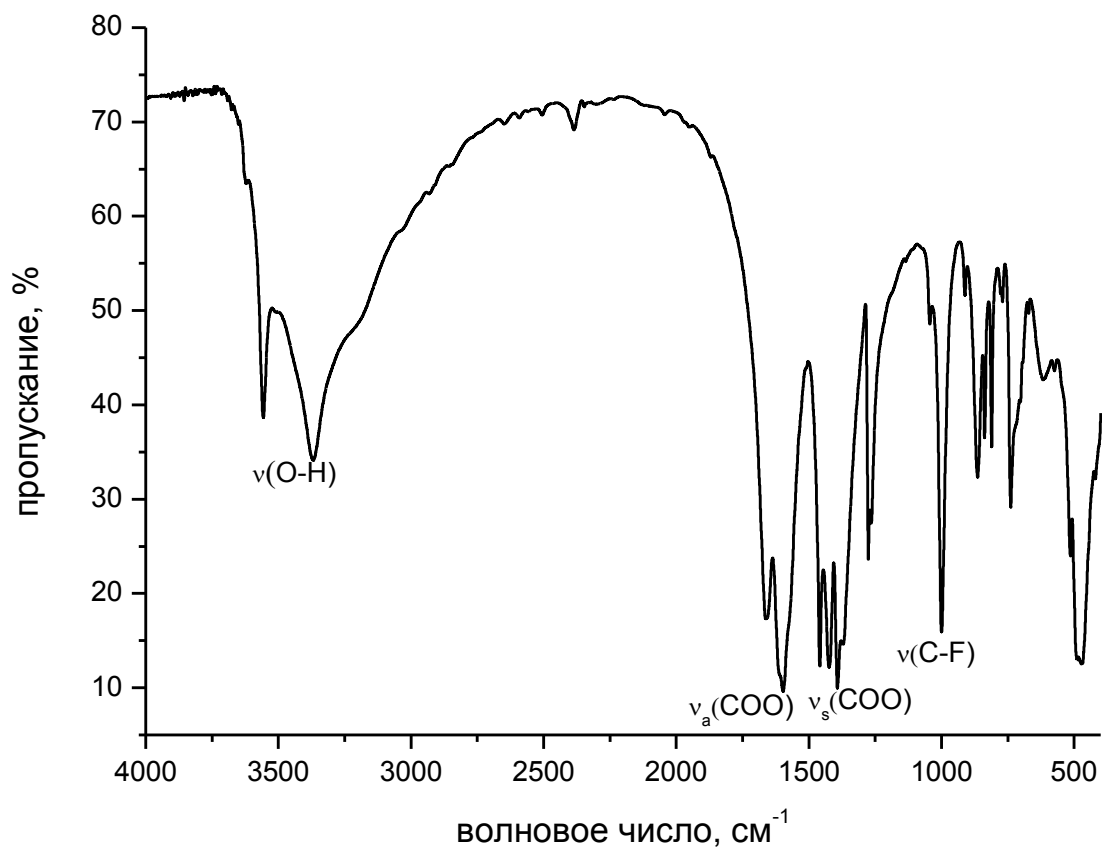


Рис. П7. ИК-спектр МОКП 6.

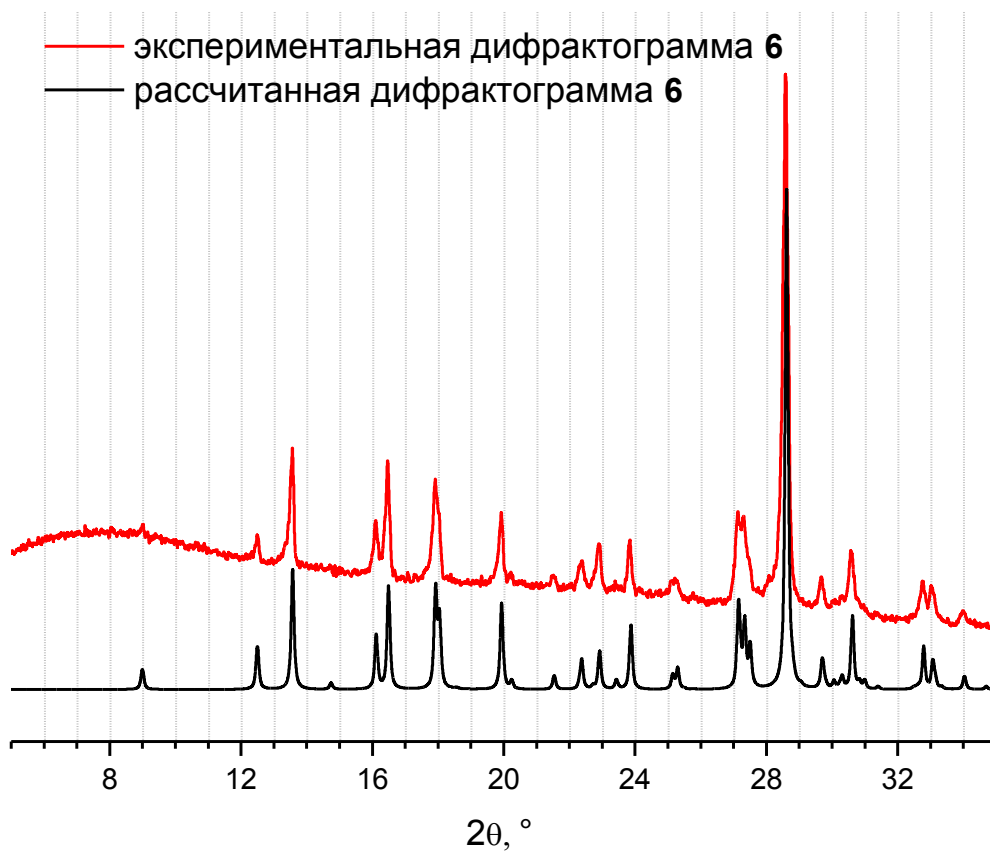


Рис. П8. Сравнение экспериментальной дифрактограммы 6 и дифрактограммы, рассчитанной по уточнённым параметрам.

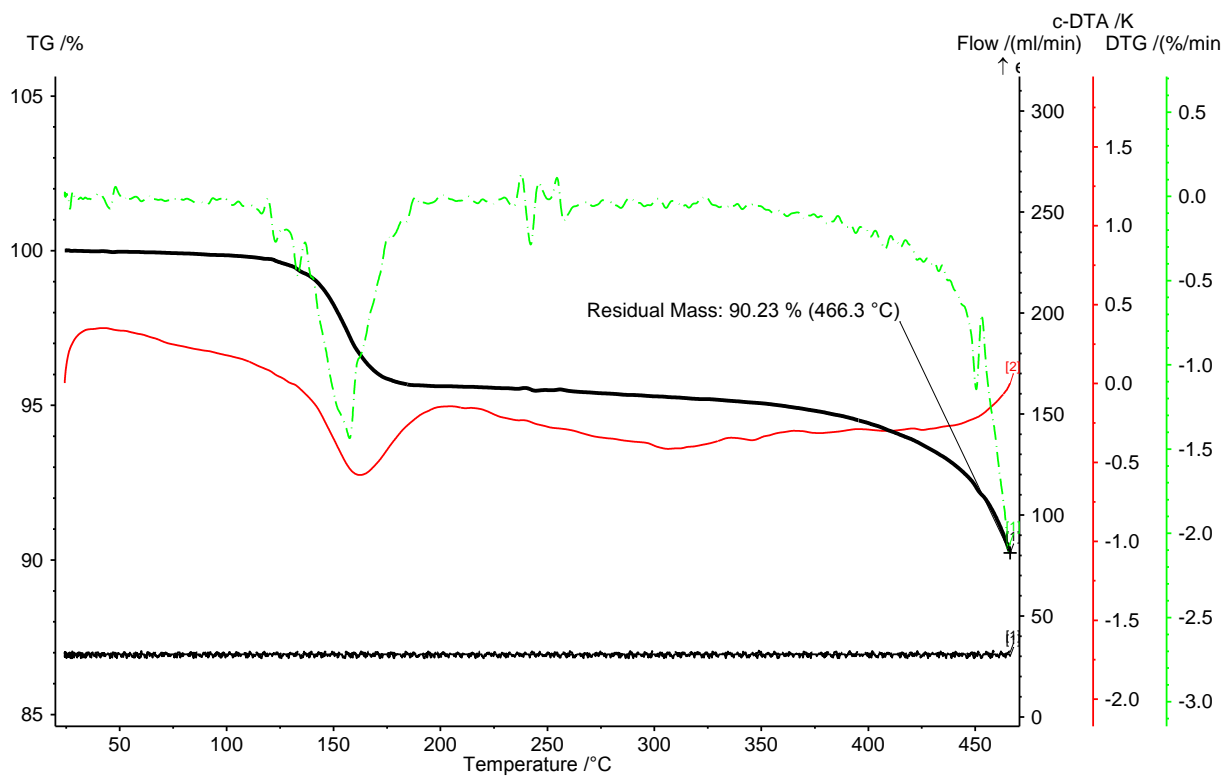


Рис. П9. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 6.

Экспериментальные данные для $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{tFBDC})] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (7)

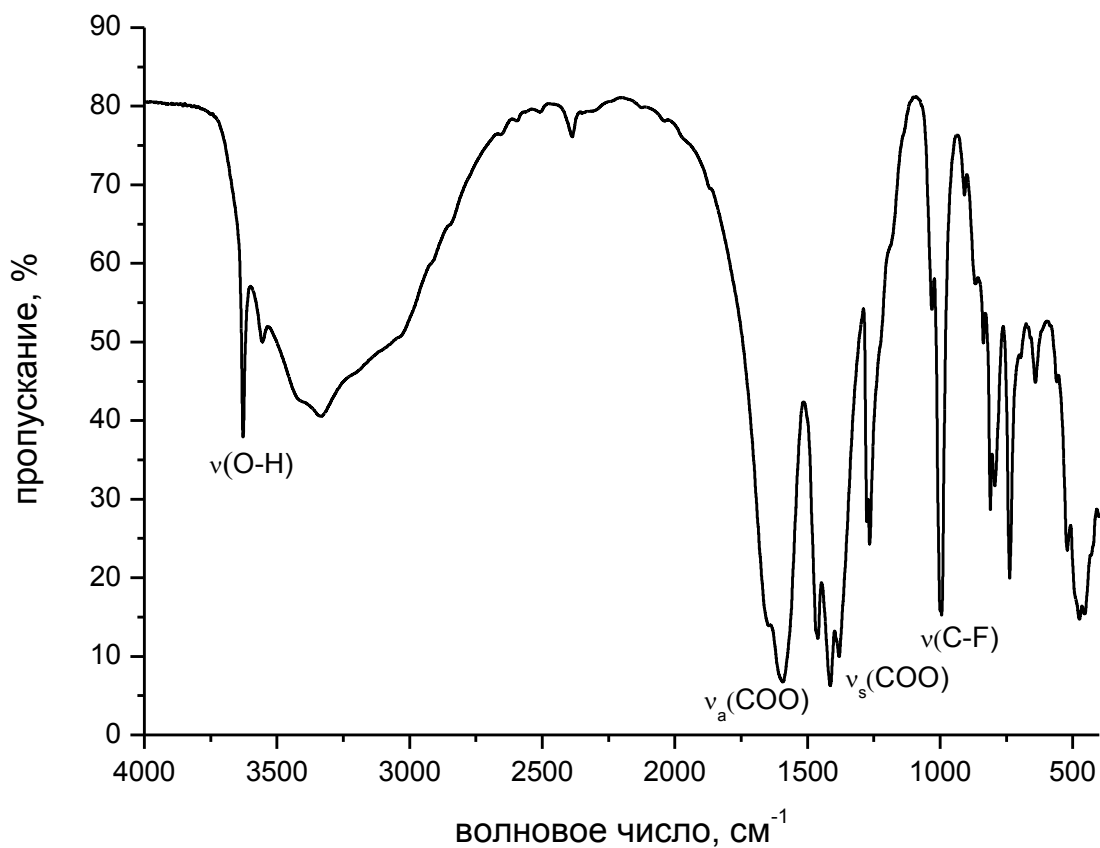


Рис. П10. ИК-спектр МОКП 7.

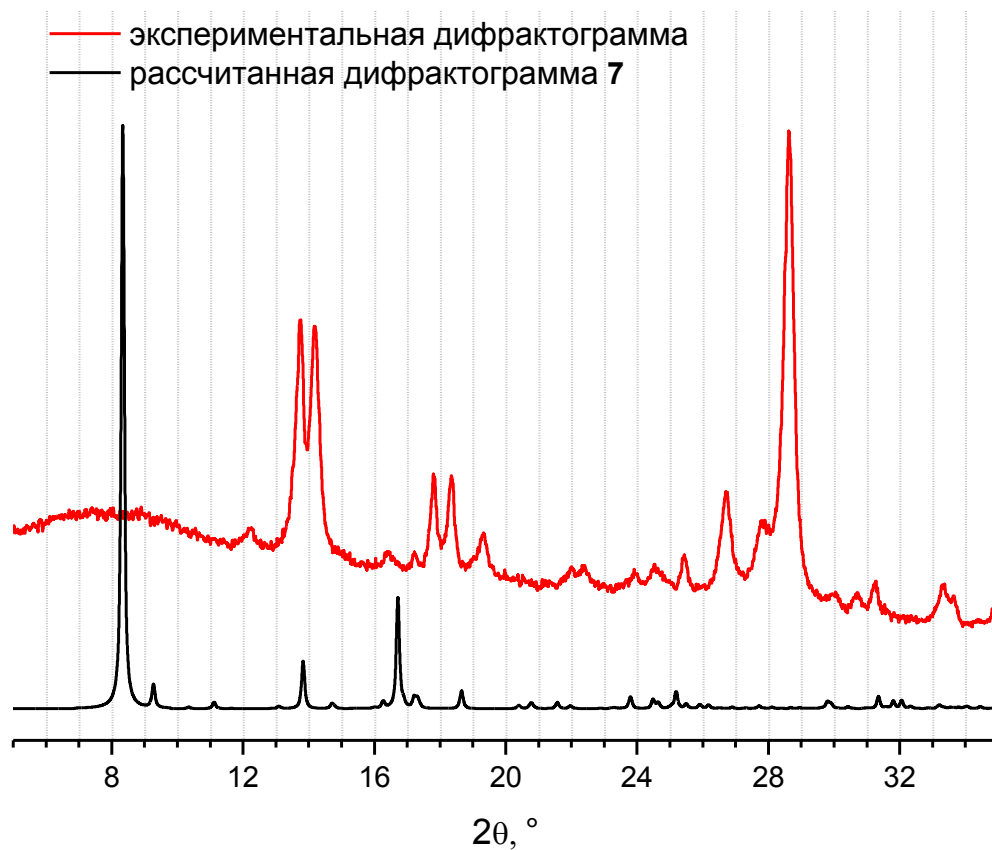


Рис. П11. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 7. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует об изменении кристаллической структуры при частичном удалении гостевых молекул бензола.

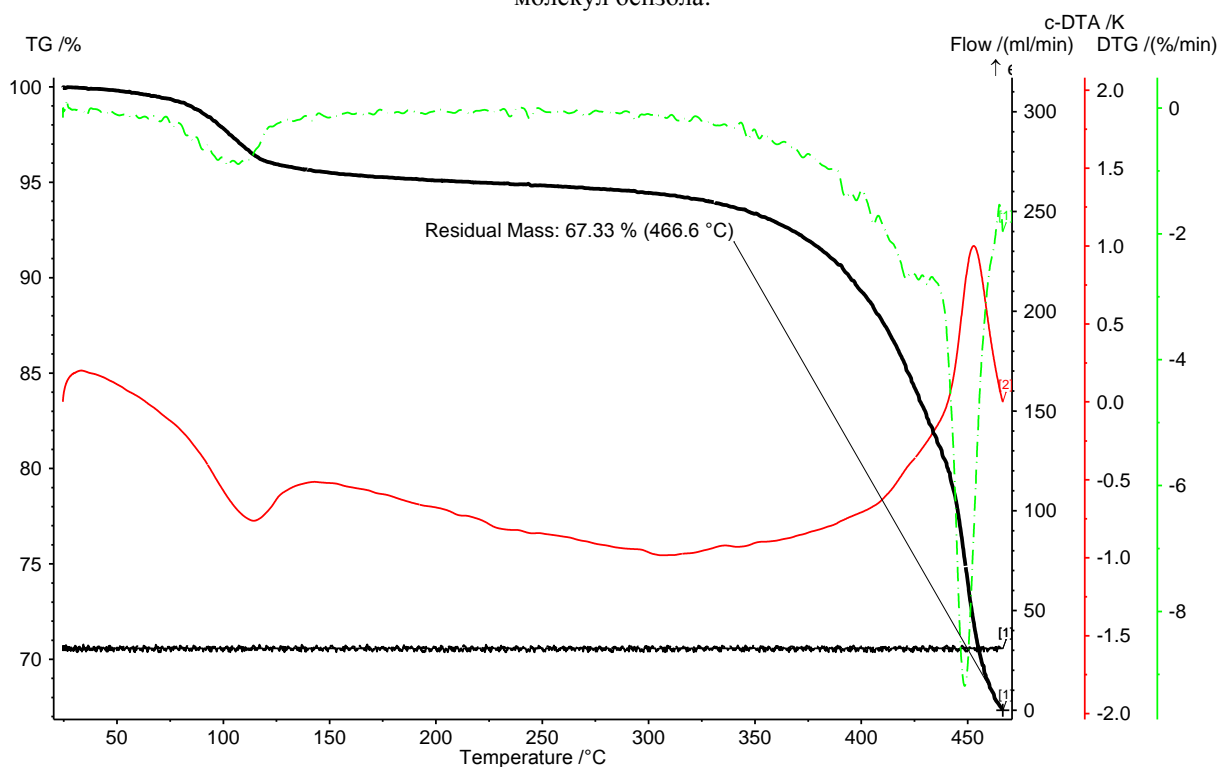


Рис. П12. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 7.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3](\text{oFBPDC})$ (8)

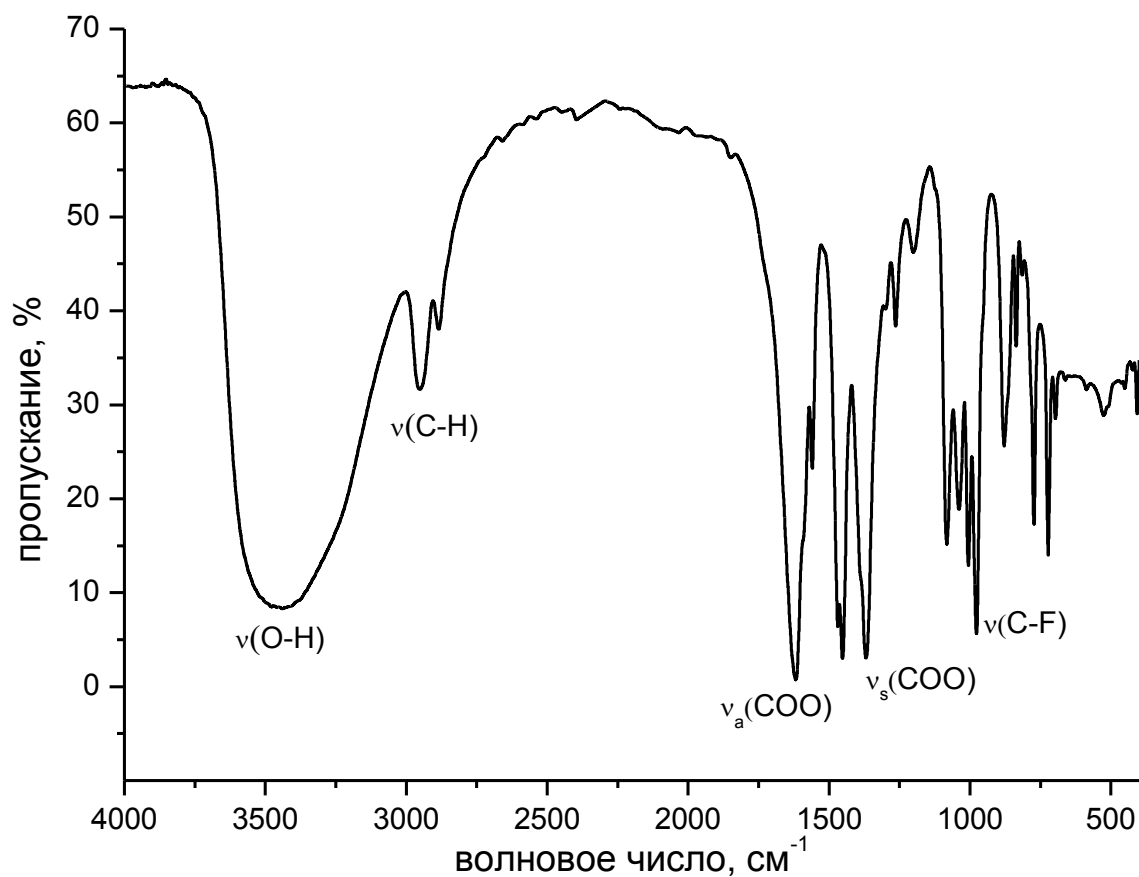


Рис. П13. ИК-спектр комплекса 8.

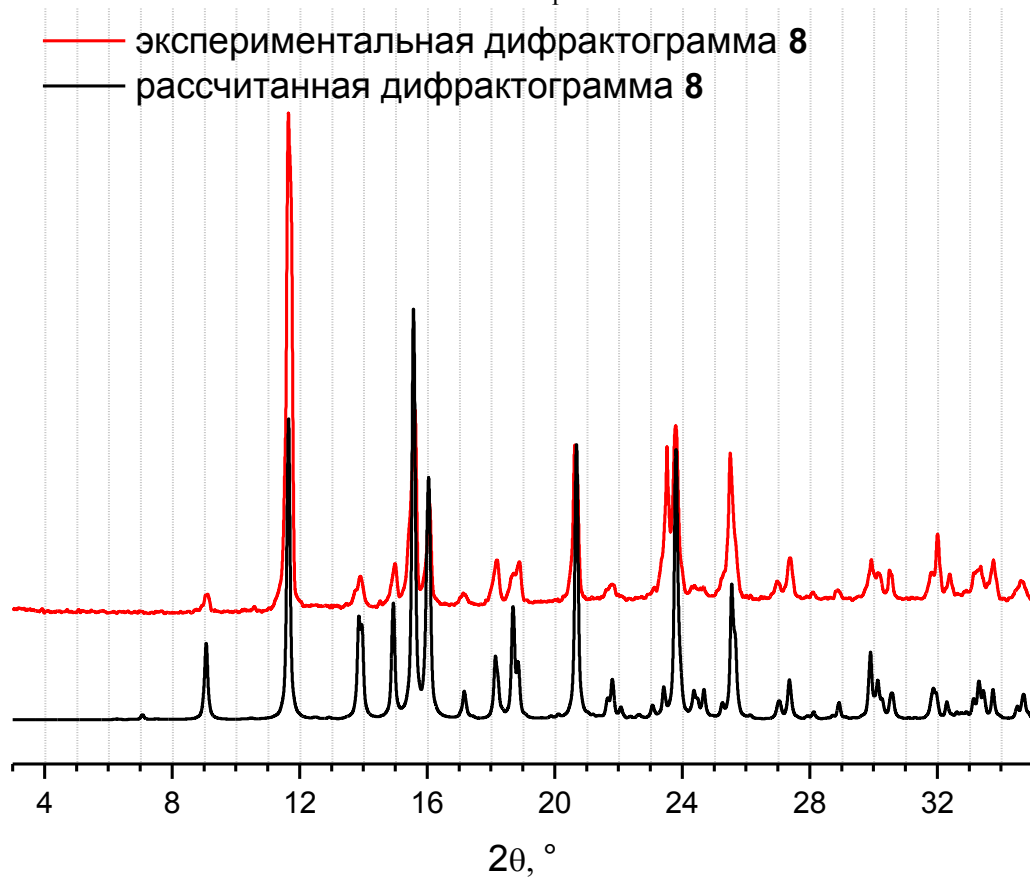


Рис. П14. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 8.

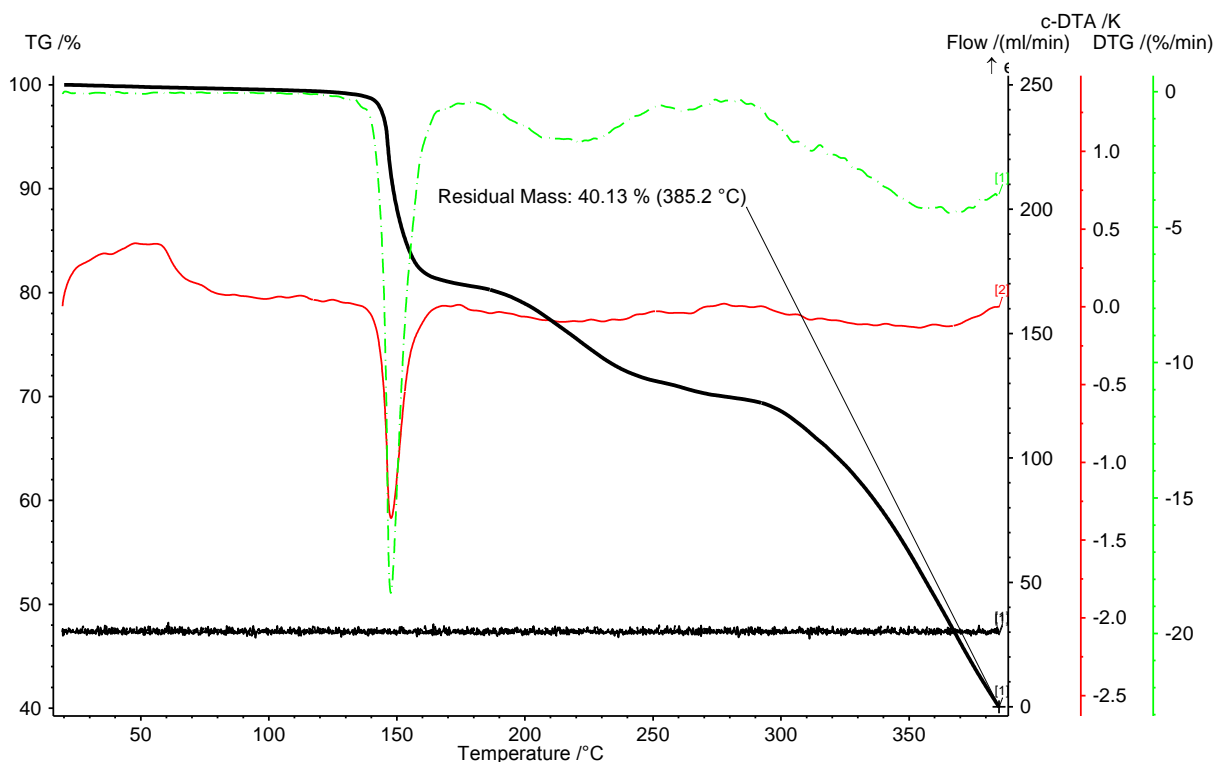


Рис. П15. Результаты термогравиметрического анализа комплекса 8.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{oFBPDC})]$ (9)



Рис. П16. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 9. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует о разложении комплекса при извлечении кристаллов из маточного раствора.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ur})(\text{oFBPDC})]$ (10)

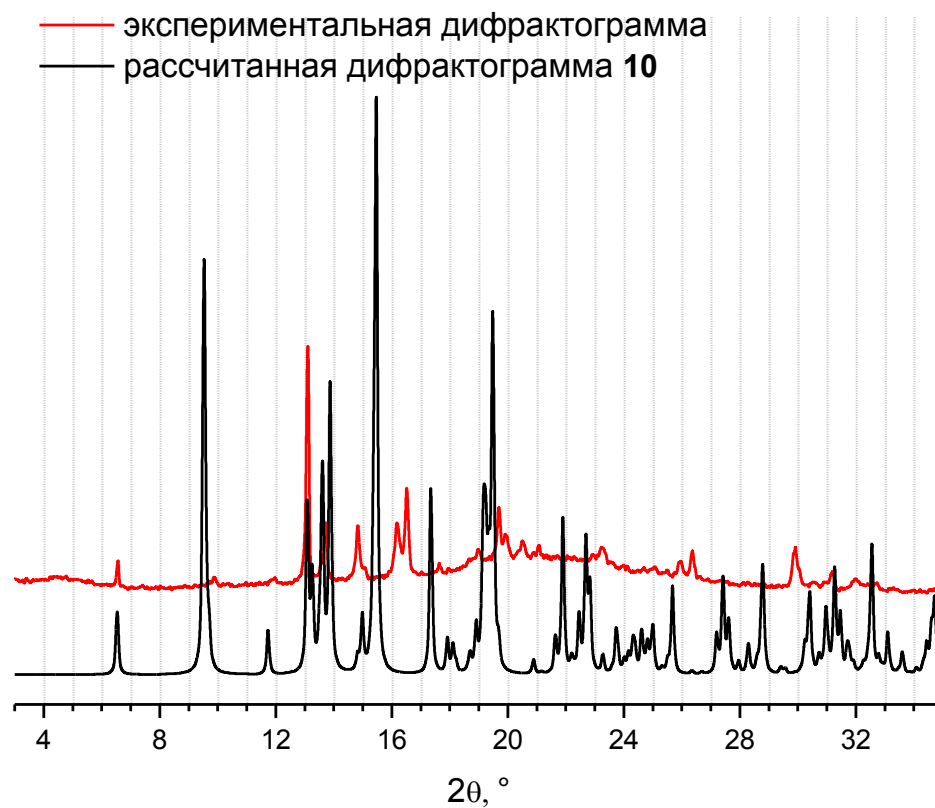


Рис. П17. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 10. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует о разложении комплекса при извлечении кристаллов из маточного раствора.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{ur})(\text{oFBPDC})]$ (11)

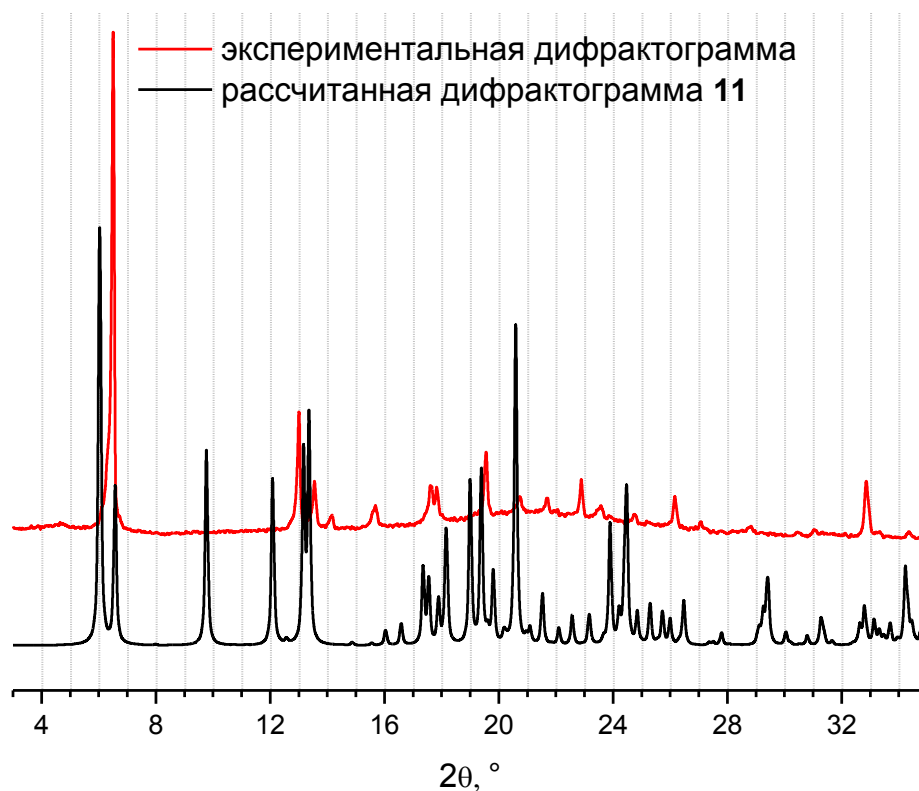


Рис. П18. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 11. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует о разложении комплекса при извлечении кристаллов из маточного раствора.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OH})_3(\text{oFBPDC})]$ (12)

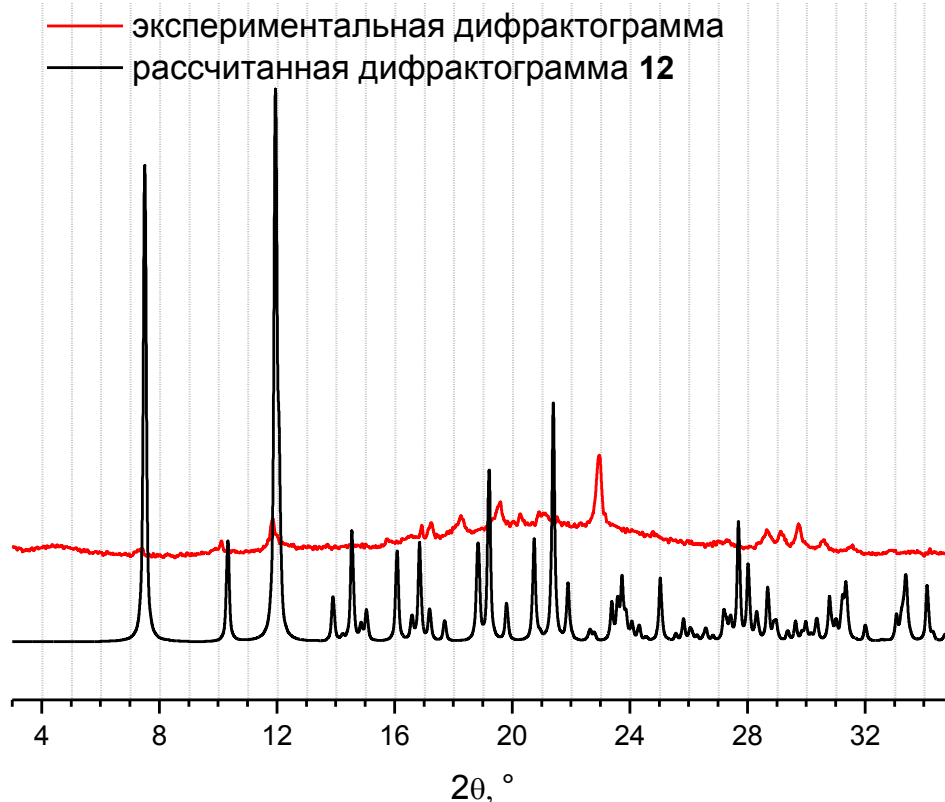


Рис. П19. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 12. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует о разложении комплекса при извлечении кристаллов из маточного раствора.

Экспериментальные данные для

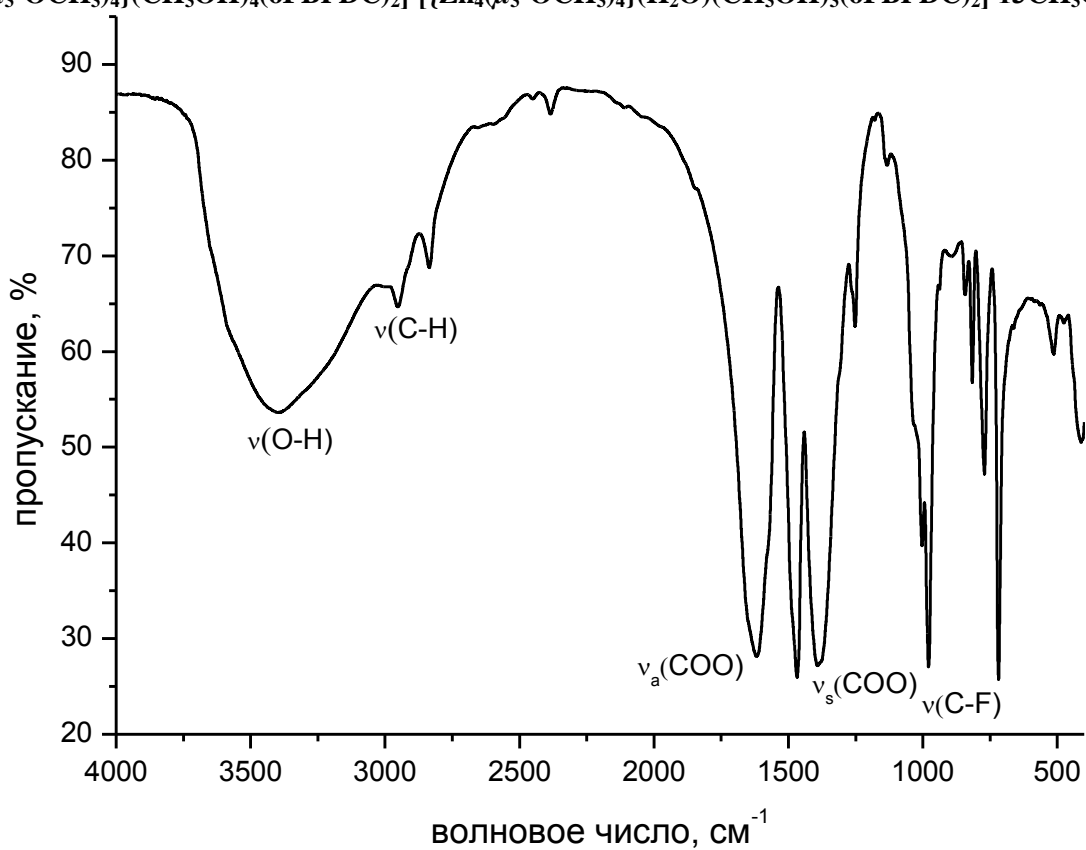


Рис. П20. ИК-спектр МОКП 13.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (14)

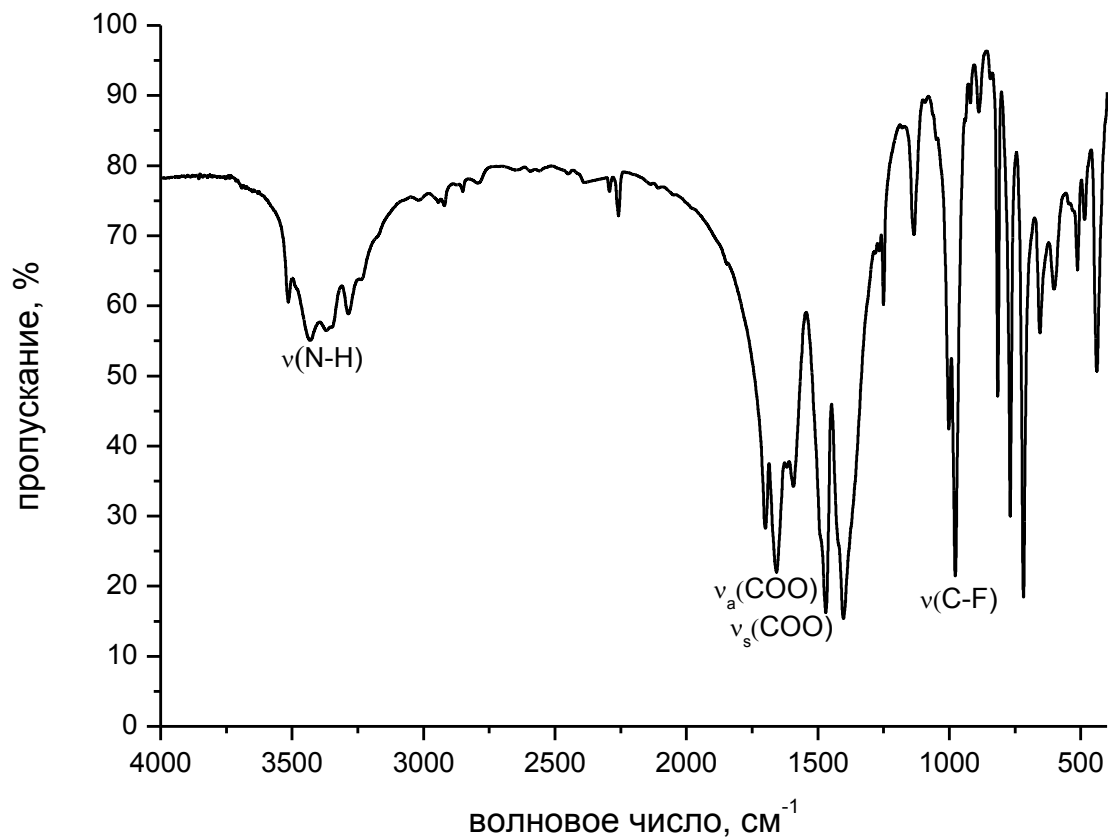


Рис. П21. ИК-спектр МОКП 14.

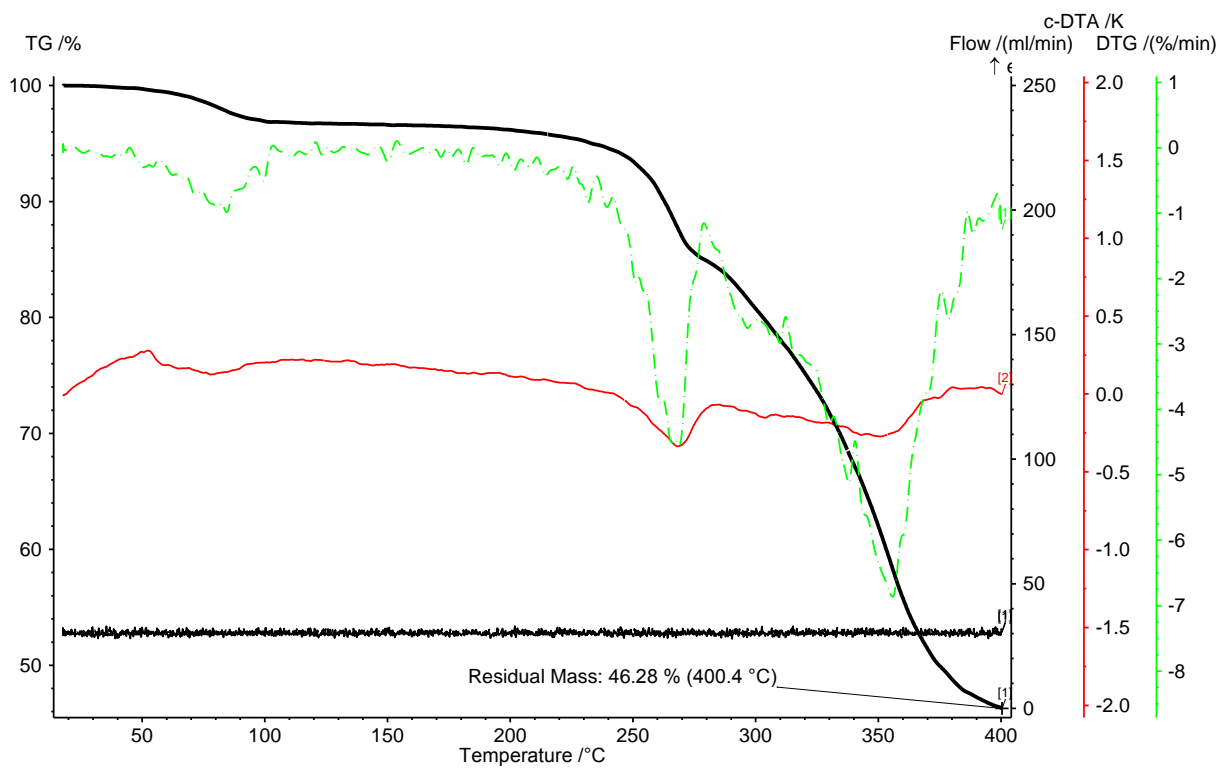


Рис. П22. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 14.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (15)

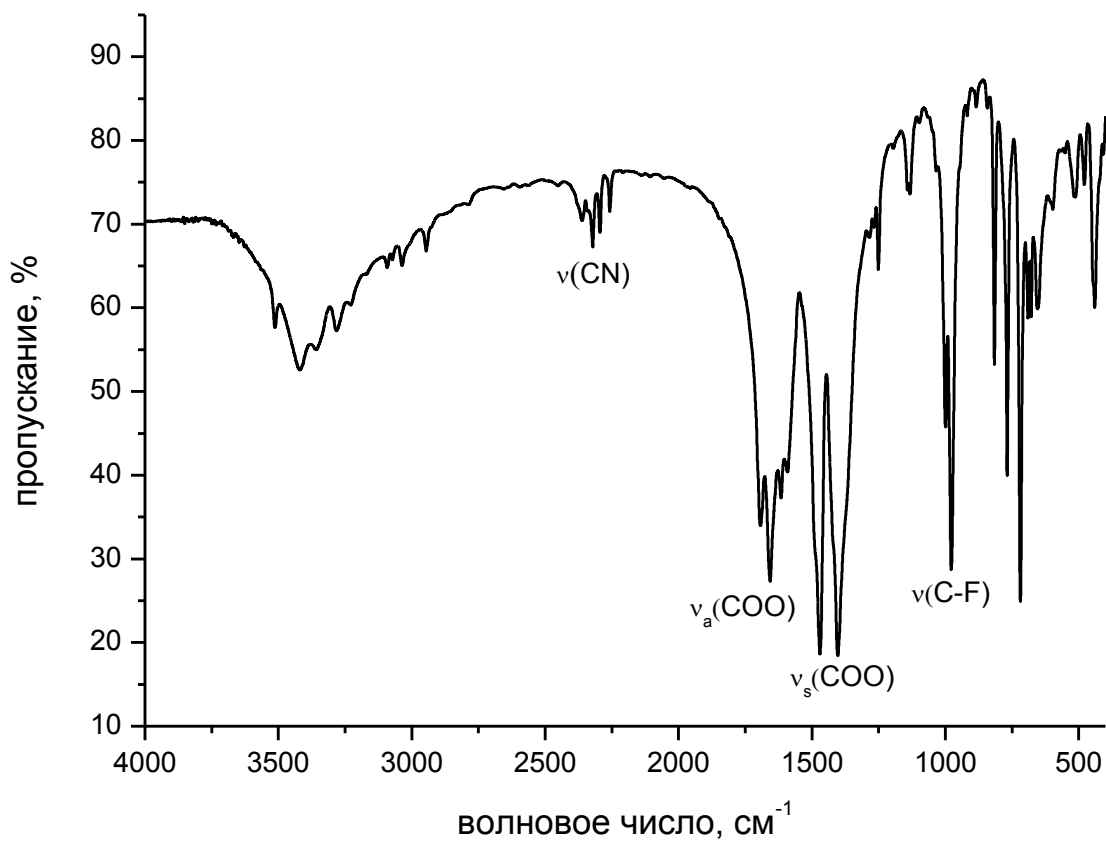


Рис. П23. ИК-спектр МОКП 15.



Рис. П24. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 15. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует об изменении исходной кристаллической структуры, что может быть связано с потерей гостевых молекул CH_3CN .

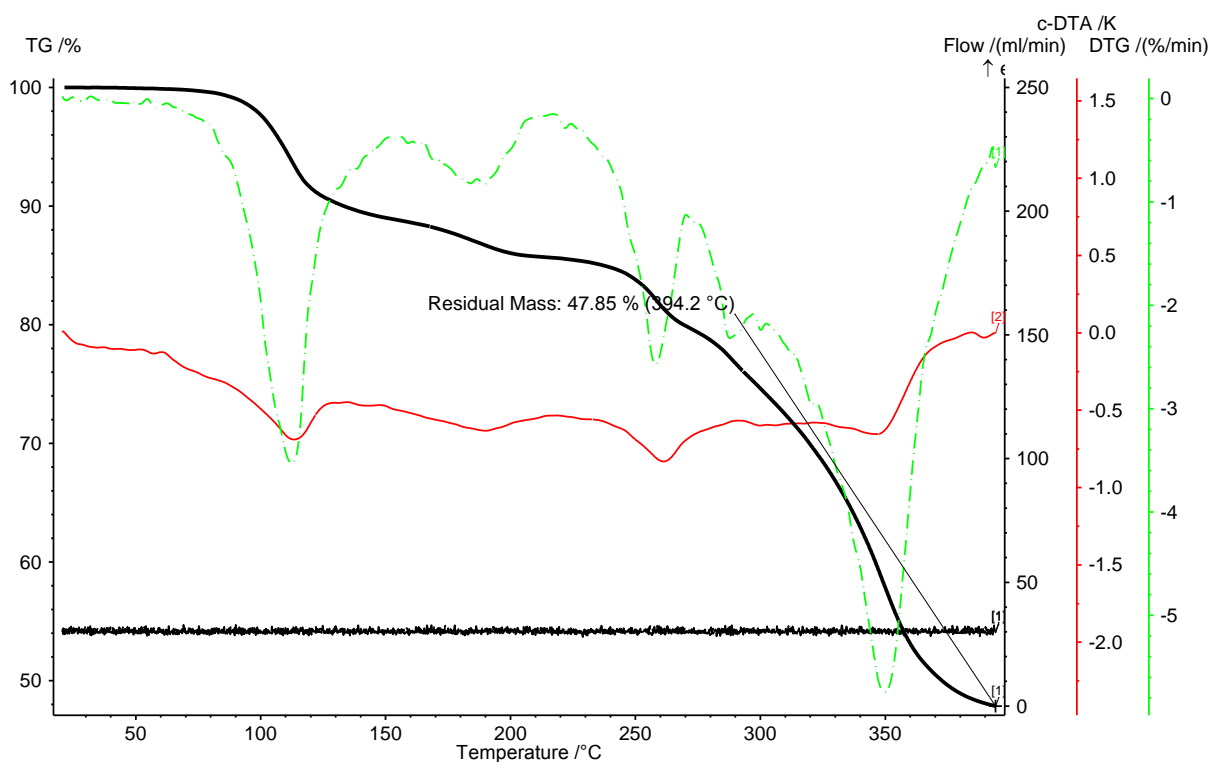


Рис. П25. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 15.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (16)

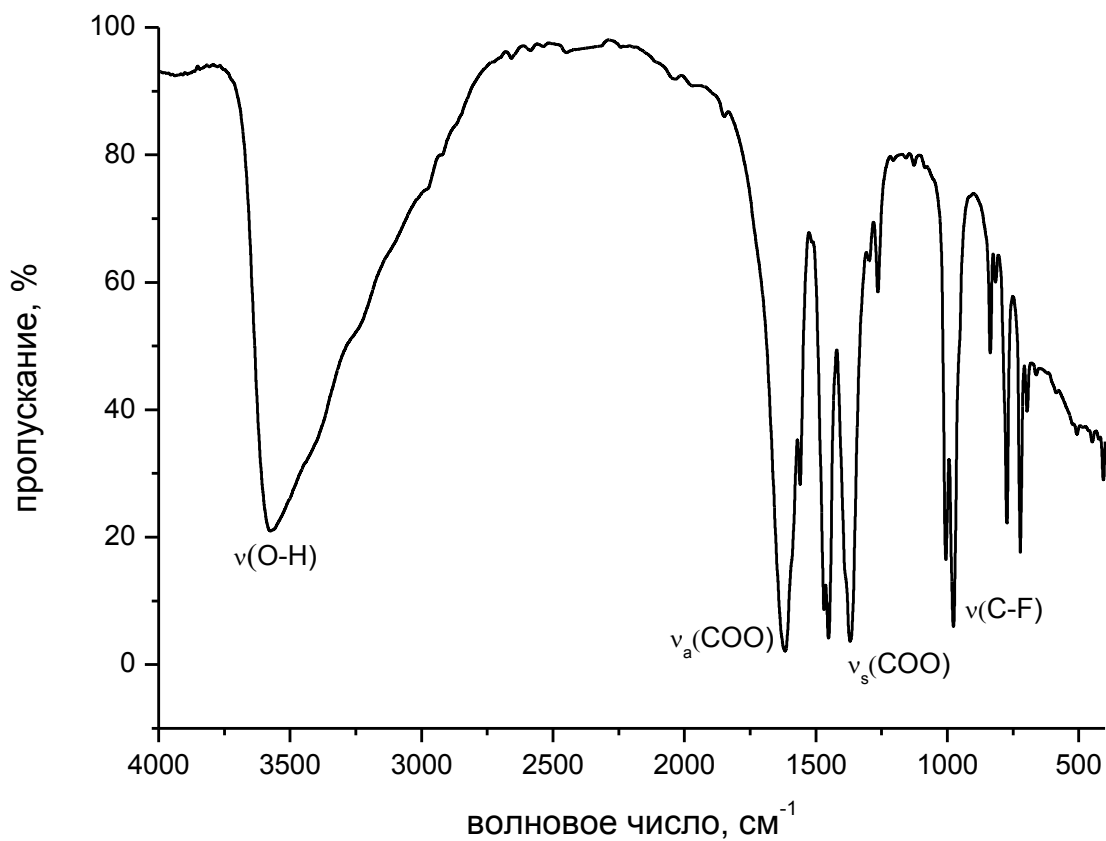


Рис. П26. ИК-спектр МОКП 16.

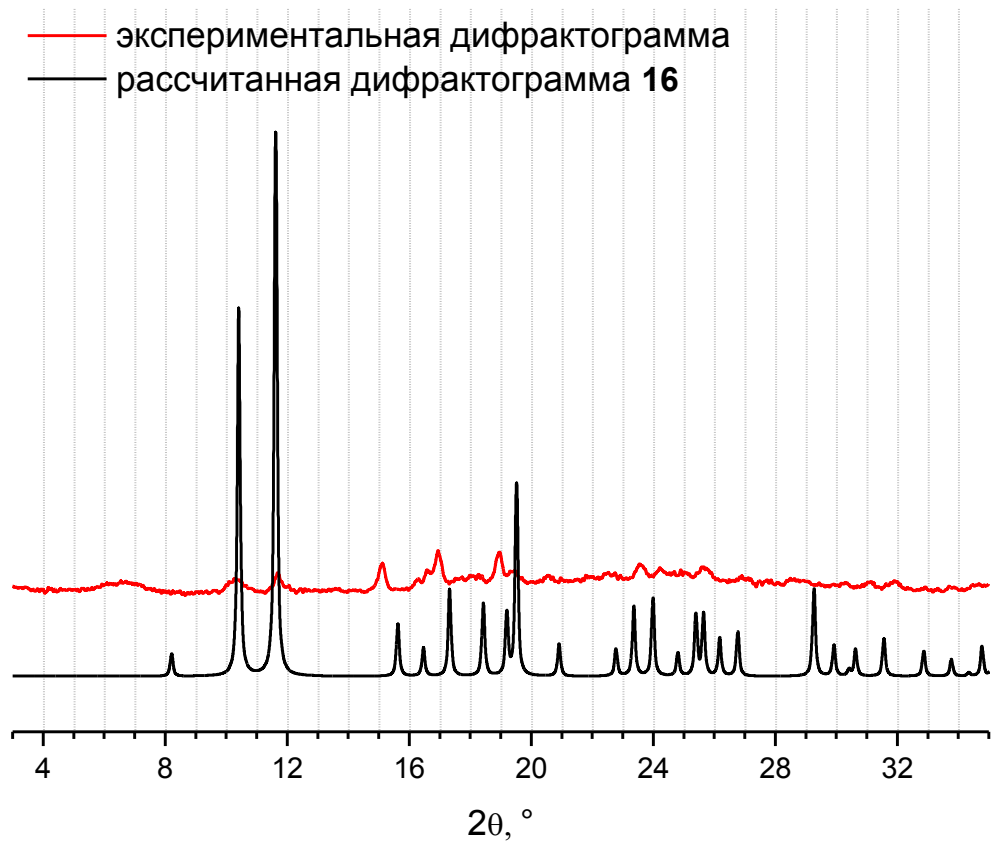


Рис. П27. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы **16**. Несовпадение положения рефлексов свидетельствует об изменении исходной кристаллической структуры, что может быть связано с потерей гостевых молекул ацетона.

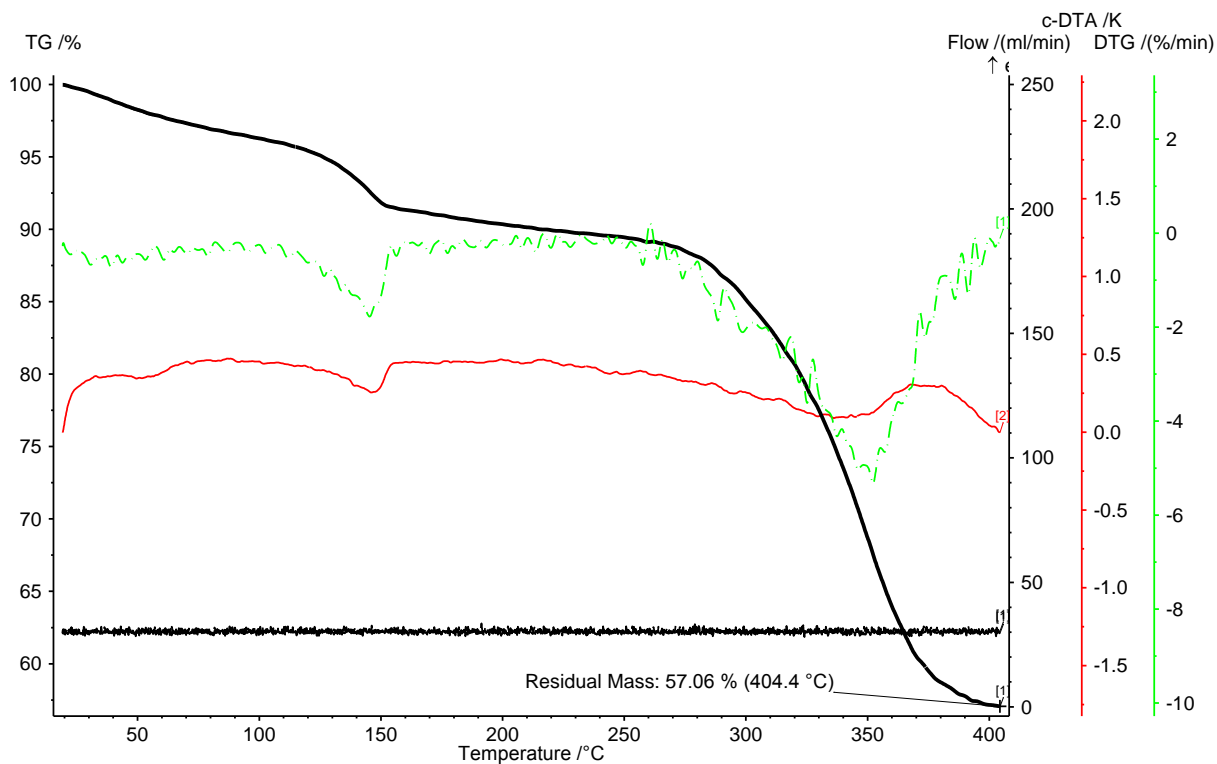


Рис. П28. Результаты термогравиметрического анализа МОКП **16**.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)(\text{oFBPDC})]$ (17)

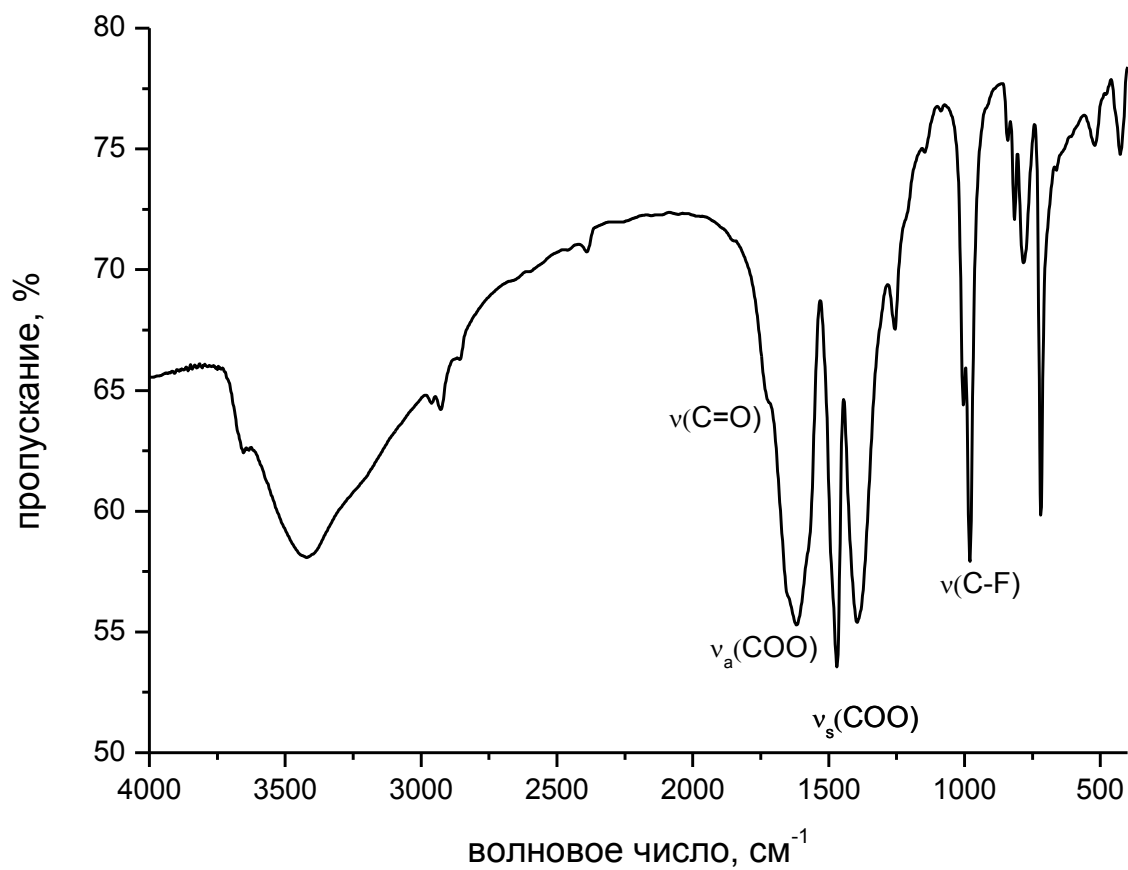


Рис. П29. ИК-спектр МОКП 17.

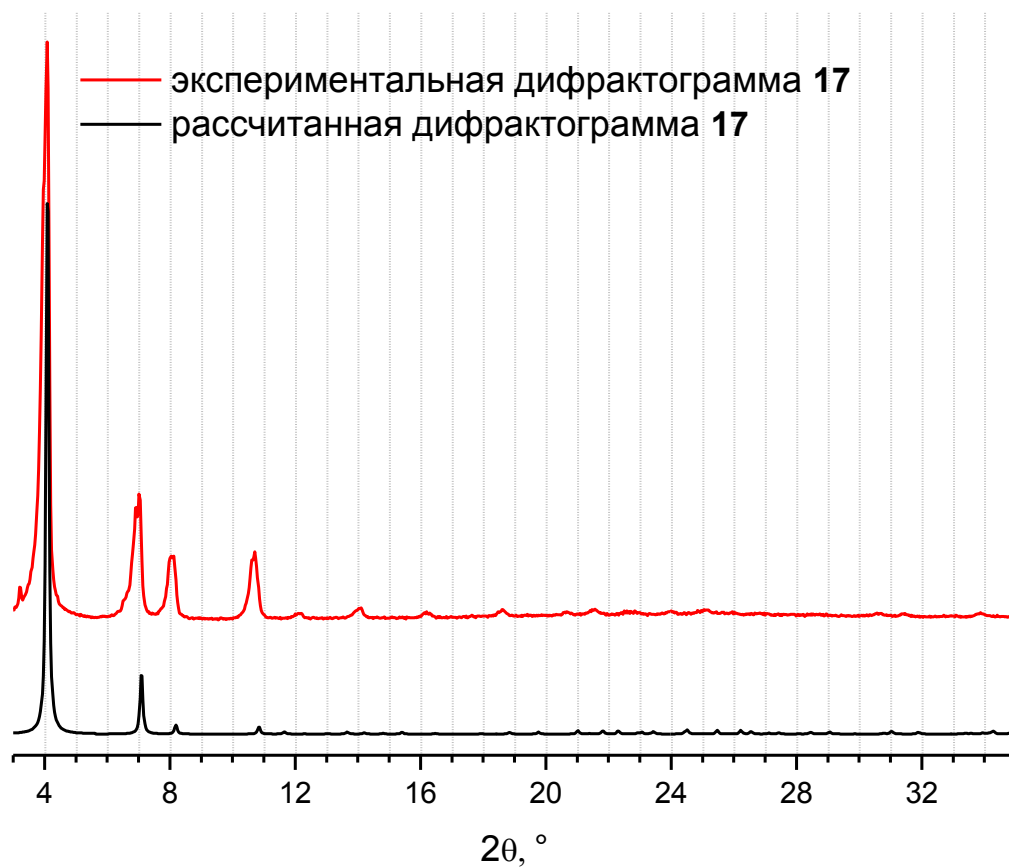


Рис. П30. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 17.

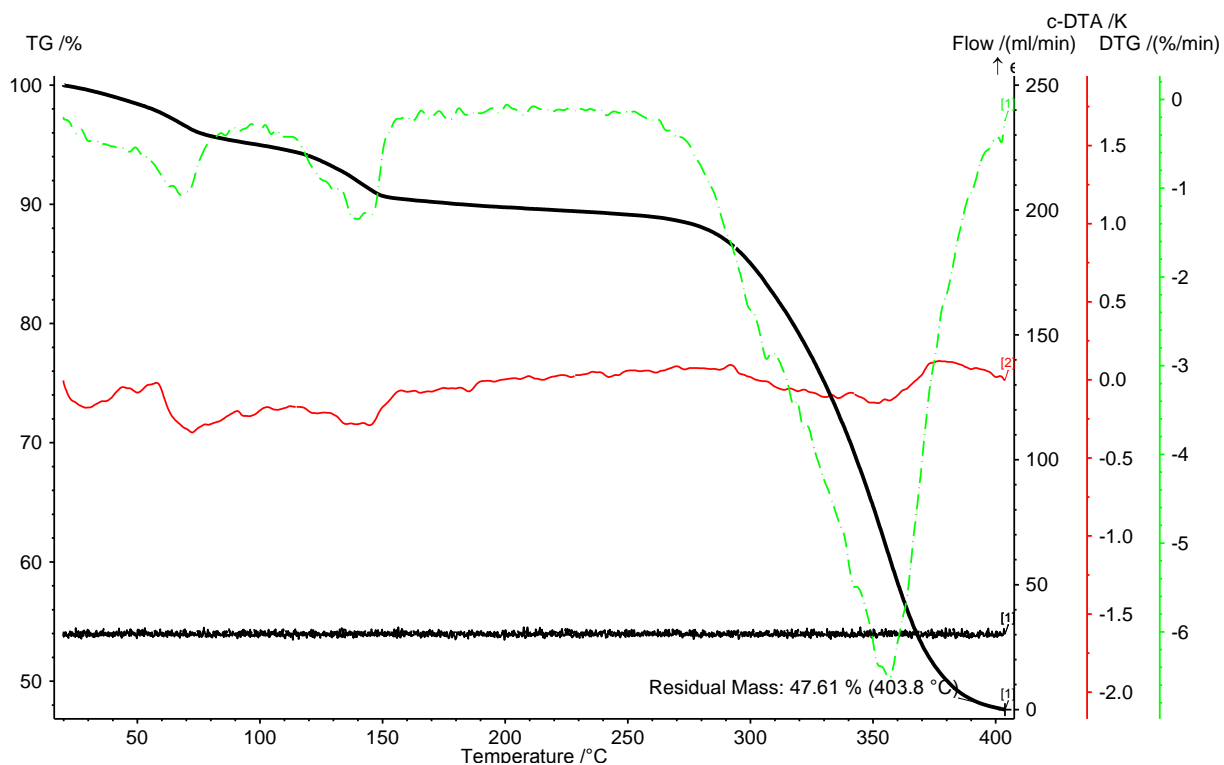


Рис. П31. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 17.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{thf})_{1,5}(\text{oFBPDC})_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \cdot 2,5\text{THF}$ (18)

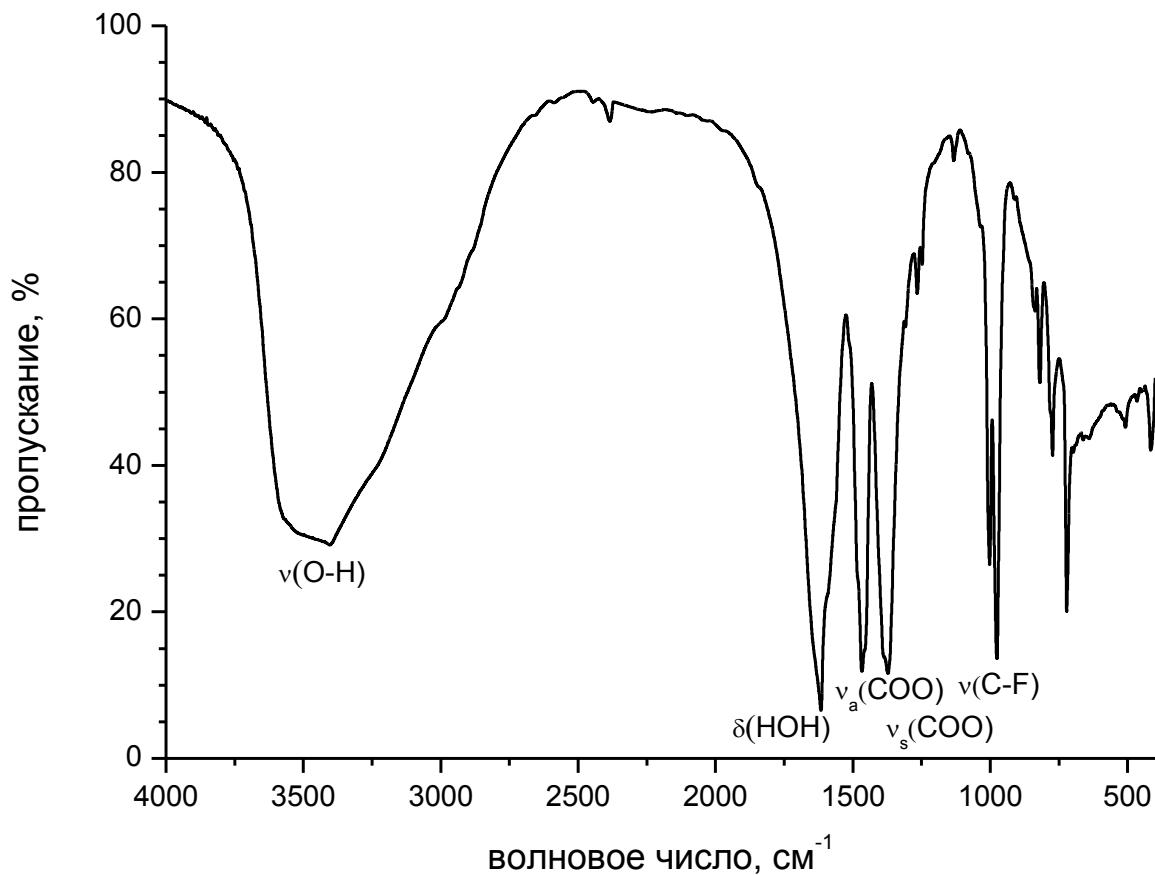


Рис. П32. ИК-спектр МОКП 18.



Рис. П33. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 18.

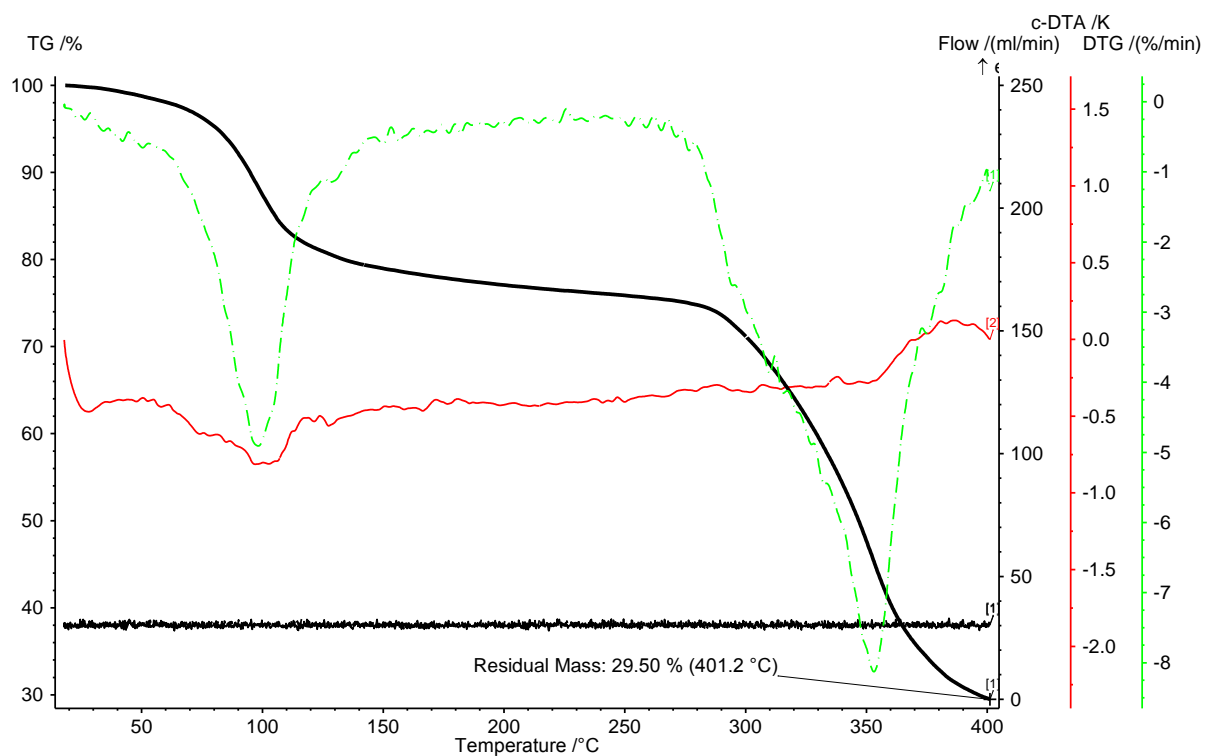


Рис. П34. Результаты термogrавиметрического анализа МОКП 18.

Экспериментальные данные для $[\text{Zn}_2(\text{dabco})(\text{oFBPDC})_2] \cdot 4,5\text{CH}_3\text{OH}$ (19)

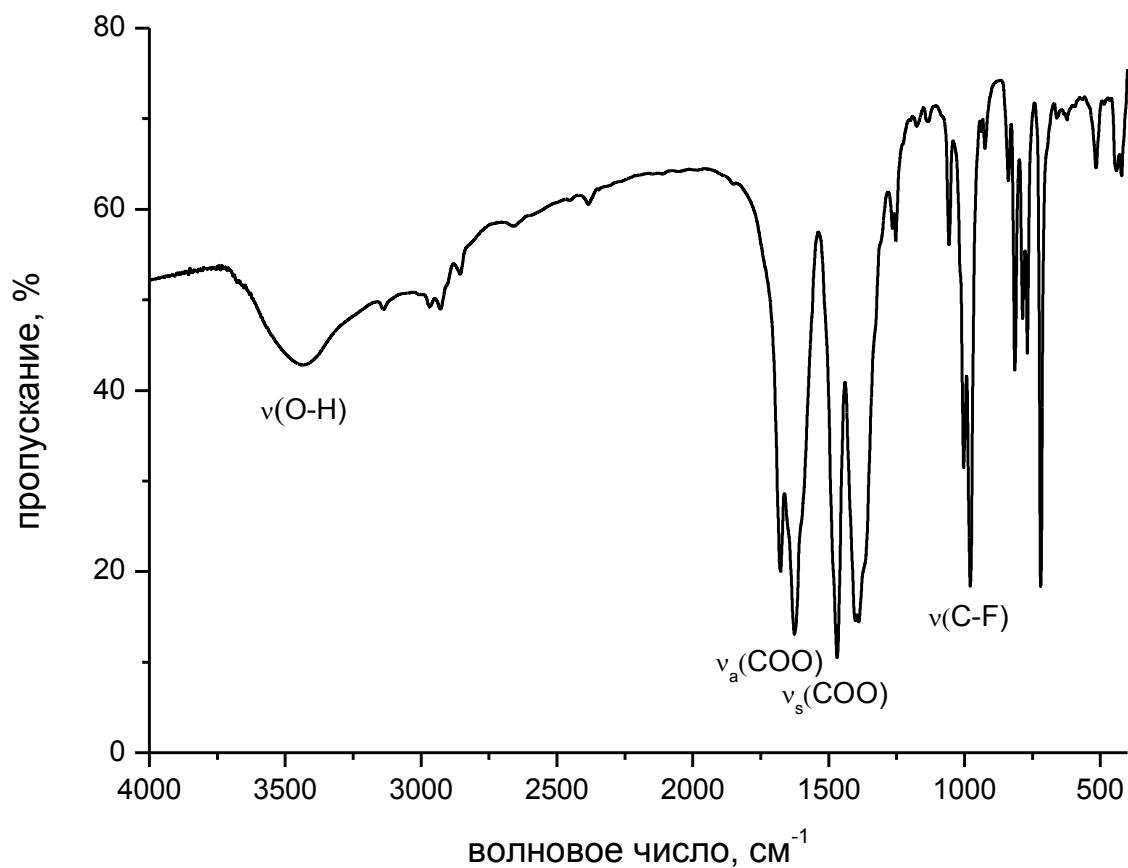


Рис. П35. ИК-спектр МОКП 19.

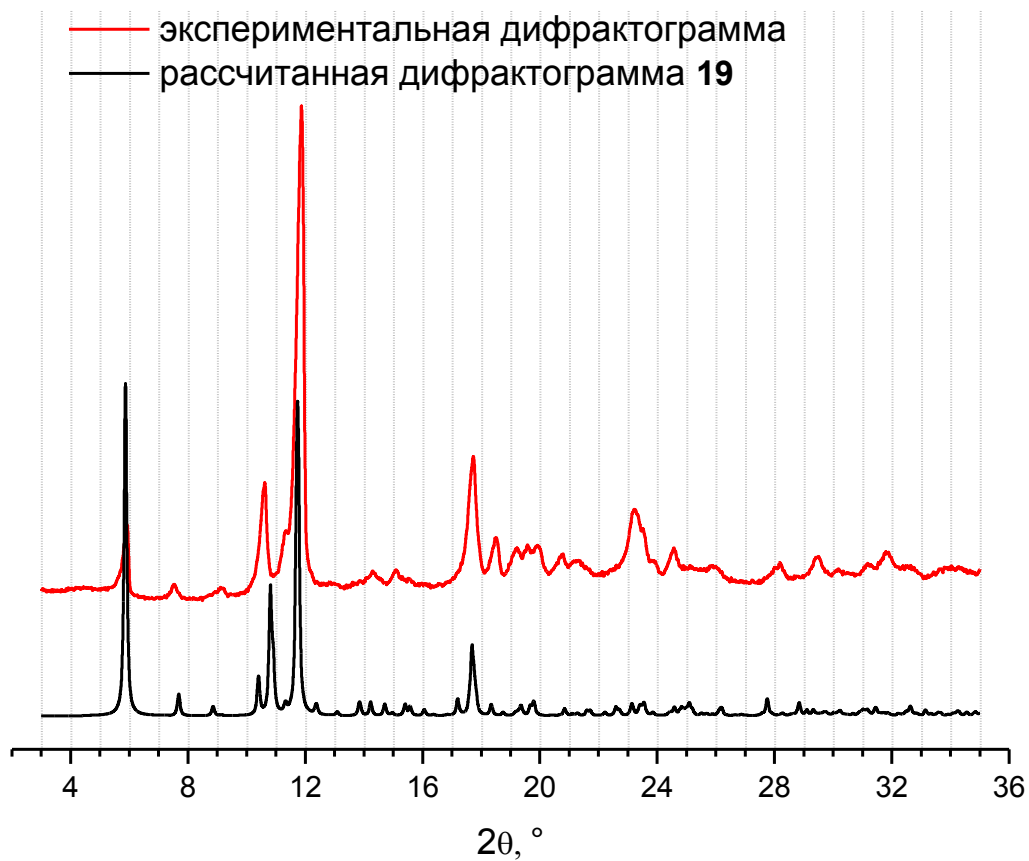


Рис. П36. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 19.

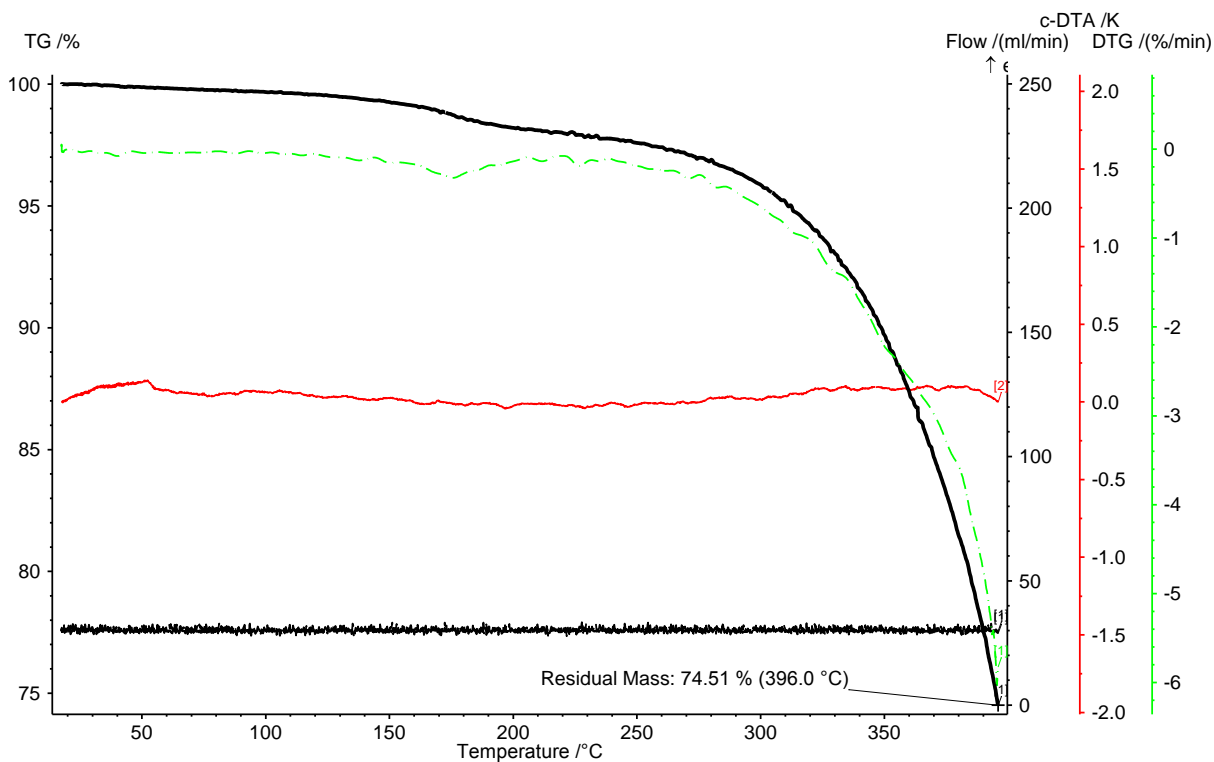


Рис. П37. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 19.

Экспериментальные данные для $(\text{H}_2\text{bpy})[\text{Zn}_2(\text{bpy})(\text{oFBPDC})_3]$ (20)

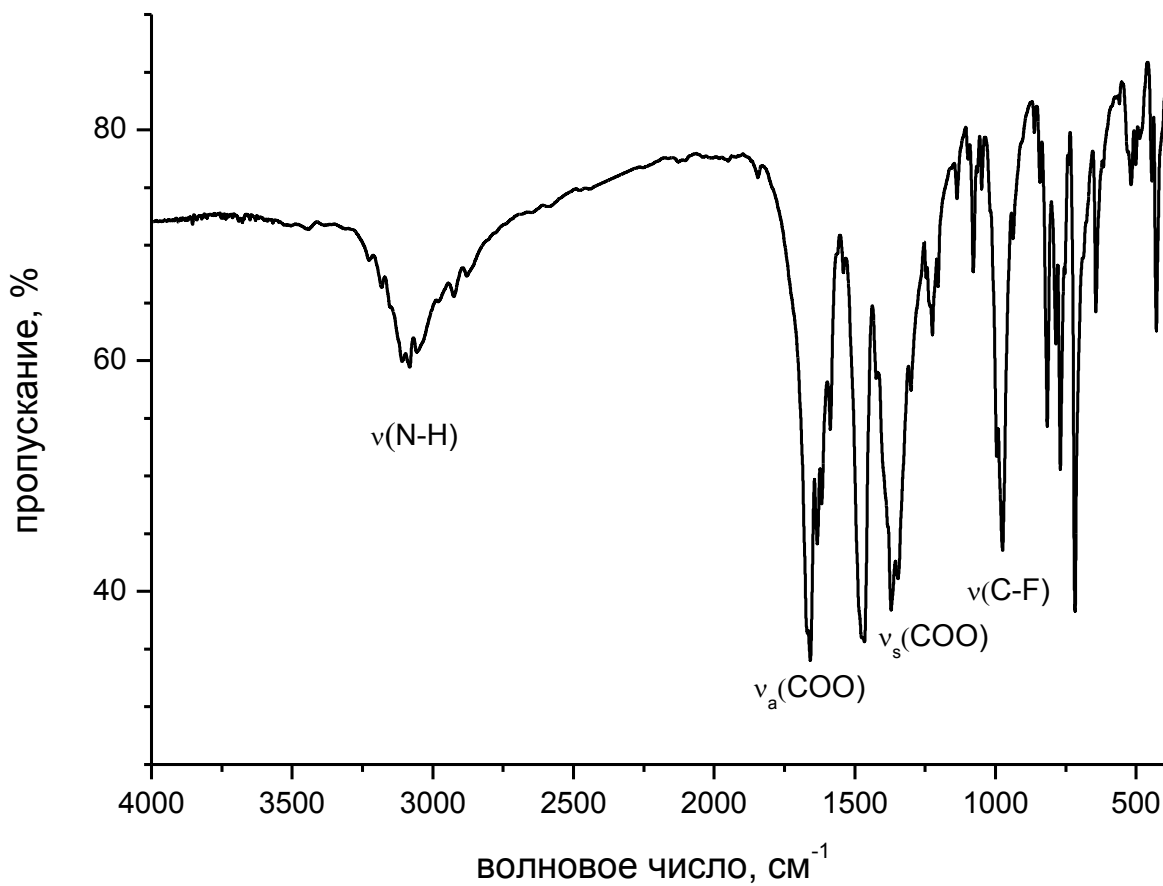


Рис. П38. ИК-спектр МОКП 20.



Рис. П39. Сравнение экспериментальной и рассчитанной дифрактограммы 20.

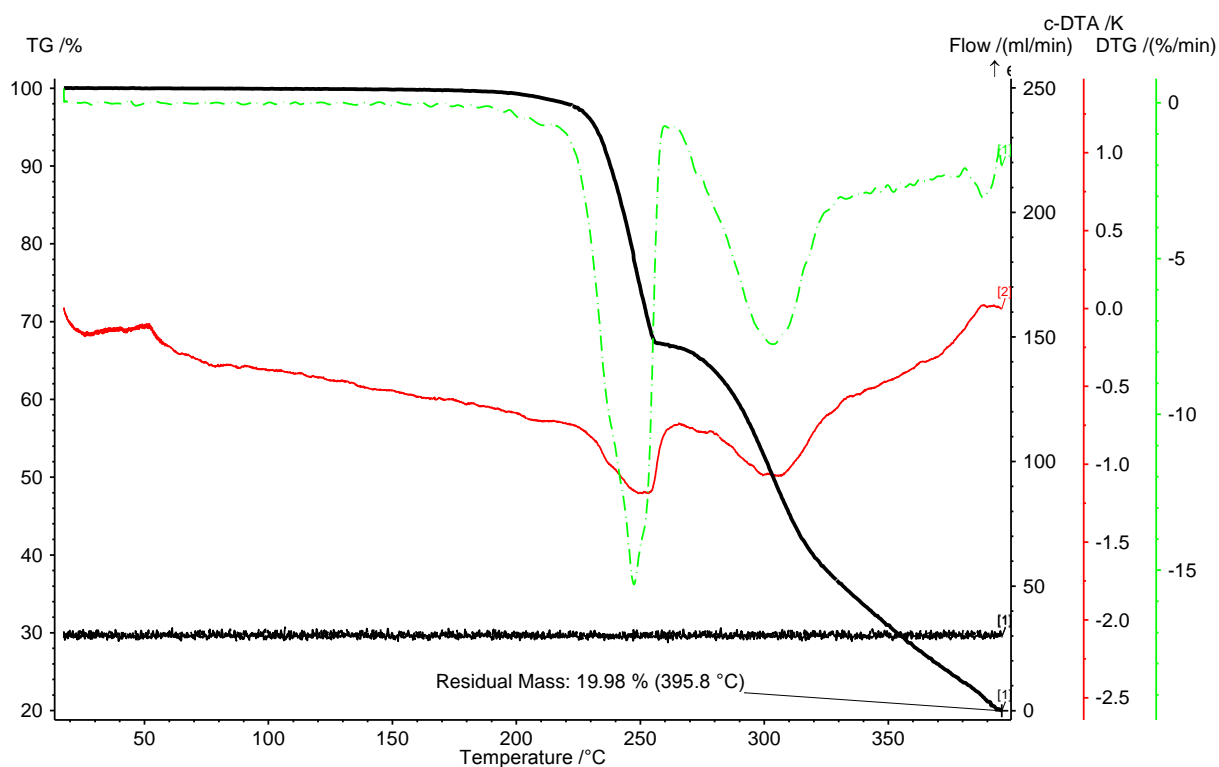


Рис. П40. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 20.

Экспериментальные данные для UiO-67-F8 (21)

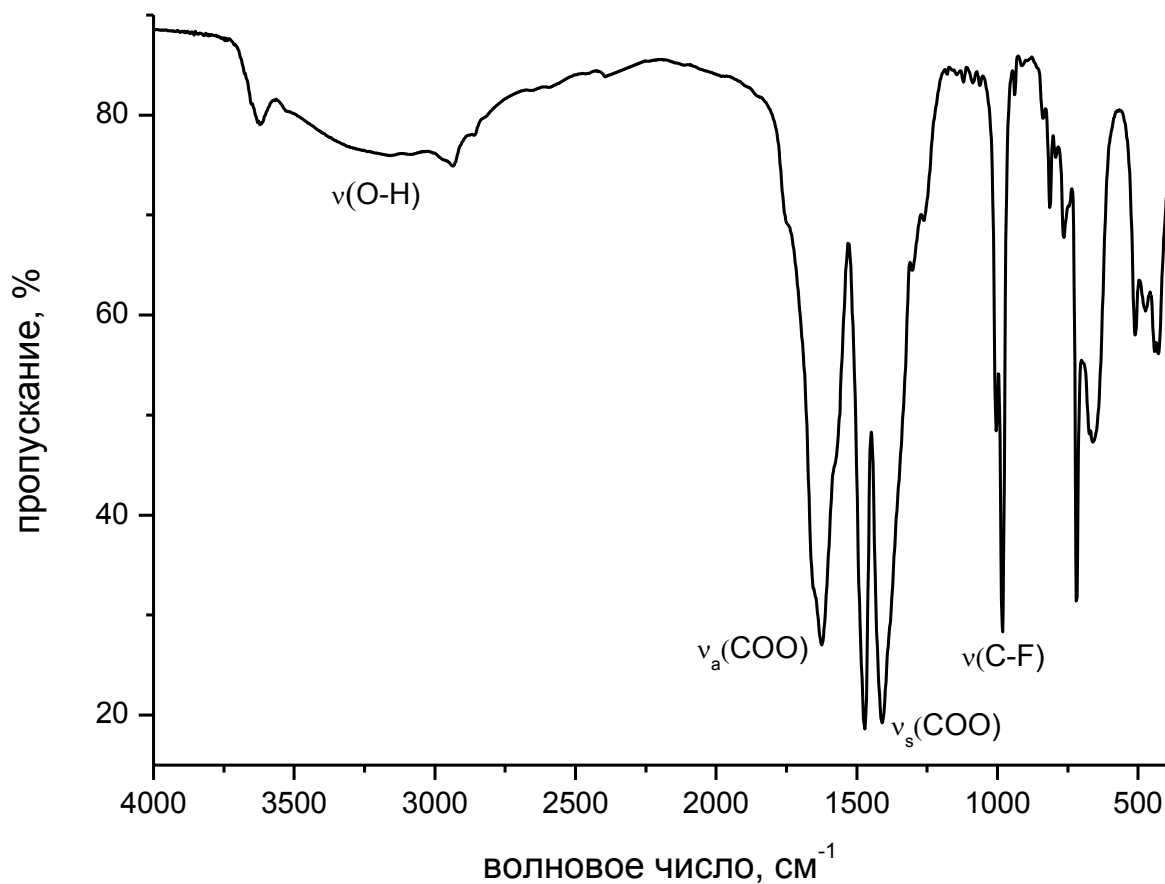


Рис. П41. ИК-спектр МОКП 21.

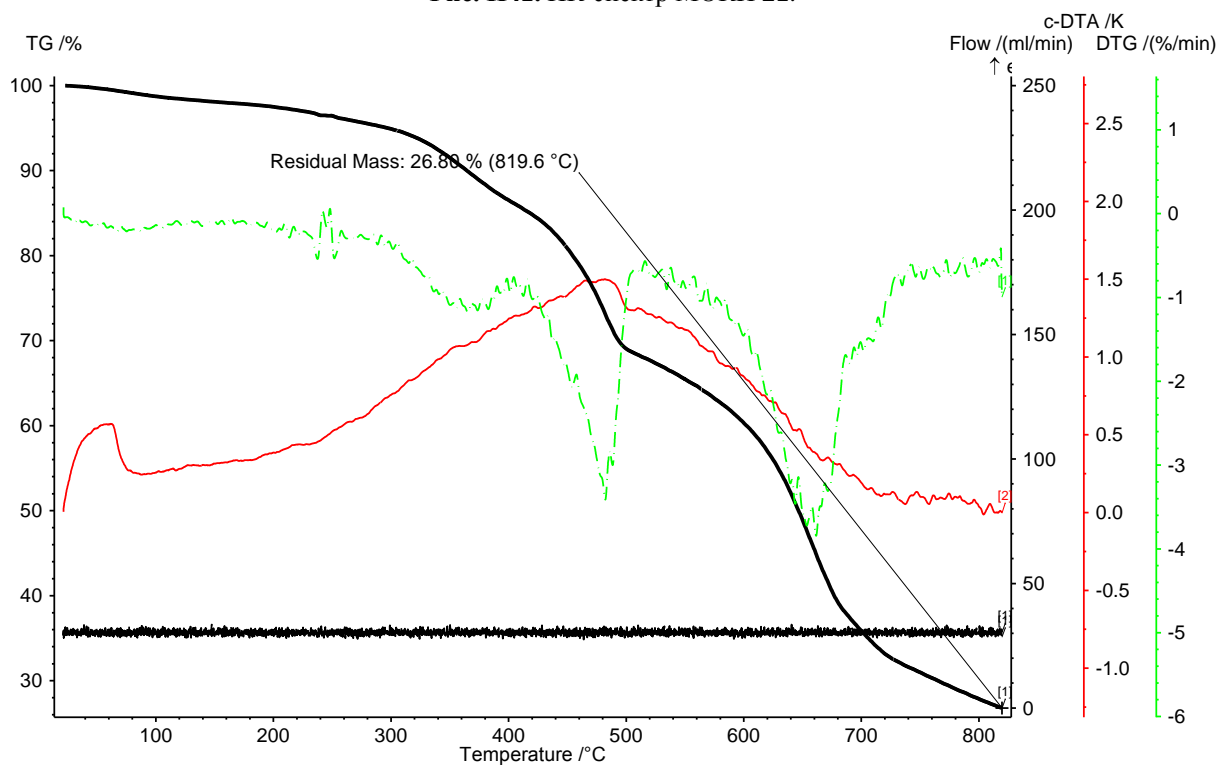


Рис. П42. Результаты термогравиметрического анализа МОКП 21.

Поиск оптимальных концентраций DMF и HNO₃ в синтезе UiO-67-F8

1) Варьирование количества DMF.

ZrCl₄ (6,0 мг, 0,025 ммоль), H₂OFBPDC (10,0 мг, 0,026 ммоль), iPrOH(4,0 мл)/HNO₃_{конц.}(20 мкл), 70°C.

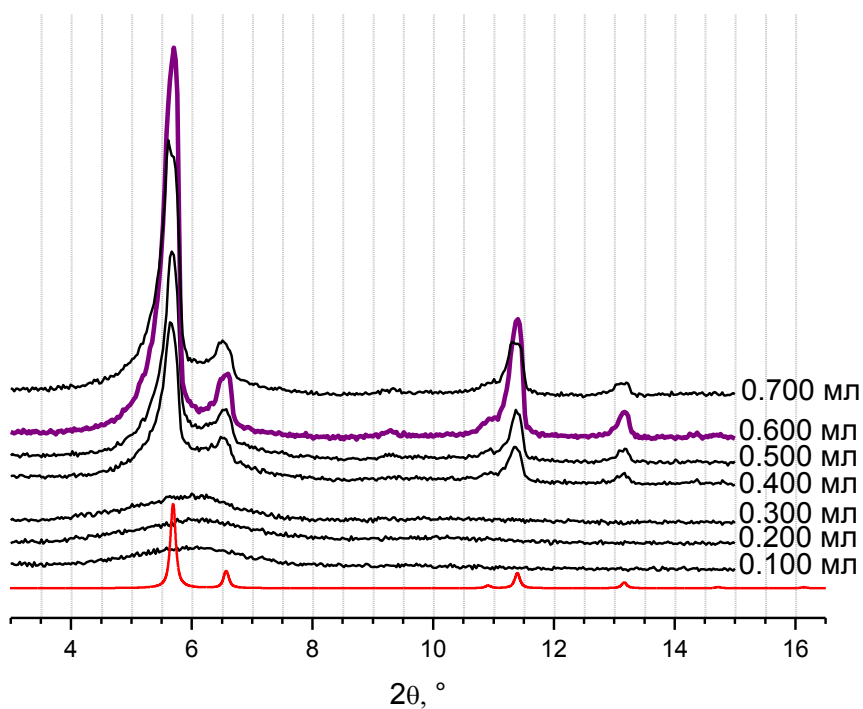


Рис. П43. Сравнение дифрактограмм осадков, полученных при различной концентрации DMF.

2) Варьирования количества HNO₃_{конц.}

ZrCl₄ (6,0 мг, 0,025 ммоль), H₂OFBPDC (10,0 мг, 0,026 ммоль), iPrOH(4,0 мл)/DMF(600 мкл), 70°C.

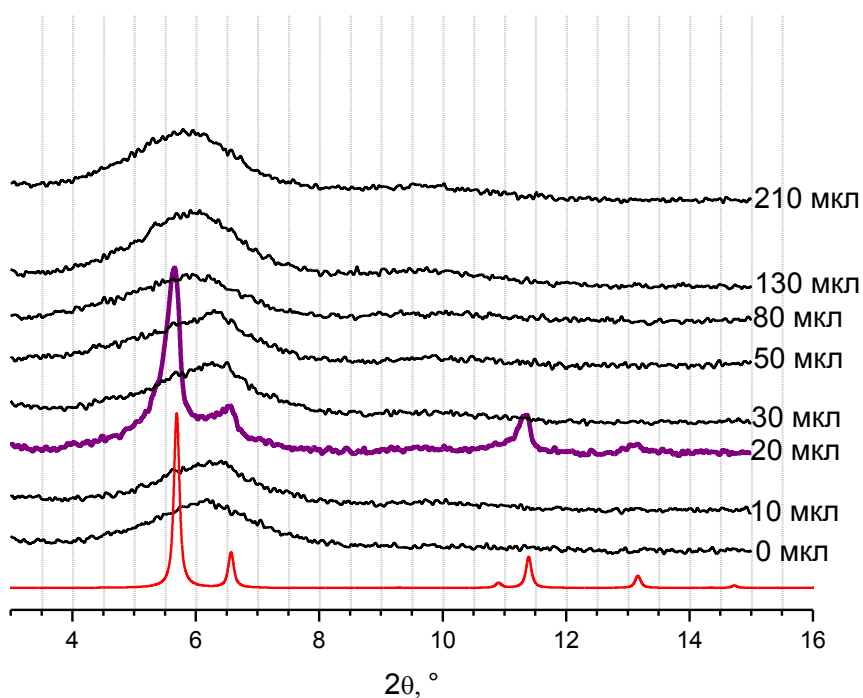


Рис. П44. Сравнение дифрактограмм осадков, полученных при различной концентрации HNO₃.

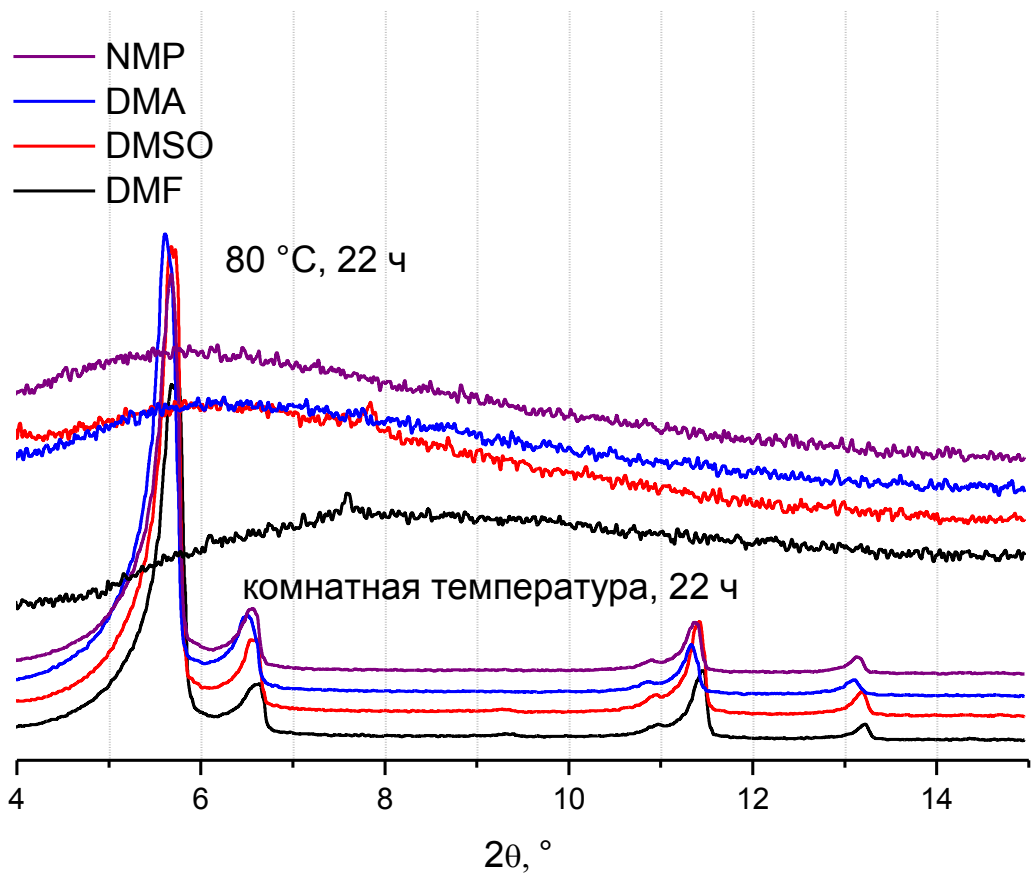


Рис. П45. Сравнение дифрактограмм образцов 21, подвергшихся обработке сильно координирующими растворителями при комнатной температуре и 80°C .

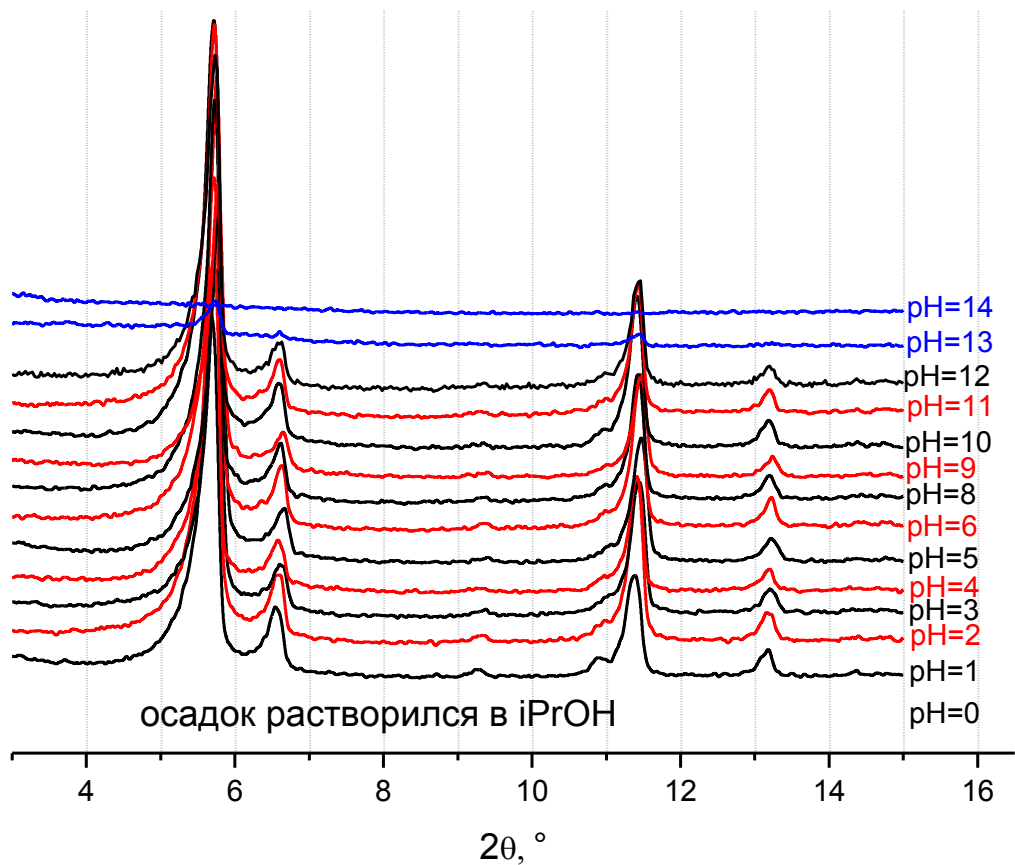


Рис. П46. Сравнение дифрактограмм образцов 21, подвергшихся обработке водными растворами NaOH и H_2SO_4 различной концентрации при комнатной температуре.

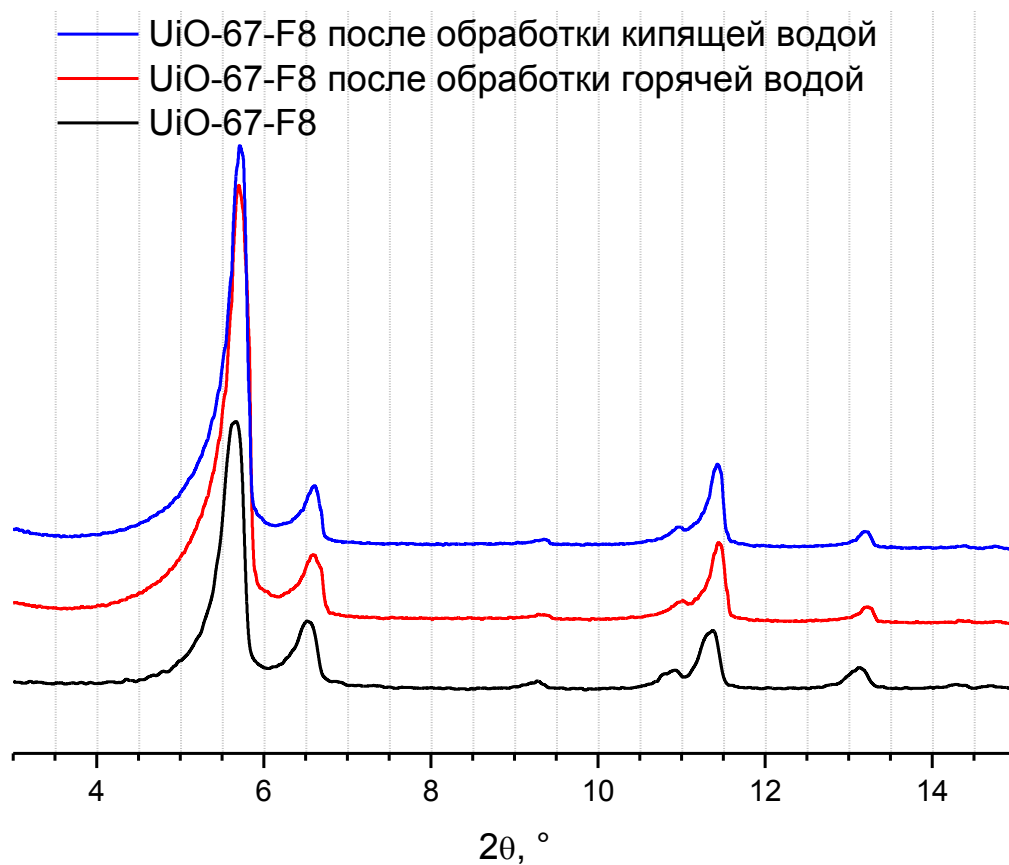


Рис. П47. Сравнение дифрактограмм исходного образца МОКП 21 и образцов, подвергшихся обработке горячей и кипящей водой.

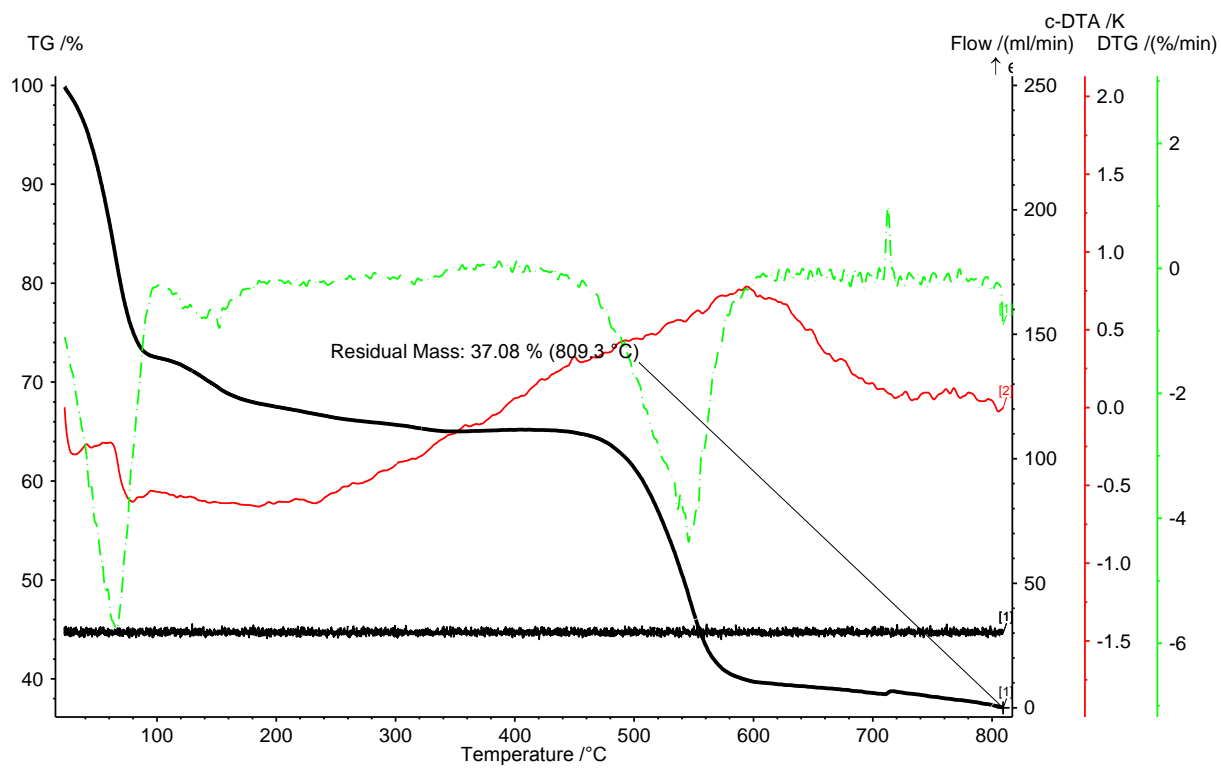


Рис. П48. Результаты термогравиметрического анализа образца UiO-67, промытого тетрагидрофураном, в токе гелия.

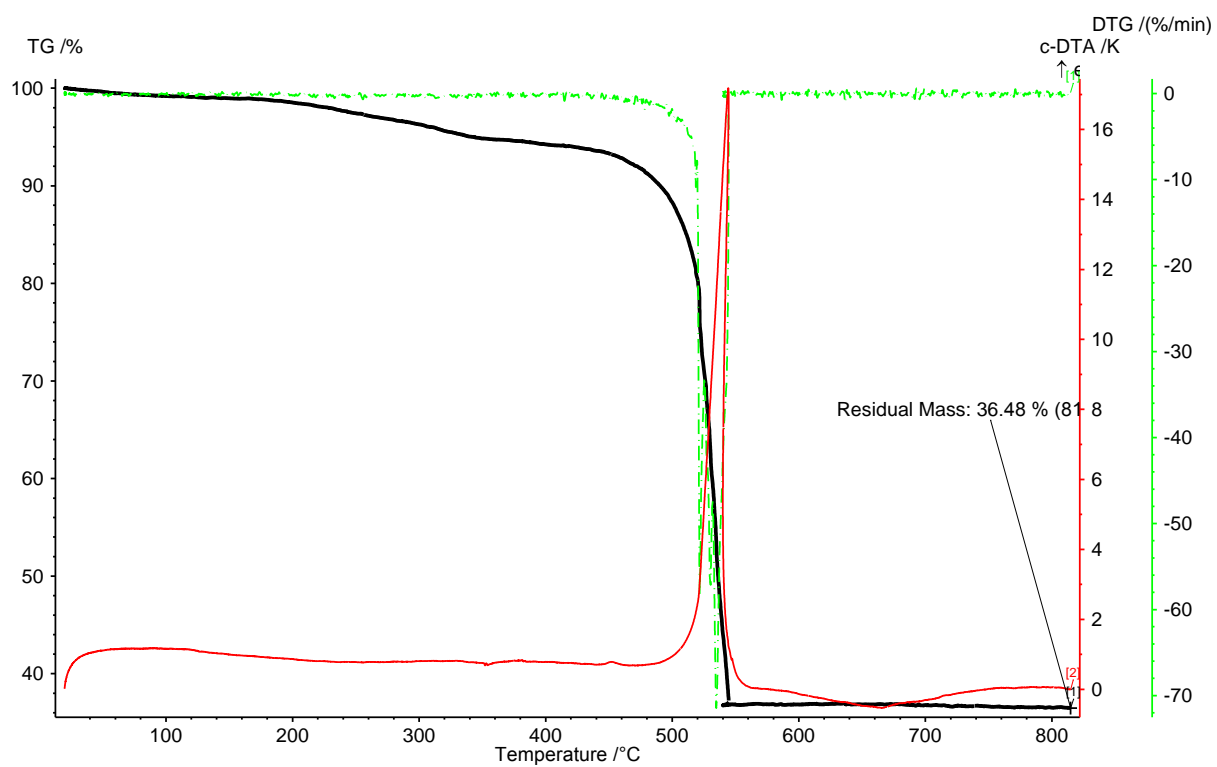


Рис. П49. Результаты термогравиметрического анализа образца UiO-67 после высушивания в вакууме в токе O₂/Ar.