

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

На правах рукописи

БУРЛАК Павел Владимирович

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
НА ОСНОВЕ 1,3-БИС(2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЛ)ПРОПАНА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Коваленко Константин Александрович

Новосибирск 2022

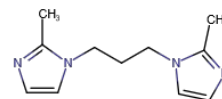
Оглавление

Структурные формулы органических соединений и их краткие сокращения, упоминаемые в обзоре.....	4
Введение.....	10
1 Обзор литературы.....	17
1.1 Введение.....	17
1.1.1 Основные термины и понятия.....	17
1.2 Гибкие металл–органические координационные полимеры.....	19
1.2.1 Дыхание.....	21
1.2.1.1 Изменение геометрии металлоцентра.....	22
1.2.1.2 Изменение координационного числа металлоцентра.....	24
1.2.2 Набухание.....	26
1.2.2.1 Вращение линкера.....	27
1.2.2.2 Искривление жесткого лиганда.....	29
1.2.2.3 Подвижность за счет алифатического фрагмента в лиганде.....	30
1.2.3 Смещение подсети.....	30
1.2.3.1 Смещение слоев.....	31
1.2.3.2 Смещение взаимопроросших каркасов.....	32
1.2.3.3 Изменение степени взаимопрорастания каркасов в МОКП.....	33
1.2.4 Вращение линкера или групп атомов в органических лигандах.....	35
1.2.4.1 Вращение жесткого лиганда.....	35
1.2.4.2 Подвижность функциональной боковой группы линкера.....	36
1.3 Селективная адсорбция на МОКП.....	39
1.3.1 Селективная адсорбция за счет специфических центров.....	39
1.3.1.1 Наличие ненасыщенных координационных центров в МОКП.....	39
1.3.1.2 Функциональная группа органического линкера.....	40
1.3.1.3 Взаимодействие с π -системой линкеров.....	42
1.3.2 Молекулярно-ситовой эффект.....	44
1.3.3 Селективная адсорбция за счет структурных деформаций МОКП.....	45
1.3.4 Влияние кинетических эффектов на селективность адсорбции.....	47
1.4 Координационные полимеры с люминесцентными свойствами.....	50
1.4.1 Механизмы люминесценции в МОКП.....	50
1.4.2 Сенсорные материалы на основе МОКП.....	52
1.4.2.1 Сенсор на различные растворители.....	52
1.4.2.2 Сенсор на детектирование взрывчатых веществ.....	54
1.4.3 Световые устройства на основе МОКП.....	55
1.5 МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана.....	58
2 Экспериментальная часть.....	63
2.1 Оборудование и реактивы.....	63
2.2 Синтезы.....	63
2.2.1.1 Синтез 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана.....	63
2.2.1.2 $[\text{Zn}_2(\text{iph})_2(\text{bmip})_2]$ (1).....	64
2.2.1.3 $[\text{Zn}_4(\text{iph})_4(\text{bmip})_3]$ (2).....	64
2.2.1.4 $[\text{Zn}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$ (3).....	65
2.2.1.5 $[\text{Zn}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$ (4).....	65
2.2.1.6 $[\text{Co}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$ (5).....	65
2.2.1.7 $[\text{Co}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$ (6).....	66
2.2.1.8 $[\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$; $x = 0.8$ (7), 0.6 (8), 0.4 (9).....	66
2.2.1.9 $[\text{Cd}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$ (10·Sol; Sol = DMF, Et ₂ O).....	67
2.2.1.10 $[\text{Cd}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$ (11·Sol; Sol = DMF, Et ₂ O, EtOH, H ₂ O).....	67

2.2.1.11 [Cd ₃ (bdc-Br) ₃ (bmip) ₂] (12).....	68
2.2.1.12 [Cd ₃ (bdc-NO ₂) ₃ (bmip) ₂] (13).....	68
2.2.1.13 [Cu ₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (bdc-Br) ₅ (bmip) ₂] (14).....	68
2.2.1.14 [Cu ₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂ (bdc-NO ₂) ₅ (bmip) ₂] (15).....	69
2.3 Физико-химические методы.....	69
3 Обсуждение результатов.....	73
3.1 Координационные полимеры на основе изофталевой кислоты и цинка.....	73
3.2 Координационные полимеры на основе мооядерных вторичных строительных блоков.....	83
3.2.1 Координационные полимеры на основе мооядерных вторичных строительных блоков цинка и кобальта.....	84
3.2.2 Координационные полимеры на основе мооядерных вторичных строительных блоков кадмия.....	91
3.3 Координационные полимеры на основе нитро- и бромтерефталевых кислот и полиядерных вторичных строительных блоков.....	102
3.3.1 Координационные полимеры на основе полиядерных вторичных строительных блоков кадмия.....	103
3.3.2 Координационные полимеры на основе полиядерных вторичных строительных блоков меди.....	107
Заключение.....	119
Результаты и выводы.....	121
Список литературы.....	123
Благодарности.....	134
Приложения.....	135

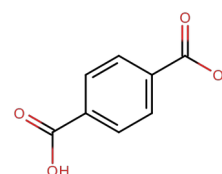
Структурные формулы органических соединений и их краткие сокращения, упоминаемые в обзоре

bmip 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан



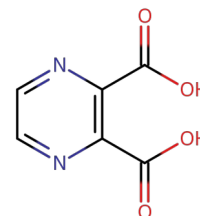
H₂bdc

1,4-бензолдикарбоновая кислота
(терефталевая кислота)



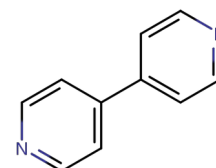
H₂pzdc

2,3-пирозиндикарбоновая кислота



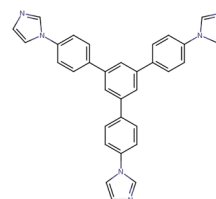
bpy

4,4'-бипиридил



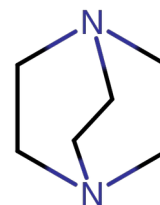
tipb

1,3,5-трис-(*n*-имидазолилфенил)бензол



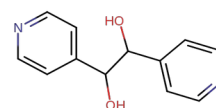
dabco

1,4-дiazобикакло[2.2.2]октан

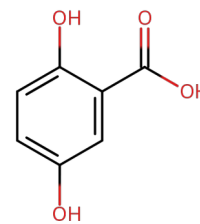


dpug

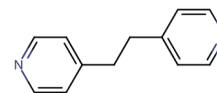
1,2-ди(4-пиридил)гликоль



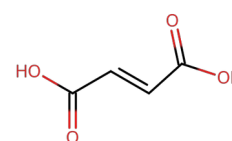
Hdhbc 2,5-дигидроксибензойная кислота



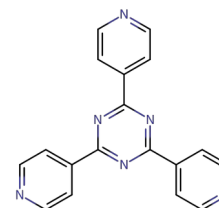
bpe 1,2-бис(4-пиридил)этилен



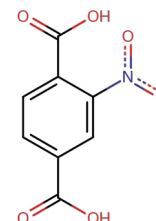
фумаровая кислота (транс-бутендиовая кислота)



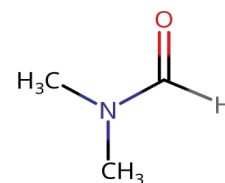
2,4,6-трис-(4-пиридил)триазин



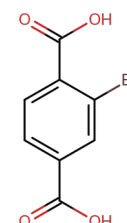
H₂bdc-NO₂ 2-нитротерефталевая кислота



dmf N,N-Диметилформаид

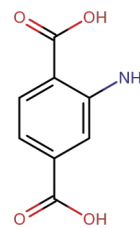


H₂bdc-Br 2-бромтерефталевая кислота



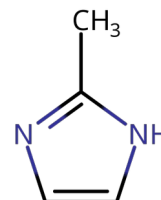
H₂bdc-NH₂

2-аминотерефталевая кислота



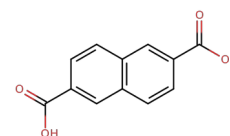
2-MeIm

2-метилимидазол



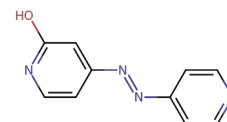
H₂ndc

нафталин-2,6-дикарбоновая кислота



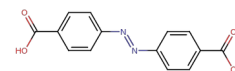
azobpy

3-азофенил- 4,4'-бипиридин



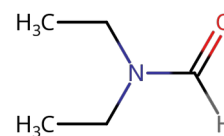
H₂azdc

азобензол-4,4'-дикарбоновая кислота

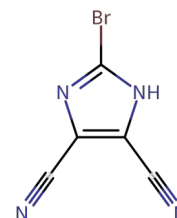


def

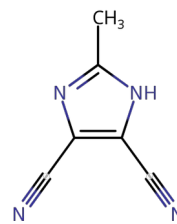
N,N-диэтилформамид



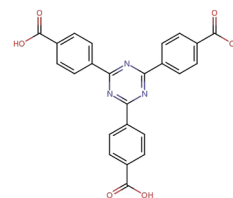
2-бром-4,5-дицианоимидазол



2-метил-4,5-дицианоимдазол

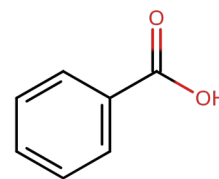
H₃tatb

4,4',4''-S-триазин-2,4,6-триилтрибензойная кислота



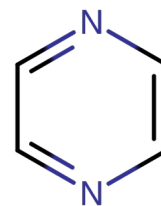
Hbza

бензойная кислота

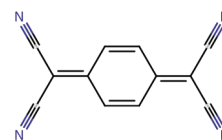


pyz

пиразин

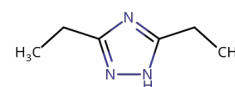


TCNQ

7,7,8,8-тетрациано-*n*-хинодиметан

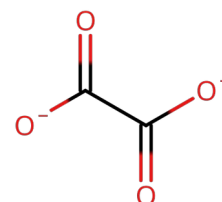
Hetz

3,5-диэтил-1,2,4-триазол



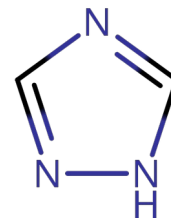
ox

оксалат



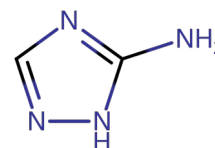
trz

1,2,4-триазол



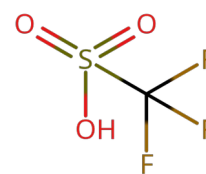
atrz

3-амино-1,2,4-триазол



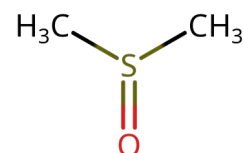
HOTf

трифторметилсульфовая кислота



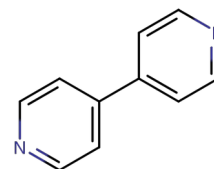
DMSO

диметилсульфоксид

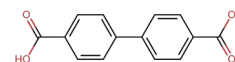


2,2'-bpy

2,2'-бипиридил

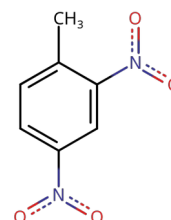
H₂bpdс

4,4'-бифенилдикарбоновая кислота

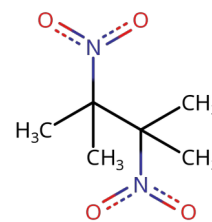


DNT

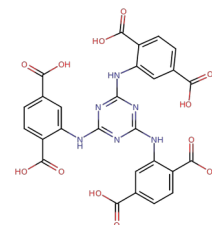
2,4-динитротолуол



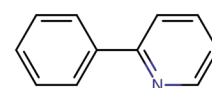
DMNB 2,3-диметил-2,3-динитробутан



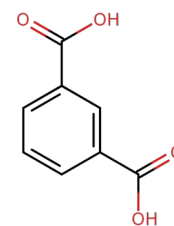
H₆tatpt 2,4,6-трис(2,5-дикарбоксилфениламино)-
1,3,5-триазин



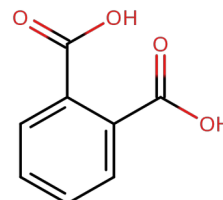
Hppу 2-фенилпиридин



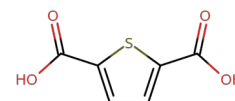
H₂iph 1,3-бензолдикарбоновая кислота
(изофталеваая кислота)



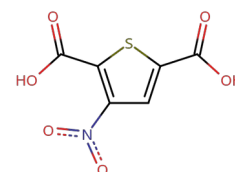
1,2-bdcH₂ 1,2-бензолдикарбоновая кислота



H₂tdc тиофен-2,5-дикарбоновая кислота



H₂ntdc тиофен-3-нитро-2,5-дикарбоновая кислота



Введение

Актуальность темы исследования

Металл–органические координационные полимеры (МОКП) — активно развивающийся и исследуемый класс соединений в направлениях химического синтеза, материаловедения и других смежных областях. Использование большого количества неорганических строительных блоков, помноженное на бесконечное количество органических линкеров, вместе с возможностями направлять синтез по необходимому маршруту, позволяют получать МОКП, созданные специально под решаемую задачу, с разнообразными свойствами. Функциональные материалы, построенные на основе металл–органических координационных полимеров могут обладать высокой каталитической активностью, высокой сорбционной ёмкостью и селективностью, оптическими, сенсорными, магнитными и другими свойствами. Большое количество публикаций, лишь увеличивающееся из года в год, подтверждает всё возрастающий интерес к химии металл–органических координационных полимеров. Ведутся работы как в направлении синтеза новых координационных полимеров, так и в изучении функциональных свойств ранее полученных, предпринимаются попытки промышленного внедрения МОКП в технологически важных областях. Таким образом, высокие площади поверхности, доступность исходных реагентов для синтеза, а также достаточная термическая и гидролитическая стабильность МОКП делают их перспективными материалами для разработки передовых функциональных материалов.

На данный момент, подавляющее большинство МОКП построено на основе структурно жестких ароматических карбоксилатных и N-донорных лигандов, позволяющих прогнозировать ход синтеза и структуры получаемых продуктов. Перспективными, но изученными в меньшей степени, являются лиганды, в структуру которых входят алифатические мостики, дающие лиганду конформационную гибкость, которая впоследствии может передаваться и МОКП. Такая подвижность дает совершенно иное свойство полученным материалам на их основе — «конформационная гибкость». Гибкость приводит к вариативности и получению уникальных структур, которые могут быть перспективными в направлениях сорбции и разделения газов и жидкостей, хранения субстратов, изучения фотофизических и других свойств.

Настоящая работа направлена на разработку методов синтеза МОКП, содержащими два типа лигандов одновременно: структурно жёсткие ароматические карбоксилаты и

N-донорные лиганды с алифатическими мостиковыми группами, определение их строения, возможности структурных трансформаций и исследование функциональных свойств полученных МОКП.

Степень разработанности темы исследования

Несмотря на известность такого ряда органических N-донорных лигандов, как α,ω -бис(2-метилимидазолил)алканы, где присутствует алифатический мостик из метиленовых групп $-(CH_2)_x-$, на начало данной работы было получено ограниченное число примеров МОКП на их основе. Наиболее хорошо изученными являются МОКП, содержащие такие лиганды с $x = 4, 5, 6$. Более короткие лиганды с $x = 2, 3$ изучены в меньшей степени, и число известных МОКП на основе таких лигандов на начало данной работы насчитывало лишь пару десятков примеров.

1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропан (bmir) благодаря своему строению и составу является хорошим кандидатом для получения новых МОКП. Длина 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (расстояние между донорными атомами азота) способна изменяться в широких пределах от $\sim 5.5 \text{ \AA}$ до почти 9 \AA . Наличие метильных групп в имидазольном кольце может способствовать формированию более открытых структур с более высокой пористостью и площадью поверхности, как это ранее было продемонстрировано на примере имидазолатных цинковых каркасов: с имидазолом образуется ультрамикropористый ZIF-4, тогда как при использовании 2-метилимидазола образуется более пористый ZIF-8. Кроме того, наличие различных «боковых» групп в лигандах может способствовать уменьшению степени взаимопрорастания каркасов в образующихся соединениях. При наличии в лигандах функциональных групп, например, нитро-группы или заместителей галогенов можно ожидать специфических взаимодействий с этими группами молекул-адсорбатов, что будет оказывать влияние на проявляемые адсорбционные и(или) люминесцентные свойства.

Целью данной работы являлся синтез, исследование строения и свойств новых металл–органических координационных полимеров на основе двух типов лигандов: структурно жестких ароматических дикарбоксилатов и гибкого 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропана.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

- 1) Разработка методов синтеза новых металл–органических координационных полимеров на основе 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)-пропана, получение

монокристаллов соединений и установление их строения с помощью рентгеноструктурного анализа.

- 2) Идентификация и исследования физико-химических свойств полученных МОКП современными методами, включая рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию, термический анализ, исследование фотофизических свойств и др. методы. При выявлении динамических структурных изменений установление причин и факторов, вызывающих данные структурные изменения.
- 3) Подробное исследование адсорбционных свойств полученных пористых МОКП по отношению к различным газам (N_2 , CO_2 , углеводороды), а также к парам (бензол, циклогексан): получение изотерм адсорбции при нескольких температурах, определение емкости сорбентов, расчет теплот адсорбции, выявление селективности по отношению к смесям газов и паров, расчёт факторов селективности адсорбции с использованием различных подходов, проведение динамических адсорбционных экспериментов для выявления потенциала полученных МОКП для реальных процессов разделения.

Научная новизна работы

Синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 20 новых металл–органических координационных полимеров, содержащих конформационно подвижный лиганд с алифатическим мостиком (1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)пропан) и установлена кристаллическая структура методом РСА монокристаллов для 13 из них. Выявлены связи между условиями синтеза новых соединений и их строением.

Показано, что увеличение нуклеарности неорганического строительного блока в целом приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП с высокой площадью удельной поверхности. МОКП на основе моноядерных $Zn(II)$ и $Cd(II)$ склонны к структурным трансформациям при замене или удалении гостевых молекул.

Установлено, что моноядерные соединения $Cd(II)$ на основе нитро- и бромтерефталатных лигандов являются высоко лабильными и претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с сохранением монокристаллов. Установлены структуры и модели структур некоторых полиморфных модификаций, образующихся при замене растворителя.

На основе $Cu(II)$ получены перманентно пористые МОКП $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-X)_5(bmip)_2] \cdot nG$ ($X = Br, NO_2$; $G = DMF, H_2O$), построенные из двух типов

неорганических строительных блоков: четырёхядерных и биядерных. Изучены газоадсорбционные свойства данных МОКП. Показано, в том числе с помощью квантово-химических расчетов, что высокая энергия адсорбции этилена и ацетилен обусловлена особенностями строения данных МОКП. В экспериментах по динамическому разделению газовых смесей продемонстрирована высокая эффективность очистки метана от C_2 -углеводородов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Синтез новых МОКП, на основе двух типов лигандов: структурно гибкого 1,3-бис(2метил-имидазолил)пропана и структурно жестких карбоксилатных лигандов, является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты по условиям синтеза могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, осуществляющих исследования в направлении синтеза и изучения реакционной способности координационных соединений.

С помощью рентгеноструктурного анализа изучены взаимные превращения различных полиморфных модификаций $[Cd(bdc-X)(bmip)] \cdot G$ при замене и удалении гостевых молекул. Исследования подобного рода сравнительно редки в литературе. Показано, что за высокую структурную лабильность МОКП отвечает конформационно гибкий лиганд $bmip$ и моноядерные кадмиевые узлы, для которых сравнительно легко возможны как изменение валентных углов (за счёт искажения координационного полиэдра), так и перекоординации лигандов, находящихся близко друг к другу в кристаллической структуре. Движущей силой структурных трансформаций являются тенденция к формированию более плотных структур, природа гостевых молекул и их способность образовывать нековалентные взаимодействия с каркасами.

Изучена адсорбция промышленно важных газов: метана, C_2 -углеводородов (ацетилен, этилен, этан), а также паров бензола и циклогексана соединениями $[Cd(bdc-X)(bmip)]$ и $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-X)_5(bmip)_2]$ ($X = Br, NO_2$). Изотермы адсорбции C_2 -углеводородов на соединениях кадмия согласуются с подвижной природой каркаса. Количество адсорбированного бензола из газовой фазы составляет 2.25 ммоль/г против 0.025 ммоль/г для циклогексана (на соединении $[Cd(bdc-Br)(bmip)]$). Соединения на основе меди(II) являются перманентно пористыми с высокими значениями площади поверхности (425 и 500 m^2/g для $X = Br$ и NO_2 соответственно). Эксперименты по динамическому разделению газовых смесей в потоке с использованием $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-NO_2)_5(bmip)_2]$ в качестве неподвижной фазы

подтвердили высокую производительность, которая для разделения смесей C_2H_2/CH_4 , C_2H_4/CH_4 , C_2H_6/CH_4 достигает значений 22, 21 и 17 ммоль/г соответственно, что является одними из лучших значений для МОКП.

Методология работы

Данная работа выполнена в области синтеза координационных полимеров. Большая часть работы состояла в разработке и оптимизации методик синтеза новых металл–органических координационных полимеров, выращивание их монокристаллов, для исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА), проводившегося в том числе и использованием синхротронного излучения. Ряд соединений получали при замене растворителя в полученных кристаллах. Для характеристики и доказательства чистоты данных соединений в работе проводились рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N) анализ, атомно-эмиссионный (ИСП-АЭС) анализ для определения содержания количества металлов в каркасе, термогравиметрический анализ (ТГА), исследования методом ИК-спектроскопии. Для изучения функциональных свойств проводили измерения люминесцентных свойств, изучение адсорбции паров и газов, а также разделение смеси газов в потоке.

На защиту выносятся:

- синтез и установление строения 20 новых металл–органических координационных полимеров на основе двух типов лигандов: структурно жестких дикарбоксилатов и гибкого 1,3-бис(2-метилимидазол-1-ил)-пропана;
- результаты исследования структурных превращений и дыхания каркасов на основе Cd(II) при замене гостевых молекул методами рентгеноструктурного анализа и адсорбции газов и паров;
- результаты исследования фотофизических свойств полученных комплексов Zn(II) и Cd(II) в твёрдом состоянии.
- результаты изучения адсорбционных свойств пористых МОКП на основе Cd(II), Cu(II);
- результаты исследований по прямому разделению бинарных и тройной смеси C_2 -углеводородов и метана в потоке с использованием в качестве неподвижной фазы МОКП $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-NO_2)_5(bmip)_2]$.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации докладывались автором на двух конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», Москва, 10–27 ноября 2020; XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev-2021», St. Petersburg, 6–10 September, 2021. Один доклад отмечен дипломом призёра.

Публикации

Результаты работы представлены в 2 статьях в рецензируемых журналах, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы 2 докладов на международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований

Экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов. Данные, полученные различными методами, согласуются между собой и воспроизводимы. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные синтезы и оптимизация их методик, рентгенофазовый анализ, интерпретация результатов элементного анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, исследования фотофизических свойств. Адсорбционные измерения и их интерпретация проводилась самостоятельно. Динамически сорбционные измерения проводились самостоятельно. Определение моделей и кристаллических структур полученных МОКП выполнено к.х.н. Д.Г. Самсоненко. Квантово-химические расчёты проведены к.х.н. А.С. Низовцевым. Обсуждение результатов и подготовка публикаций велись совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

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 1.4.1. Неорганическая химия.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 85 рисунков и 14 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения и списка литературы. Библиография — 136 ссылок.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках проектов РНФ № 19-73-20087 (руководитель В. П. Федин) и РФФИ № 20-33-90207 (руководитель К. А. Коваленко).

1 Обзор литературы

1.1 Введение

Первые металл–органические координационные полимеры (МОКП) были получены в конце 80-х годов XX века [1], [2]. За более, чем три десятка лет достигнут значительный прогресс в получении как самих металл–органических координационных полимеров, так и материалов на их основе. Интерес исследователей во всем мире к данному классу соединений обусловлен практически неограниченным разнообразием составов МОКП, большим многообразием топологий и структур, возможностями получения пористых соединений с варьированием пористости в широких пределах, подстройки структуры под конкретно решаемые задачи, пре- и постсинтетической модификацией структур и т. п. Потенциальные области применения МОКП также разнообразны, но наиболее перспективным на сегодняшний день выглядит использование МОКП в таких областях, как адсорбция, включая хранение трудно сжижающихся газов (водород, метан, ацетилен) [3], [4], [5] разделение газов (очистка природного газа, выделение ценных компонентов из природного газа: этана, пропана, гелия) [6], [7], [8] разделение промышленно важных смесей (например, бензол и циклогексан, изомерные ксилолы) [9], [10], [11], катализ [12], [13], [14].

Развитие этого направления химии, находящегося на стыке таких наук как координационная химия, материаловедение, физическая химия, кристаллохимия, закономерным образом привело к появлению новой терминологии, в первую очередь англоязычной [15]. К сожалению, далеко не все термины и понятия устоялись в русском языке, поэтому считаем целесообразным привести определения тех терминов и понятий, которые будут в дальнейшем использоваться в настоящей работе.

1.1.1 Основные термины и понятия

Металл–органические координационные полимеры (МОКП, англ. metal–organic frameworks, MOFs) — соединения с координационными связями металл–лиганд, где атомы или группы атомов металлов связаны мостиковыми органическими лигандами (линкерами) с образованием регулярной периодичной одномерной (цепочки), двухмерной (слои) или трехмерной (каркасы) структуры (рис. 1).

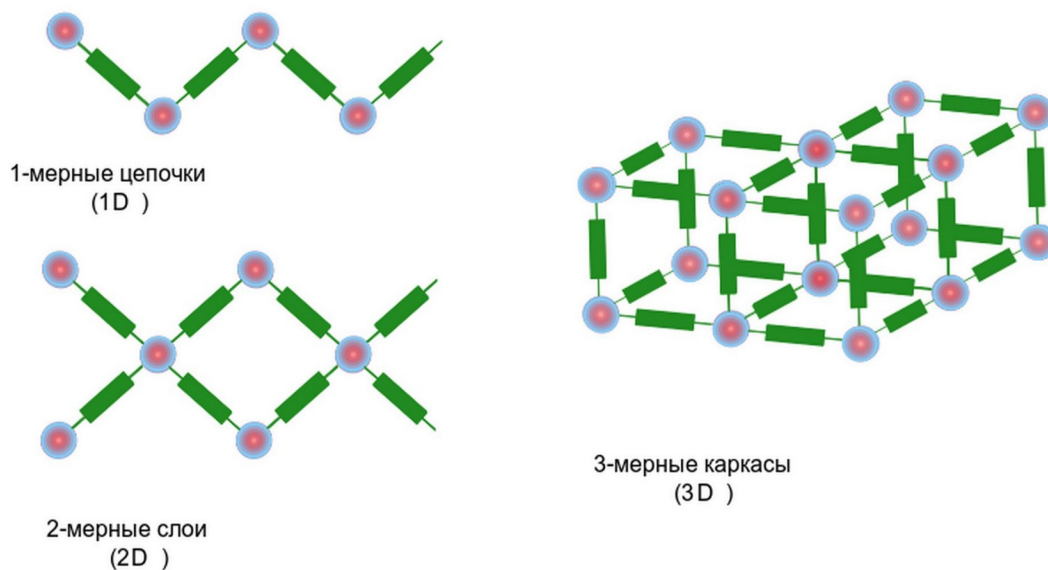


Рисунок 1. Классификация координационных полимеров по мерности сетки.

Пористыми координационными полимерами называют координационные полимеры, в структуре которых содержатся полости или каналы достаточного размера для обратимого включения различных гостей.

По размеру пор пористые материалы делятся на три типа согласно IUPAC [12]:

- с диаметром пор более 50 нм называются **макропористыми**;
- с диаметром от 2 до 50 нм называются **мезопористыми**;
- с диаметром менее 2 нм, называются **микропористыми**.

Металл–органическими каркасами (МОК) будем называть координационные полимеры за вычетом гостевых молекул независимо от возможности сохранения структуры последними. Следует отметить, что в англоязычной литературе словом *каркас* (framework) обозначают как собственно координационный каркас или сетку соединения, так и вещество в целом, включая гостевые молекулы. Однако в русскоязычной литературе целесообразно делать различия в этих понятиях, чтобы исключить путаницу. Поэтому вещество в целом будем называть координационный полимер, а под каркасом будем понимать часть структуры, образованную за счёт координационных связей и формирующую полимерную сетку соединения без учёта гостевых молекул.

Используя мостиковые органические лиганды одинаковой длины и содержащие похожие по природе, положению и типу функциональных групп заместители, можно получать семейства пористых МОК с одинаковым способом связывания металлических центров и близкими геометрическими характеристиками структуры (параметры

элементарной ячейки, линейные размеры и объем полостей и т.п.). Такие координационные полимеры с одинаковой кристаллической структурой, но различным составом называются *изоретикулярными*.

1.2 Гибкие металл–органические координационные полимеры

Наиболее обширной группой МОКП являются карбоксилатные соединения, построенные за счёт лигандов, содержащих несколько карбоксильных групп: анионы терефталевой, тримезиновой и других поликарбоновых кислот. Также часто для получения МОКП используют не только карбоксилатные лиганды, но и вспомогательные N-донорные лиганды [16]. Большое количество доступных органических лигандов, и способов связывания с металлом или полиядерным неорганическим строительным блоком, приводят к огромному количеству разнообразных каркасов.

Важно отметить, что для МОКП характерно наследование свойств его строительных блоков: например, магнитоактивные неорганические строительные блоки обуславливают проявление магнитных свойств координационным полимером, а хиральность в лиганде ведёт к образованию хиральных каркасов. При этом за счёт образования пористых структур, способных к обратимому включению гостей, возникают новые свойства, связанные с поверхностными явлениями: адсорбция, разделение, катализ. В случае использования конформационно нежёстких лигандов возможно получение МОКП, также обладающих различными видами структурных превращений вследствие передачи конформационной свободы и самому каркасу.

Гибкими металл–органическими координационными полимерами называются МОКП, которые обладая высокоупорядоченной структурой, имеют возможность к структурным деформациям и превращениям. Они представляют собой бистабильные или мультистабильные кристаллические системы с дальним структурным упорядочением и возможностью обратимой трансформации между состояниями. *Пористыми гибкими МОКП* они называются в том случае, если хотя бы одна из кристаллических фаз обладает пространством для обратимого включения гостевых молекул.

Предложенная проф. С. Китагава (S. Kitagawa) в 1998 году классификация пористых соединений относит гибкие каркасы к МОКП третьего поколения [17]. К первому поколению принадлежат микропористые соединения, которые остаются стабильными лишь при наличие в их полостях гостевых молекул, при этом в отсутствие гостей может происходить частичный

или полный коллапс структуры. МОКП второго поколения это стабильные и жёсткие каркасы, которые демонстрируют перманентную пористость, т. е. способны к обратимому удалению гостевых молекул и потому являются материалами с высокими площадями удельной поверхности и объемом пор. Материалами третьего поколения Китагава предложил считать каркасы, имеющие гибкую и динамическую структуру, отвечающую на внешнее воздействие, такое как свет, электрическое поле, включение гостевых молекул, обратимым изменением структуры и, соответственно, пористости [17]. Такие возможности гибких металл–органических координационных полимеров привлекают значительное внимание исследователей со всего мира, как новых нанопористых материалов для систем молекулярного распознавания, в приложениях для хранения и разделения газов, материалов с эффектом памяти [18], [19]. Исследования динамических структур важны также и с фундаментальной точки зрения.

Исторически первыми примерами гибких МОКП являются координационные полимеры семейств MIL-53 [20], MIL-88 [21], Co(BDP) [22] и DMOF-1 [23], открытые около 20 лет назад практически одновременно с началом развития химии МОКП в целом. Их гибкая природа была установлена в экспериментах по адсорбции-десорбции газов или жидкостей благодаря специфической ступенчатой форме изотерм адсорбции. Однако и по сей день гибкие МОКП являются наименее изученным классом металл–органических координационных полимеров, а их синтез и изучение сопряжены с рядом существенных трудностей, одной из которых является сложность установления структур в различных фазовых состояниях. Тем не менее, возможность управлять переключением структуры каркаса между его стабильными состояниями делает материалы на основе гибких МОКП уникальными, перспективными и интересными для многих областей практических применений.

Гибкость МОКП может достигаться условно благодаря четырем механизмам [24] (рис. 2):

- а) дыханию каркаса (breathing);
- б) набухания каркаса (swelling);
- в) смещению подсети координационного полимера (subnetwork displacement);
- г) вращению линкеров (linker twisting).

Зачастую в литературе все перечисленные механизмы структурных трансформаций гибких МОКП называют дыханием, тем не менее, в данной работе мы будем придерживаться обозначенной терминологии.

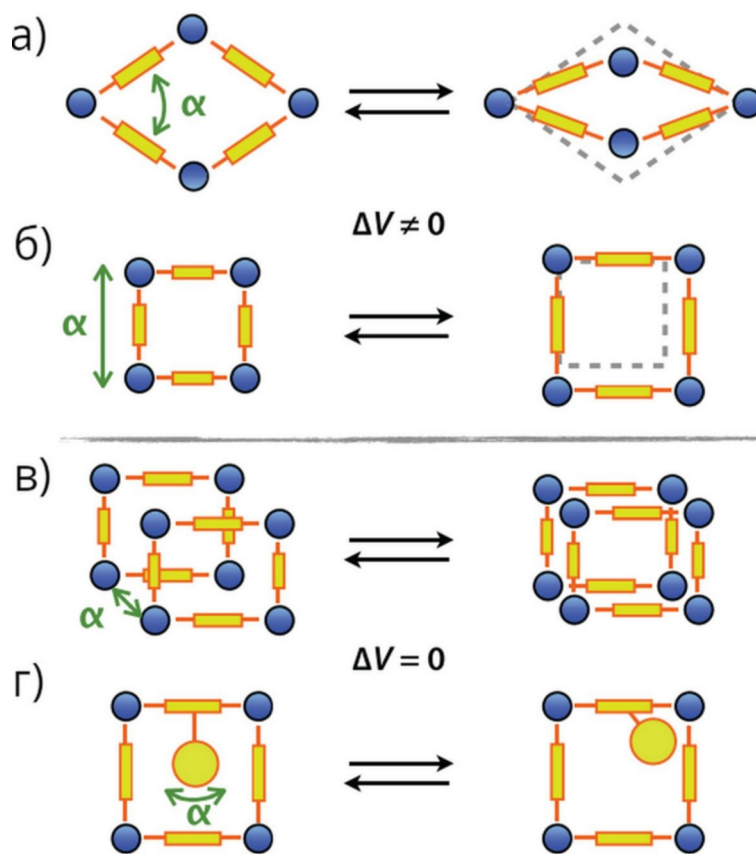


Рисунок 2. Схематичное изображение различных моделей гибкости в гибких МОКП: а) дыхание каркаса; б) набухание каркаса; в) смещение подсети каркаса; г) вращение линкера [24].

Между представленными вариантами структурной гибкости есть существенные различия. Так, в результате дыхания и набухания каркаса (механизмы а и б) наблюдается изменение объема элементарной ячейки. В случае реализации гибкости за счет смещения подсети каркаса или вращения линкеров (механизмы в и г) объем элементарной ячейки остается постоянным, но при этом наблюдается изменение свободного объема [25]. Рассмотрим различные варианты гибкости каркасов подробнее.

1.2.1 Дыхание

В биологии и физиологии дыханием принято называть газообмен между легкими и окружающей средой, который сопровождается сменой сжатия и расширения самих легких. По аналогии в химии МОКП под дыханием понимают обратимые переходы структуры, во время которых существенное смещение атомов каркаса сопровождается изменением объема

элементарной ячейки. При этом у двух различных фаз отличаются параметры элементарной ячейки, а также зачастую и кристаллографические группы симметрии. С. Китагава указывает, что под существенным смещением атомов следует подразумевать смещение на 0.8 \AA и более [17]. Существуют два основных способа реализации механизма дыхания в гибких МОКП: изменение геометрии и координационного числа металлоцентра.

1.2.1.1 *Изменение геометрии металлоцентра*

Самый простой способ реализации дыхания МОКП — изменение геометрии металлоцентра, которое достигается за счет изменения валентных углов в структуре каркаса. Именно данным способом осуществляется дыхание МОКП одного из самых известных семейств дышащих каркасов MIL-53 ($[\text{M}(\text{OH})(\text{bdc})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, H_2bdc — терефталевая кислота, $\text{M} = \text{Al}$, Fe [26], Cr [27], Sc , Ga [28], In [29]) и MIL-47 ($[\text{V}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{bdc})]$ [30], являющимся изоретикулярным аналогом каркасов семейства MIL-53.

Катионы металлов в структуре (рис. 3) каркасов семейства MIL-53 имеют октаэдрическое координационное окружение, образованное двумя μ_2 -мостиковыми гидроксогруппами и атомами кислорода четырех карбоксильных групп лигандов bdc^{2-} . За счет мостиковых гидроксогрупп формируются полимерные цепочки $\{\cdots\text{M}-(\text{OH})-\text{M}\cdots\}_n$. Цепочки связываются друг с другом с помощью анионов терефталевой кислоты, формируя трехмерную структуру с одномерными ромбическими каналами. Размеры каналов очень сильно зависят от наличия и природы гостевых молекул в них. В гидратированном состоянии (MIL-53lt) каналы имеют сплюснутую форму за счет образования водородных связей между гостевыми молекулами воды и мостиковыми гидроксогруппами. При активации каркаса (фаза MIL-53ht) происходит удаление гостевых молекул воды, каналы приобретают тетрагональную форму, что сопровождается увеличением объема элементарной ячейки почти в 2 раза. Эти изменения происходят благодаря спрямлению искаженного координационного окружения Cr^{3+} , при котором длина двух связей $\text{Cr}-\text{O}_{\text{COO}}$ меняется слабо ($1.97 \text{ \AA} \rightarrow 1.96 \text{ \AA}$) а двух других связей $\text{Cr}-\text{O}_{\text{COO}}$ — уменьшается с 2.08 \AA до 1.96 \AA ($\Delta = 0.12 \text{ \AA}$), что закономерно сопровождается сильной деформацией карбоксильной группы [27]. В свежесинтезированном образце (MIL-53as) внутри каналов расположены молекулы терефталевой кислоты, также образующие водородные связи с мостиковыми гидроксогруппами, однако требующие больше пространства, чем молекулы воды. Поэтому размер каналов оказывается промежуточным между фазами MIL-53lt и MIL-53ht.

Как уже было отмечено, изменение структуры в семействе MIL-53 вызвано образованием водородных связей мостиковых OH-групп с гостевыми молекулами воды.

Именно это взаимодействие приводит к стабилизации менее пористой структуры. А в случае удаления гостевых молекул воды, происходит существенное изменение валентных углов и длин связей в координационном окружении металла (рис. 4), благодаря чему наблюдается сравнительно редкое явление негативного дыхания (перехода в активированном состоянии в более объемную форму).

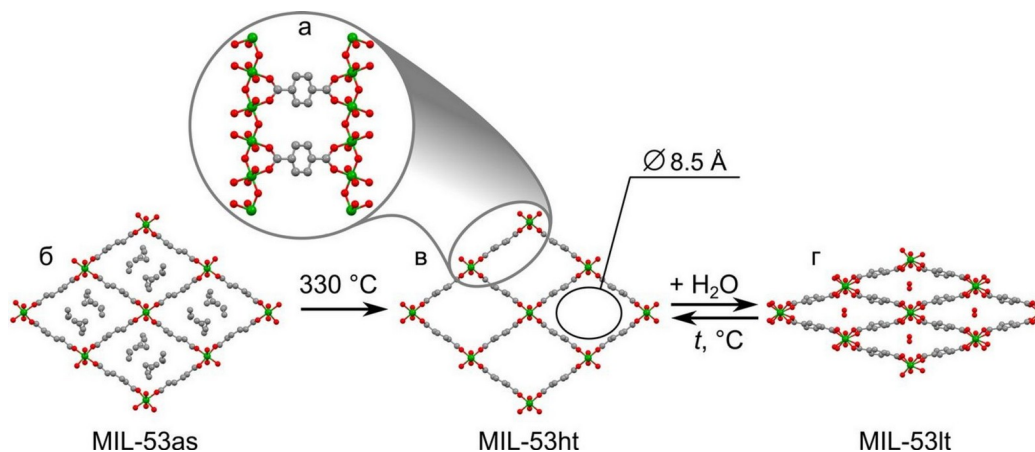


Рисунок 3. Схематичное строение металл–органических координационных полимеров семейства MIL-53: а) цепочки $-M-OH-M-$, связанные друг с другом анионами терефталевой кислоты; б) вид вдоль каналов в фазе свеже синтезированного MIL-53as, каналы заполнены разупорядоченными молекулами терефталевой кислоты; в) вид вдоль каналов в высокотемпературной фазе MIL-53ht, каналы имеют максимально возможное сечение $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}$; г) вид вдоль каналов в низкотемпературной фазе MIL-53lt, каналы заполнены молекулами воды, которые образуют водородные связи с гидроксильными группами цепочек $-M-OH-M-$, за счет чего происходит сильное сужение каналов [26].

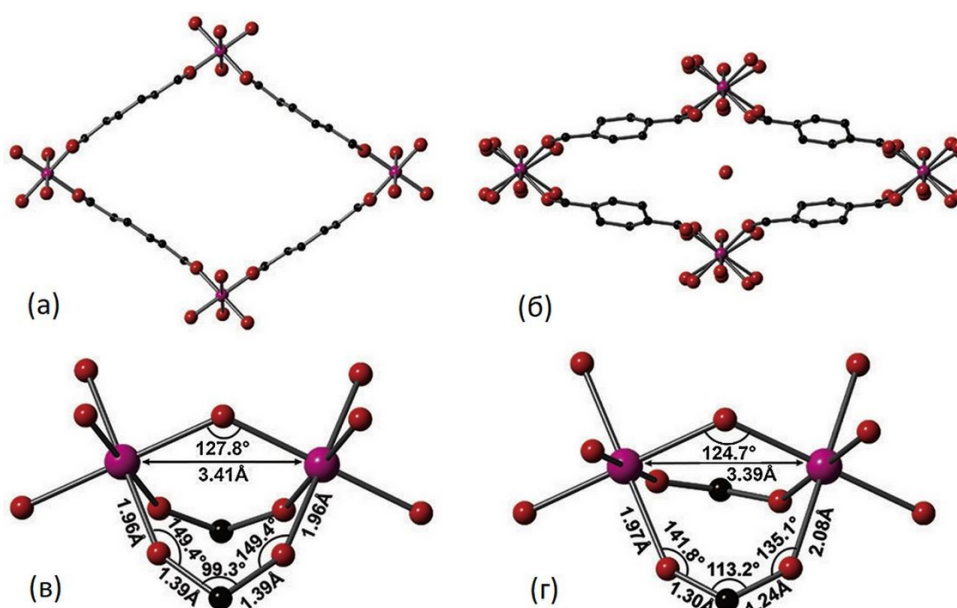


Рисунок 4. Каналы активированной (а) и гидратированной (б) форм MIL-53(Cr). Координационное окружение иона CrIII в активированной (в) и гидратированной (г) формах MIL-53(Cr) [27].

Однако не все изоструктурные каркасы семейства MIL-53 ведут себя одинаково, и дыхание может зависеть от природы металлоцентра. Так Ж. Ферей (G. Férey) [26] показал, что MIL-53(Fe) на основе железа(III) при термической активации не претерпевает изменения аналогичные другим МОКП этого семейства. Для MIL-53(Fe) наблюдаются близкие параметры ячейки активированной и неактивированной фазы. При температурах 323–413 К существует еще одна метастабильная фаза с двумя типами каналов, которая обладает меньшей пористостью в сравнении с гидратированной формой. Точные причины различного поведения изоструктурных соединений не объясняются в представленной работе, однако авторы обращают наше внимание на идентичность ионных радиусов Cr^{3+} и Fe^{3+} и электроотрицательностей элементов, а также на полное сходство межатомных расстояний в металл-карбоксилатных цепочках [26].

Группа проф. Ж. Гаскона (J. Gascon) в своем исследовании [31] на примере всё того же семейства MIL-53, но уже с использованием 2-аминотерефталат-аниона наблюдала влияние непосредственно металлического узла для Al, Ga, In. Изотерма адсорбции углекислого газа координационным полимером $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ описывается уравнением Лэнгмюра (I тип по классификации IUPAC), в то время как остальные два соединения имеют ступенчатые изотермы, что говорит о наличии дополнительных состояний в соединениях $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Ga)}$ и $\text{NH}_2\text{-MIL-53(In)}$. Расстояния между азотом аминогруппы органических линкеров и $\mu_2\text{-OH}$, оказывающее существенное влияние на поведение МОКП при дыхании, уменьшается в ряду $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)} > \text{NH}_2\text{-MIL-53(Ga)} < \text{NH}_2\text{-MIL-53(In)}$ (рис. 5).

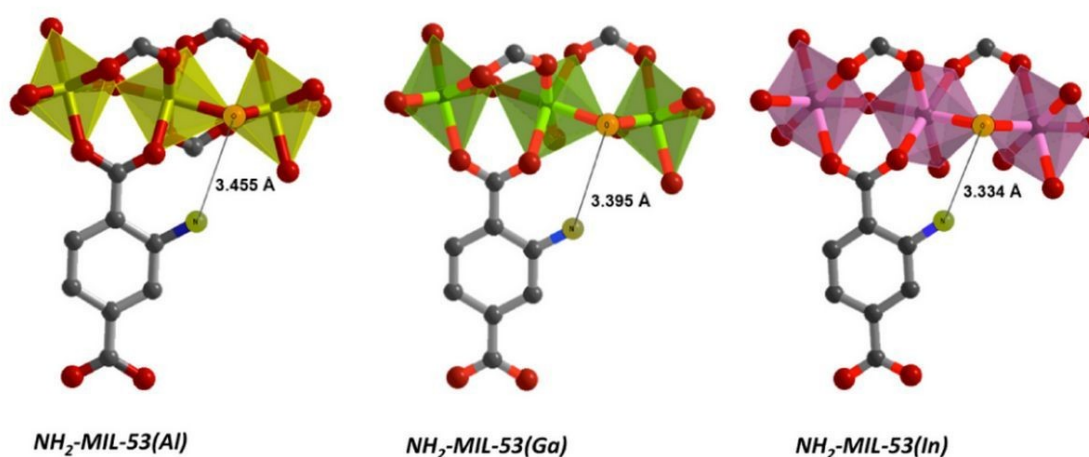


Рисунок 5. Расстояния $\text{H}_2\text{N}-\mu_2\text{-OH}$ в различных $\text{NH}_2\text{-MIL-53(M)}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [31].

1.2.1.2 Изменение координационного числа металлоцентра

Другой возможностью изменения геометрии может быть изменение координационного числа у металлоцентра. Такое изменение ведет к перестроению внутри

строительного блока, а следовательно и изменению геометрии каркаса в целом. Такое поведение более сложное, поскольку помимо физических факторов, позволяющих каркасу дышать, необходимо химическое воздействие при котором происходит отрыв или включение нового лиганда в структуру.

Такой тип дыхания демонстрирует МОКП $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ (H_2pzdc — 2,3-пиразиндикарбоновая кислота, bpy — 4,4'-бипиридил) [32]. В активированной форме каркаса ионы Cu^{2+} находятся в квадратно-пирамидальном окружении с КЧ 5. Такое окружение образовано с помощью карбоксилатных атомов кислорода и атомов азота пиразинового и пиридинового циклов. При адсорбции бензола происходит увеличение межатомного расстояния Cu—O , что приводит к уменьшению КЧ меди(II) до 4 с формированием искаженного квадратного окружения (рис. 6). Монокоординированная карбоксильная группа, способна вращаться таким образом, что свободный атом кислорода обращается внутрь полости, благодаря чему происходит взаимодействие с молекулами бензола. Такое взаимодействие приводит к изменению формы канала с прямоугольной до более сжатой ромбовидной формы. Такая форма, по всей видимости, лучше подходит для специфических взаимодействий с молекулами гостей.

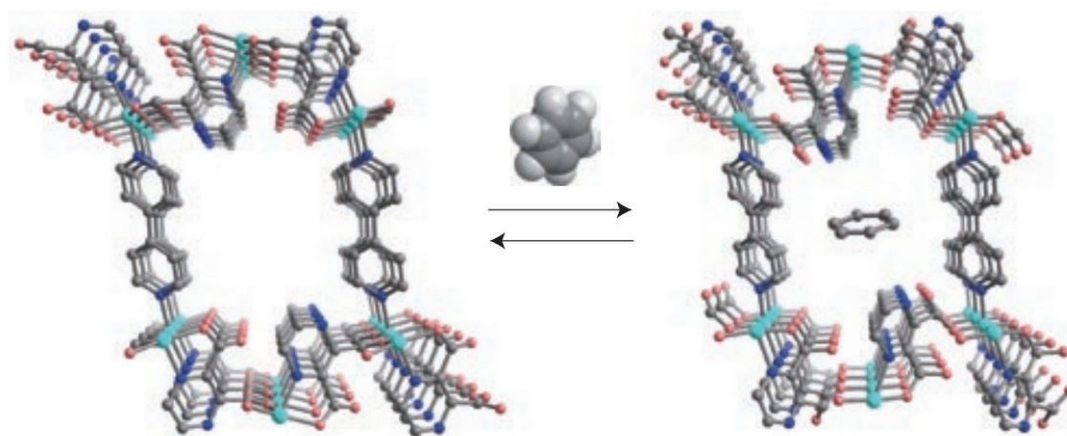


Рисунок 6. Схематичное изображение структуры $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]$ и $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{bpy})]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, вид вдоль каналов [32].

Описаны также немногочисленные примеры обратимой структурной перестройки, сопровождающиеся изменением не только параметров элементарной ячейки, но и топологии каркаса в целом. Структура трехмерного МОКП $[\text{Co}_{1.5}(\text{tipb})(\text{SO}_4)(\text{bdc})_{0.5}]\cdot 1.75\text{DMF}$ (tipb = 1,3,5-трис-(*n*-имидазолилфенил)бензол) состоит из двух взаимопроникающих каркасов, связанных терефталатными «мостиками» [33]. При хранении на воздухе происходит существенная перестройка, сопровождающаяся замещением терефталатов в координационной сфере кобальта на аквалиганды, координацией дополнительных молекул

воды с изменением КЧ кобальта от 4 до 6 и, соответственно, разрывом терефталатных «мостиков», и образованием истинно дважды взаимопроросшего $[\text{Co}_{1.5}(\text{tipb})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{3.6}(\text{bdc})_{0.5} \cdot n\text{G}]$, в которой терефталат-анионы играют роль противоионов. Важно отметить, что такая перестройка происходит по типу монокристалл–в–монокристалл, т. е. с сохранением монокристаллов и возможностью исследования структуры до и после перестройки методом рентгеноструктурного анализа. Более того, процесс является обратимым — при выдерживании фазы, полученной на воздухе, в растворе ДМФА можно получить исходную фазу.

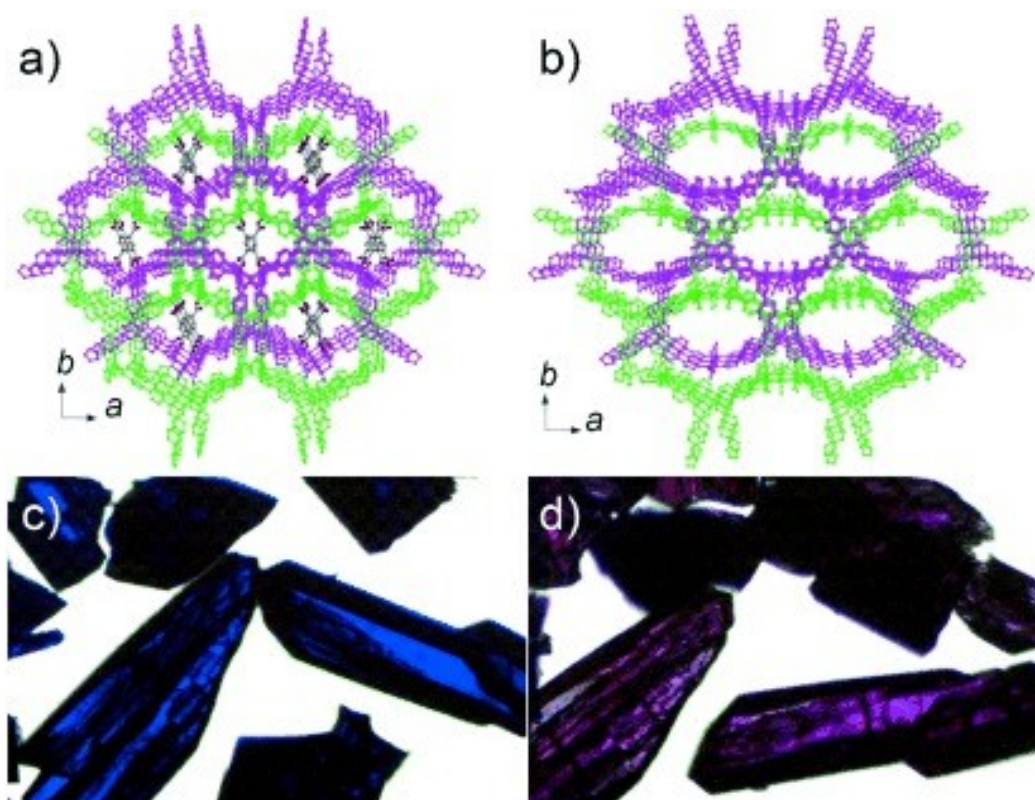


Рисунок 7. Схематичное изображение структуры каркасов и фотографии кристаллов соединений $[\text{Co}_{1.5}(\text{tipb})(\text{SO}_4)(\text{bdc})_{0.5}] \cdot 1.75\text{DMF}$ (a, c) и $[\text{Co}_{1.5}(\text{tipb})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{3.6}](\text{bdc})_{0.5} \cdot n\text{G}$ (b, d) [33].

1.2.2 Набухание

Набухание характеризуется постепенным увеличением объема элементарной ячейки МОК без изменения типа ячейки Браве и, как правило, без изменения пространственной группы. В случае дыхания гибкость металл–органического каркаса обуславливается изменением геометрии металлоцентра с изменением валентных углов и(или) координационного числа, а в случае набухания основной вклад в гибкость и трансформацию структуры вносит изменение геометрии лиганда. Расширение элементарной ячейки при набухании может достигаться за счет: а) вращения линкера и связанного с этим изменением

расстояния между вторичными строительными блоками; б) искривления жесткого лиганда; в) изменения длины гибкого лиганда, например, содержащего алифатические фрагменты.

1.2.2.1 Вращение линкера

Наиболее типичным примером МОКП, обладающего способностью к набуханию за счёт вращения линкера является MIL-88 [34]. Кристаллическая структура его построена из тримерных вторичных строительных блоков $\{M_3O(H_2O)_2X(OOC)_6\}$ ($M = Fe^{3+}, Cr^{3+}; X = F^-, OH^-$), объединяющихся между собой с помощью анионов дикарбоновых кислот, формируя каркас со структурным типом NiS. Полость в структуре MIL-88 представляет собой тригональную бипирамиду, в вершинах которой находятся трехъядерные кластеры, а по шести ребрам, исключая ребра в экваториальной плоскости, — органические линкеры. При высушивании свежесинтезированного MIL-88а на основе фумаровой кислоты, происходит уменьшение объема элементарной ячейки на 25% (с 1580 \AA^3 до 1135 \AA^3) главным образом за счёт уменьшения параметра a (ПГС $P\bar{6}2c$). Адсорбция воды и низкомолекулярных спиртов приводит к существенному увеличению параметра a и, соответственно, объему ячейки до 2110 \AA^3 (H_2O), 2090 \AA^3 (CH_3OH), 1970 \AA^3 (C_2H_5OH), 1840 \AA^3 ($n-C_4H_9OH$). Причиной таких сильных изменений параметров и объёма элементарной ячейки является наличие возможности у лиганда для вращения вокруг трехъядерного блока (рис. 8). В активированном состоянии мостиковые лиганды вытягиваются вдоль гексагональной оси, что ведёт к практическому отсутствию свободного пространства в структуре, а при погружении и выдерживании активированного МОК в воду или низшие предельные спирты происходит вращение карбоксилатных COO-групп вокруг одинарных C–C связей одновременно с изменением двугранного угла между плоскостями COO и Fe–Fe–Fe внутри тримеров (рис. 9). Тщательное рассмотрение структуры MIL-88as позволяет сделать вывод, что набухание каркаса происходит не только из-за указанных выше двух степеней свободы тримеров и групп COO по отношению к двойной связи углеродной цепи, но и из-за отсутствия в бипирамиде какой-либо связи между его «экваториальными» тримерами через фумаратные анионы в плоскости (001). Именно отсутствие жестких связей между экваториальными тримерами позволяет в широких пределах изменяться расстоянию между ними, что можно непосредственно измерить как параметр a элементарной ячейки или расстояние $\mu_3-O-\mu_3-O$ между соседними тримерами, лежащими в плоскости (001). Движущей силой процесса является образование водородных связей между молекулами растворителя и каркасом, а геометрия и связность вторичного строительного блока существенно не меняются.

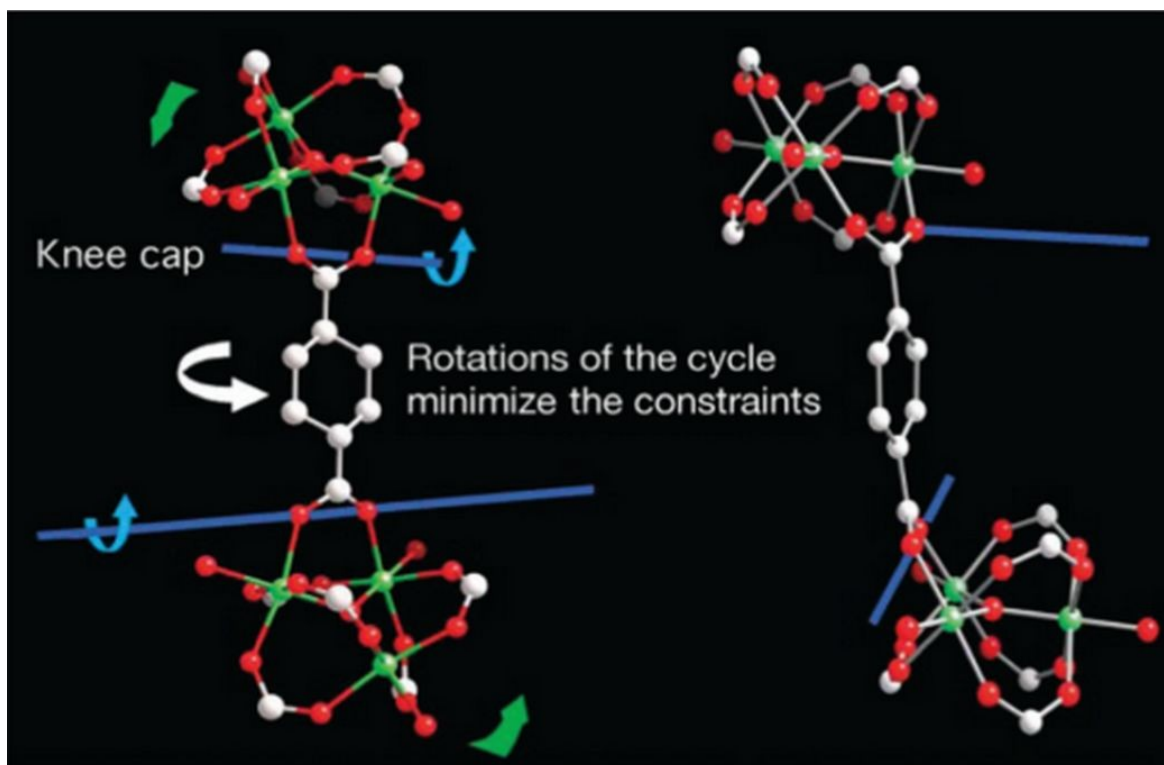


Рисунок 8. Вращение карбоксилатного линкера в MIL-88 [34].

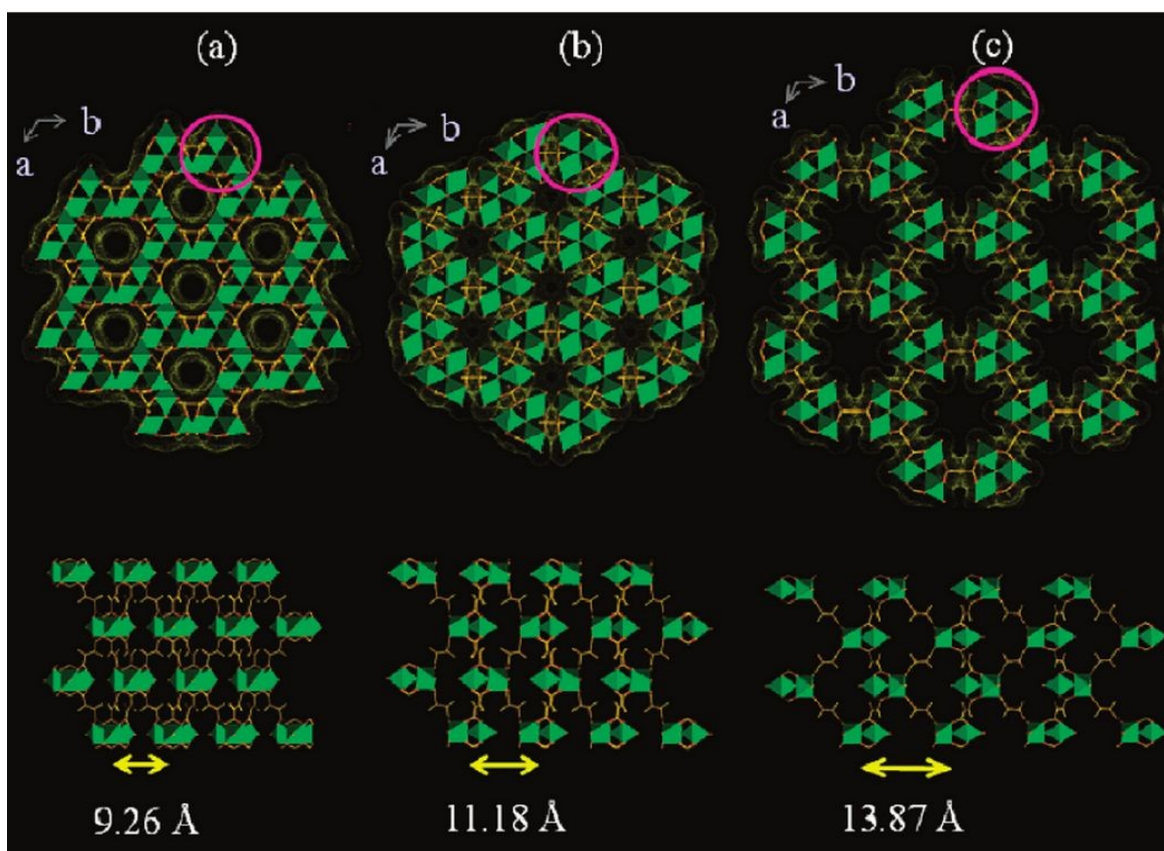


Рисунок 9. Изменение элементарной ячейки MIL-88a за счет вращения линкера: a) сжатая форма; b) форма, получаемая непосредственно после синтеза; c) открытая форма [34].

1.2.2.2 *Искривление жесткого лиганда*

При данном механизме набухания происходит изменение валентных углов металл–лиганд–металл главным образом за счёт изменения геометрии лиганда. Несмотря на то, что в целом лиганд считается жёстким, его геометрия может несколько изменяться, например, происходить дуговое искривление.

МОКП $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]$ (ZBD) построен на основе биядерных карбоксилатных блоков типа «китайский фонарик» $\{Zn_2(OOC)_4N_2\}$, которые связываются через терефталатные линкеры в слои $\{Zn_2(bdc)_2\}$, слои, в свою очередь, за счет N-донорного лиганда dabco объединяются в трехмерный каркас с примитивной кубической топологией *psi* [23]. В синтезированном $ZBD \cdot 4DMF$, содержащим в полостях молекулы ДМФА, «жёсткий» терефталат bdc^{2-} находится в дугообразной форме, что приводит к искривлению структуры и наличию двух чередующихся ячеек в карбоксилатных слоях $\{Zn_2(bdc)_2\}$ (рис. 11). Активация соединения путем нагревания в вакууме ведет к образованию пустого каркаса с прямыми карбоксилатными лигандами. Такое распрямление мостиковых bdc^{2-} лигандов сопровождается небольшим увеличением расстояния между вторичными строительными блоками и увеличением объёма элементарной ячейки на ~5%. При выдерживании активированного каркаса в бензоле происходит образование МОКП $ZBD \cdot 2C_6H_6$, в котором происходит переход квадратных ячеек $\{Zn_2(bdc)_2\}$ в ромбические, что сопровождается уменьшением объёма элементарной ячейки примерно на 3%, по сравнению с активированным ZBD. Все описанные здесь изменения являются обратимыми и происходят без разрушения кристалла и потери кристалличности. Такое поведение объясняется локализацией гостевых молекул на различных позициях внутри крупных пустот и образованием системы межмолекулярных ван-дер-ваальсовых контактов.

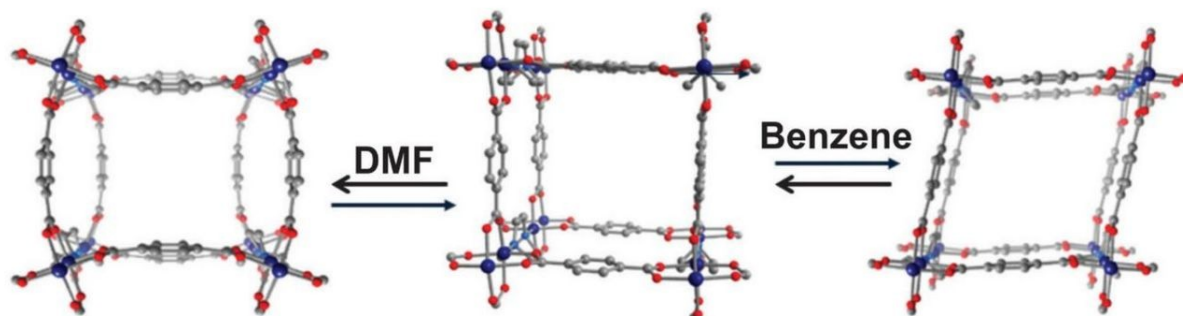


Рисунок 10. Кристаллическая структура $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$: свеже синтезированный (слева), активированный (в центре), с включением бензола (справа) [23].

1.2.2.3 Подвижность за счет алифатического фрагмента в лиганде

Металл–органический координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (CPL-7, $\text{dpyg} = 1,2\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{гликоль}$) построен из слоев, образованных катионами меди и карбоксилатных лигандов pzdc^{2-} , объединенных в трехмерную структуру за счет гибкого лиганда dpyg [35]. В порах МОКП расположены молекулы воды. Активация соединения приводит к схлопыванию структуры с сокращением межслоевого расстояния с 13.19 \AA до 9.61 \AA и уменьшению объема элементарной ячейки на 28%. Однако структура слоев сохраняется прежней — все изменения происходят за счет подвижного мостикового лиганда, расположенного между слоями. Активированный каркас не сорбирует азот и углекислый газ, однако добавление воды или метанола приводит к восстановлению исходной структуры (рис. 10). Адсорбция метанола таким каркасом достигает ~ 6.5 ммоль/г. Движущей силой процесса в данном случае выступает образование водородных связей между гостем и каркасом [36].

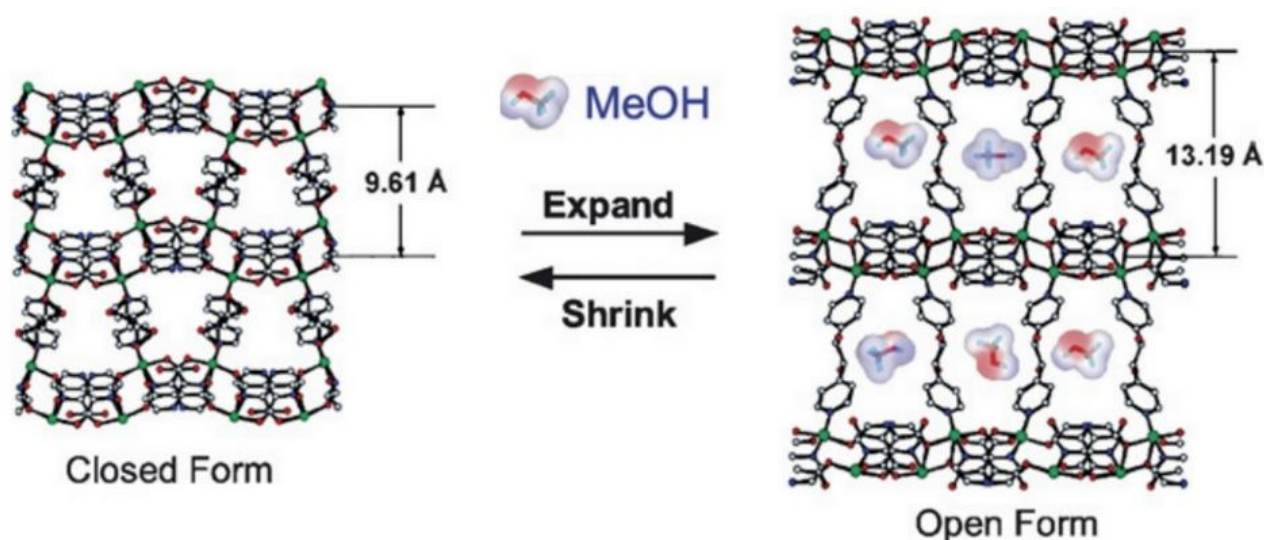


Рисунок 11. МОКП CPL-7 активированный (слева) и насыщенный метанолом (справа) [36].

1.2.3 Смещение подсети

Наиболее часто наблюдаемые изменения структуры каркаса МОКП приводят также и к изменению объема элементарной ячейки, а соответственно и объема доступных пустот. Описанные ниже способы структурных трансформаций происходят преимущественно без изменения объема элементарной ячейки, за счет изменения положений, смещений, лишь отдельных атомов или групп атомов.

При наличии в структуре МОКП нескольких отдельных каркасов или слоев, не связанных друг с другом сильными химическими связями, возможно смещение отдельных каркасов или слоев (подсетей) относительно друг друга. Взаимопроросшие трехмерные

МОКП, а также слоистые МОКП представляют собой подкласс соединений, потенциально способных к реализации такого механизма структурной гибкости.

1.2.3.1 Смещение слоев

Смещение подсети наблюдается в слоистом МОКП $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(\text{bpy})]$ ($\text{Hdhbc} = 2,5$ -дигидроксибензойная кислота, $\text{bpy} = 4,4'$ -бипиридил), ионы меди в котором связаны за счет $4,4'$ -бипиридила с образованием прямых цепей, а они в свою очередь связаны dhbc^- , что приводит к образованию слоистой структуры (рис. 12) [37]. Структура представляет собой переплетенные гребни и впадины, образованные вертикально расположенными бензольными плоскостями dhbc^- . Расстояние между плоскостями лигандов dhbc^- , равное 3.443 \AA , указывает на наличие π - π стекинга. Слои расположены таким образом, что образуют одномерные каналы размером $3.6 \times 4.2 \text{ \AA}$, в которых на один ион меди располагается одна молекула воды. Дегидратация происходит при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ с сохранением структуры, но со смещением слоев друг относительно друга, что приводит к сужению апертуры каналов и неспособности сорбировать азот при 77 K . Изотерма адсорбции азота дегидратированным соединением описывается, как изотерма II типа, а само соединение характеризуется удельной площадью поверхности $24 \text{ м}^2/\text{г}$. Подобное поведение объясняется невозможностью молекулами азота с кинетическим диаметром 3.3 \AA проникать в поры, апертура которых меньше. Однако при адсорбции газов при повышенном давлении ($T = 298 \text{ K}$) наблюдается эффект открытия окон (gate-opening effect), благодаря смещению слоев друг относительно друга. Такое поведение слоев приводит к тому, что наблюдается значительная ступень на изотермах адсорбции азота ($p \approx 50 \text{ атм}$), кислорода ($p \approx 35 \text{ атм}$), метана ($p \approx 10 \text{ атм}$) и углекислого газа ($p \approx 0.4 \text{ атм}$). Существенная разница в давлениях открытия окон обусловлена различной энергией межмолекулярных взаимодействий каркаса и гостевых молекул.

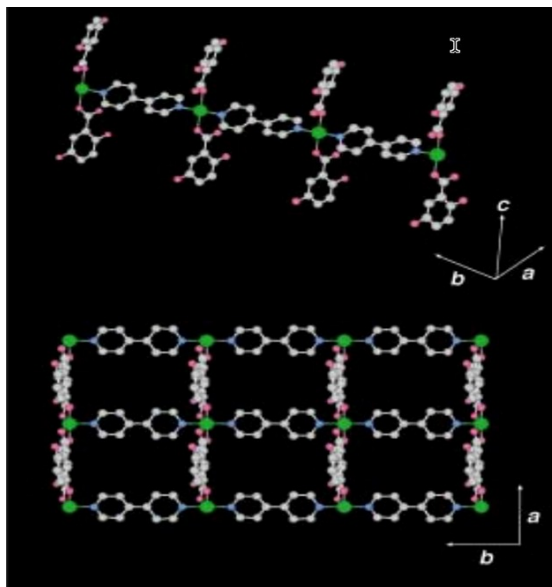


Рисунок 12. Кристаллическая структура $[Cu(dhbc)_2(bipy)]$: одномерные цепочки $-Cu-bipy-Cu-$ (сверху); b) структура слоя в плоскости ab (снизу) [37].

1.2.3.2 Смещение взаимопроросших каркасов

Координационный полимер $\{[Ni(bpe)_2(N(CN)_2)](N(CN)_2) \cdot 5H_2O\}_n$, построенный на основе Ni(II), bpe (1,2-бис(4-пиридил)этилен) и $N(CN)_2^-$ = дицианамид, содержит два взаимопроросших каркаса и демонстрирует перманентную пористость с двумя типа полостей [38]. Малые полости заполненные дицианамидными анионами, имеющими угловое строение, а большие полости заполнены молекулами воды. Обезвоживание полученного координационного полимера ведет к освобождению больших пор и возможности замены дицианамид в малых порах на более компактный линейный азид-анион N_3^- (рис. 13). Такая замена сопровождается смещением подсетей каркаса друг относительно друга, что в свою очередь позитивно сказывается на сорбции углекислого газа: прирост составляет около 30%, увеличиваясь с 30 мл/г до 40 мл/г (н. у.).

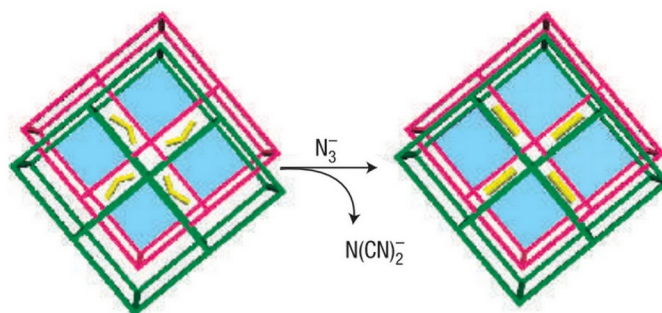


Рисунок 13. Смещение подсетей в $\{[Ni(bpe)_2(N(CN)_2)](N(CN)_2) \cdot 5H_2O\}_n$ заменой дицианамид на N_3^- [38].

1.2.3.3 Изменение степени взаимопрорастания каркасов в МОКП

Интересным явлением в химии МОКП является изменение степени взаимопрорастания каркасов в кристаллической структуре. Так например МОКП $[(ZnX_2)_3(\text{трис-(4-пиридил)триазин})_2]_n$ ($X = Cl, Br, I$) претерпевает изменение в степени взаимопрорастания при нагреве, переходя через аморфную фазу [39]. То есть, сначала происходит значительное разрушение структуры и потеря кристалличности, а затем образование нового кристалла.

Однако более интересным является переход с изменением степени взаимопрорастания «монокристалл в монокристалл». МОКП $[Zn_7O_2(\text{bdc-NO}_2)_5(\text{dmf})_2]$ [40], образующийся в реакции между $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 2-нитротерефталевой кислотой ($H_2\text{bdc-NO}_2$) в смешанном растворителе ДМФА/метанол и обозначаемый MOF-123, построен из гептаядерного неорганического строительного блока $\{Zn_7O_2(OOC)_{10}(\text{dmf})_2\}$, связанного десятью bdc-NO_2^{2-} лигандами с образованием каркаса с топологией *fqr* [41]. Эта топология, в свою очередь, близка к кубической *psu* топологии, крайне склонной к взаимопрорастанию. При удалении координированных молекул ДМФА происходит превращение в дважды взаимопроросший координационный полимер, обозначаемый MOF-246 (рис. 14). Следует отметить, что КЧ Zn(II) при этом уменьшается с 6 до 4.

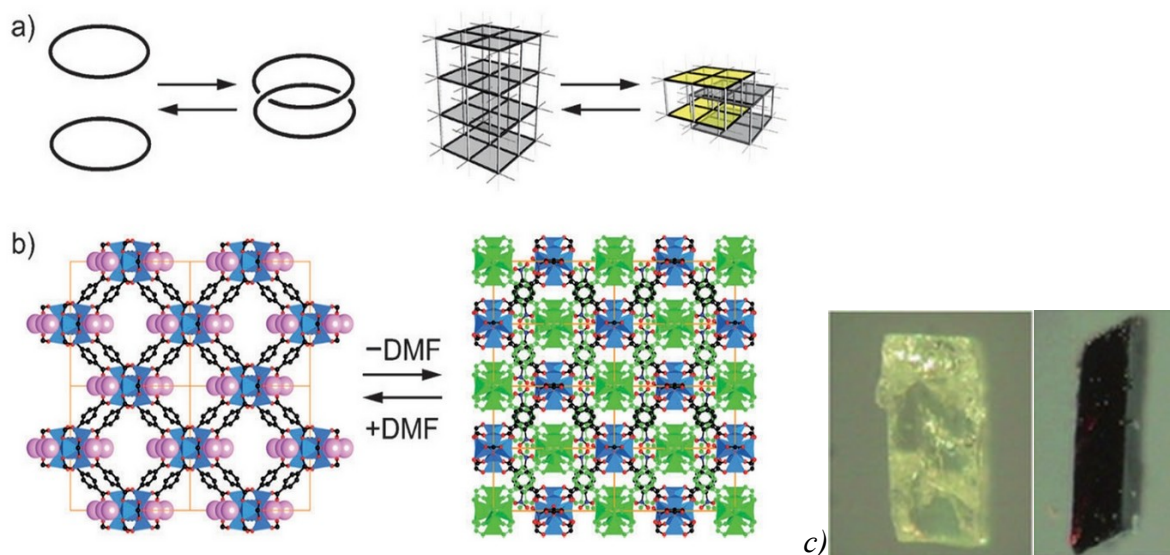


Рисунок 14. а) Схематичное изображение катенации и декатенации в молекулах (слева) и аналогичный процесс изменения степени взаимопрорастания в МОКП (справа). б) Переход невзаимопроросшего MOF-123 во взаимопроросший MOF-246 при удалении гостевых молекул ДМФА (розовые сферы). Черным цветом обозначены атомы углерода, синим — азота, красным — кислорода, синие полиэдры — цинк. Взаимопроникший каркас обозначен зеленым цветом. в) Оптические фотографии кристаллов MOF-123 (слева) и MOF-246 (справа) [41].

Превращение происходит с сохранением монокристаллов, но с существенным изменением их объема. Так, с помощью оптической микроскопии зафиксировано, что отдельный кристалл с размерами $411 \times 219 \times 180$ мкм при нагревании до 300 °С сжимается по толщине до 94 мкм (почти на 50%) с сохранением длины и ширины практически неизменными. Такие изменения согласуются с параметрами элементарных ячеек двух МОКП. Механизм трансформации включает образование нескольких интермедиатов (рис. 15), что подтверждается данными рентгенофазового анализа, согласующихся также с данными термогравиметрического анализа. Трансформация начинается при температуре 140 °С и полностью завершается по достижении температуры в 270 °С.

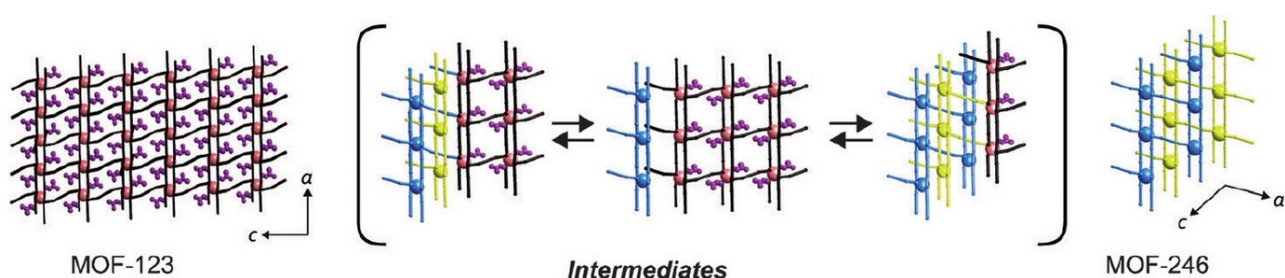


Рисунок 15. Схематичное изображение механизма изменения взаимопрорастания MOF-123: при удалении молекул ДМФА происходит последовательное взаимопрорастание каркасов с образованием дважды взаимопроросшего MOF-246.

Важно, что данная трансформация является полностью обратимой, и выдерживание MOF-246 в ДМФА ведет к восстановлению структуры MOF-123. Кроме того, процесс обратной трансформации в MOF-123 достаточно быстрый: уже через 10 мин после добавления даже небольших количеств ДМФА (~ 0.25 мл на 100 мг МОКП) на дифрактограмме наблюдаются рефлексы только MOF-123. Тогда как прямое удаление ДМФА и превращение в MOF-246 требует около 150 мин при 180 °С до полного завершения. Длительность прямого и обратного процесса позволяет останавливать его в промежуточном состоянии и выделять соответствующие интермедиаты. С помощью измерений адсорбции азота было показано, что интермедиаты характеризуются гетерогенной структурой, т. е. неравномерным расположением bdc-NO_2^- лигандов и координированных молекул ДМФА, поскольку на изотермах адсорбции азота интермедиатами отсутствуют петли гистерезиса. Создание иерархичных структур, характеризующихся гетерогенностью на мезо- или макроуровне, но одновременно упорядоченностью на микроуровне, — одно из направлений современной химии МОКП [41], [42], [43], [45].

Отдельно необходимо отметить, что подробно описанная трансформация крайне чувствительна к функциональности лиганда, используемого для построения МОКП. Так, при нагревании MOF-123(Br) на основе 2-бромтерефталевой кислоты ($\text{H}_2\text{bdc-Br}$) не происходит

изменение степени взаимопрорастания каркасов, что объясняется невозможностью координации менее координационно насыщенных Zn(II)-ионов в переходных состояниях бромидной функциональной группой, в отличие от способной к координации NO₂-группы в 2-нитротерефталевой кислоте.

1.2.4 Вращение линкера или групп атомов в органических лигандах

Органические лиганды–линкеры способны вращаться внутри кристаллической структуры МОКП, что было продемонстрировано исследователями из нашего Института неорганической химии им А. В. Николаева на примере известного МОКП [Zn₂(bdc)₂(dabco)], в котором лиганды dabco способны вращаться на манер ротора [46], [47], [48]. Вращение линкеров, особенно при наличии в них боковых заместителей, существенным образом влияет на свойства МОКП из-за изменения апертуры пор, доступного внутреннего объема и удельной площади поверхности, электронной структуры и т. п. [49], [50], [51], [52]. При этом, как правило, изменение объема и параметров элементарной ячейки несущественно. Вращение линкеров может осуществляться как самопроизвольно (dabco в [Zn₂(bdc)₂(dabco)]), так и под влиянием внешнего воздействия (изменение внешнего давления или температуры; УФ облучение, например, для МОКП, содержащих азо-группы; обмен гостей; ионный обмен и др. способы), что позволяет рассматривать данный вид структурной гибкости, как один из перспективных для создания сенсоров различного применения на основе МОКП [53], [51]. Кроме того, зачастую вращение линкеров является причиной возникновения эффекта открытия окон при адсорбции газов и паров различных летучих соединений [54], [55]. Рассмотрим ниже лишь несколько исторически важных и ярких примеров влияния вращения линкеров на свойства МОКП.

1.2.4.1 Вращение жесткого лиганда

Металл–органический каркас ZIF-8 [56], построенный на основе цинка и 2-метилимидазола, имеет структуру аналогичную содалиту (цеолит). Полости в данной структуре объединяются между собой окнами двух типов, образованными 8-ми и 12-ти звенным кольцевым фрагментами структуры. Данный каркас не склонен к конформационной гибкости, описанной выше (дыхание, набухание), однако изменение ориентации метильных групп в 2-метилимидазоле, позволяет менять апертуру окон, тем самым изменяя сорбционные характеристики. Такой эффект наблюдается при внешнем давлении 1.47 ГПа (рис. 16). Переориентация 2-метилимидазола ведет к увеличению диаметра окон и, соответственно, к увеличению объема метанола сорбируемого из жидкой фазы

[18]. Сорбционная ёмкость в данных условиях увеличивается почти в 3.5 раза (с 12 до 41 молекулы MeOH на формульную единицу), в сравнении с отсутствием внешнего давления метанола.

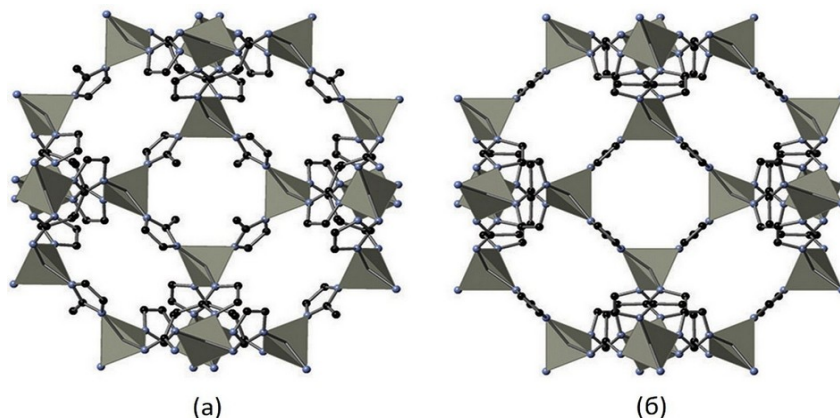


Рисунок 16. Структура ZIF-8 при обычном (а) и высоком (б) давлении [56].

1.2.4.2 Подвижность функциональной боковой группы линкера

Как уже ранее было отмечено — часто свойства строительных блоков наследуются всем каркасом. Так, если органическая молекула при взаимодействии со светом может менять свою конформацию, таким образом имея свойство фотопереклювателя — внедрение такой молекулы в МОК ведёт к изменению конформации и структуры пор под воздействием света. Наиболее распространённый способ введения таких молекул — добавление в качестве функциональной группы к линкеру. Несмотря на то, что существует широкий спектр различных фотопереключаемых молекул, до сих пор самой распространённой является прототипная азобензольная группа. В большинстве случаев азобензольный фотопереклюватель находится в полости и после воздействия света (365 нм) меняет свою конформацию с *транс* на *цис*. Обычно это сопровождается изменением доступности порового пространства. Переключение в исходное состояние может быть вызвано либо поглощением света с большей длиной волны (например, 440 нм), либо нагревом.

Впервые пример такого переключаемого линкера был приведен Модроу (Modrow) и др. [57]. В их работе функционализированное азобензолом производное бипиридила было использовано в синтезе МОКП $[Zn_2(ndc)_2(azobpy)]_n$ (H_2ndc — нафталин-2,6-дикарбоновая кислота, $azobpy$ = 3-азофенил-4,4'-бипиридин). Воздействие на материал света с длиной волны 365 нм запускает переход линкера от термодинамически стабильного *транс*- к менее термодинамически устойчивому *цис*-изомеру [58]. Обратное переключение может быть достигнуто либо облучением светом с длиной волны 440 нм, либо при нагревании (рис. 17).

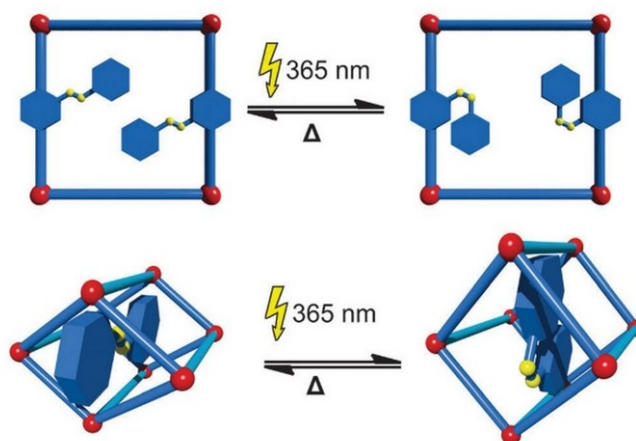


Рисунок 17. Иллюстрация фотохимически индуцированных фазовых переходов в металлорганических каркасах [58].

МОКП $[\text{Zn}_2(\text{azdc})_2(\text{bpe})]$ того же семейства «столбчатых» координационных полимеров, родоначальником которого является $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$, на основе азобензол-4,4'-дикарбоновой кислоты (H_2azdc) и 4,4'-биспиридилэтилена (bpe), проявляет интересные фотопереклюаемые свойства при адсорбции углекислого газа [59]. В темноте МОКП адсорбирует значительные количества углекислого газа, а на свету за счет *цис-/транс*-изомеризации происходит полная десорбция (рис. 18). Данный подход рассматривается как способ энергоэффективной активации МОКП в циклах адсорбции–десорбции за счет не отфильтрованного солнечного излучения взамен использования более дорогих температурной активации или путем понижения давления.



Рисунок 18. Фотопереклюаемая адсорбция углекислого газа МОКП $[\text{Zn}_2(\text{azdc})_2(\text{bpe})]$ [59].

Рассмотренные выше примеры демонстрируют большой потенциал металл–органических координационных полимеров для получения гибких структур, что выгодно отличает данный класс соединений от других пористых систем, например, цеолитов. Зачастую, невозможно четко разделить по какому механизму происходит изменение структуры МОКП, поэтому в литературе любые варианты структурных изменений МОКП называют гибкостью или дыханием. Важно, что гибкость структур может обеспечиваться как за счет движения лигандов как целого или только отдельных его частей (функциональных групп), так и за счет перестроек металлоцентров (изменения КЧ и валентных углов). Структурные трансформации МОКП могут быть как самопроизвольными, так и спровоцированы внешними факторами. Понимание возможных движущих сил позволяет ещё на этапе планирования синтеза предполагать образование гибких структур, процессы их трансформации и возможности для применений. Наиболее перспективными областями применения гибких МОКП считаются селективная адсорбция газов и паров и сенсорные свойства (в первую очередь за счет изменения люминесцентных свойств при трансформации структуры).

1.3 Селективная адсорбция на МОКП

Огромное разнообразие, широкие возможности химической функционализации и модификации позволяют использовать МОКП не только в процессах сорбции индивидуальных газов, но и в процессах селективного разделения даже близких по своим физическим характеристикам молекул. Как правило, высокая селективность адсорбции, наблюдаемая на МОКП, определяются следующими факторами[60]:

- 1) наличие специфических центров адсорбции;
- 2) размер и геометрия пор МОКП (молекулярно-ситовое разделение);
- 3) эффект открытия окон и другие варианты изменений структуры МОКП;
- 4) кинетические эффекты.

Рассмотрим кратко влияние каждого из этих факторов на селективную адсорбцию.

1.3.1 Селективная адсорбция за счет специфических центров

Частой причиной селективного поглощения субстрата является наличие специфических сайтов внутри полостей каркаса. Например, наличие кислотных/основных центров, способных образовывать водородные связи с молекулой CO_2 , или наличие координационно ненасыщенных центров, способных к координации молекул CO_2 , CO и ненасыщенных углеводородов. Более того, образование слабых химических связей, таких как $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ или $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ между C_2 -углеводородами и адсорбентом могут приводить к их селективной адсорбции и разделению.

1.3.1.1 Наличие ненасыщенных координационных центров в МОКП

При нагревании до $250\text{ }^\circ\text{C}$ МОКП $[\text{Mn}(\text{ndc})(\text{def})]_n$ (H_2ndc — нафталин-2,6-дикарбоновая кислота, def — N,N -диэтилформамид) из координационной сферы $\text{Mn}(\text{II})$, представленной 6 атомами кислорода четырех карбоксилатных групп и одной молекулы DEF, происходит удаление молекул DEF с образованием $[\text{Mn}(\text{ndc})]_n$ [61]. Этот МОКП содержит ненасыщенные координационные центры, которые проявляют высокое сродство к углекислому газу, благодаря чему в паре CO_2/CH_4 наблюдается селективное разделение: сорбционная ёмкость углекислого газа (1.5 ммоль/г) почти вдвое выше таковой для метана ($0,8\text{ ммоль/г}$) при 273 К и 1 атм .

1.3.1.2 Функциональная группа органического линкера

На серии МОКП MFM-102-X было показано влияние функциональных групп различной природы на сорбцию углекислого газа [62]. Каркасы MFM-102-X построены из вторичных строительных блоков $\{Cu_2(OOC)_4(OH_2)_2\}$ типа «китайский фонарик» и лигандов H_4L^x (рис. 19), образуя трехмерную структуру с двумя типами полостей — 1.5×1.5 нм и 1.8×3.2 нм. Поверхность обеих полостей декорирована функциональными группами лигандов. Наиболее значимо на сорбцию углекислого газа сказывается модификация органического линкера нитро- и amino-группами (MFM-102-NO₂ и MFM-102-NH₂ соответственно). Показано, что, несмотря на заметное уменьшение площади поверхности по сравнению с не функционализированным родоначальником MFM-102, наблюдается увеличение адсорбционной ёмкости по углекислому газу в ряду MFM-102, MFM-102-NH₂, MFM-102-NO₂, которая составляет 135, 178, 184 см³/г соответственно.

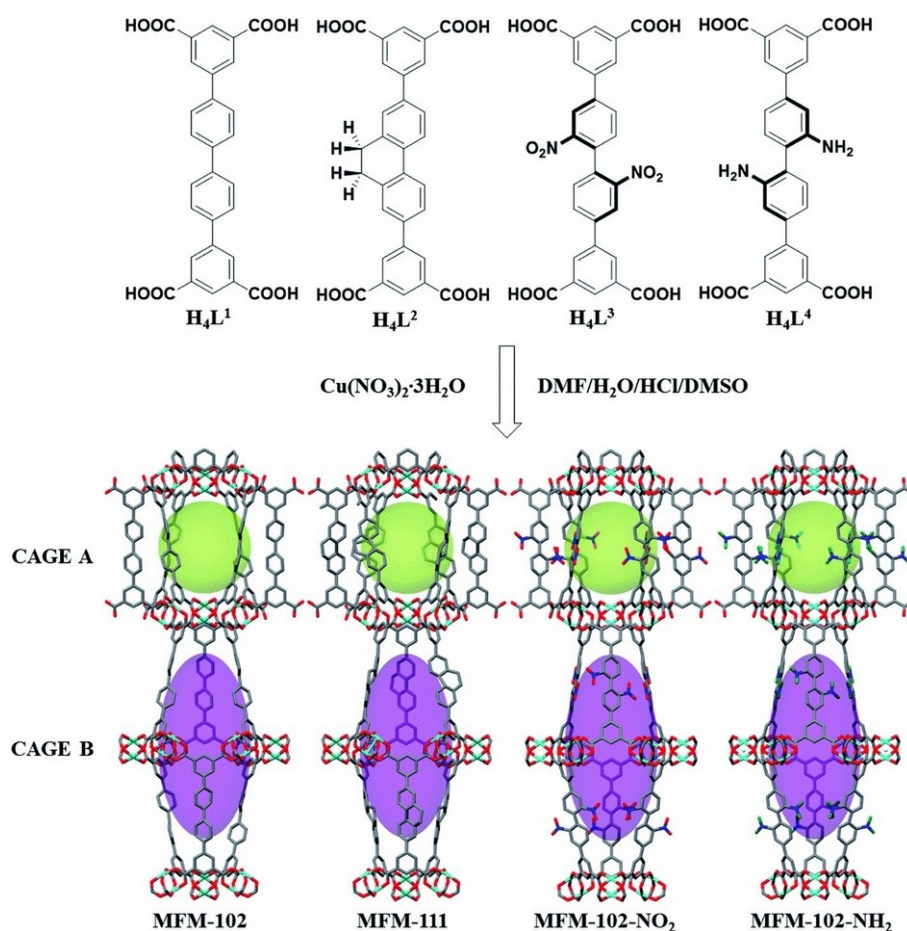


Рисунок 19. Структурные формулы органических лигандов, используемых в серии изоретикулярных MFM-102 (сверху) и схематичное изображение строения МОКП этой серии (снизу). Желто-зелеными шарами и фиолетовыми эллипсоидами выделены два типа полостей внутри каркасов, черным цветом обозначены атомы углерода, синим — азота, красным — кислорода, бирюзовым — меди [62].

Более того, в этом же ряду падает адсорбционная ёмкость метана, что ведет к увеличению селективности адсорбции бинарной смеси CO_2/CH_4 . Рассчитанный фактор селективности адсорбции эквимольной бинарной смеси (по IAST) соединением MFM-102- NO_2 достигает 5.0 при 298 К и 1 бар.

Прямые исследования с помощью нейтронной дифракции и рассеяния позволили установить адсорбционные сайты для молекул CO_2 внутри каркаса MFM-102- NO_2 (рис. 20), что является удачей исследователей и весьма редко встречается в научной литературе из-за большой сложности подобных исследований. Установлено, что для молекул CO_2 доступно шесть адсорбционных сайтов (I–VI) в порядке уменьшения заселенности). Существенно, что наиболее заселенный сайт I не связан с ненасыщенными координационными центрами Cu(II) , но расположен в окошке между полостями двух типов. Энергия взаимодействия CO_2 с поверхностью каркаса в этом сайте определяется сильными взаимодействиями $\text{O}_{\text{CO}_2} \cdots \text{HC}-$, поскольку сильно электроакцепторная NO_2 -группа заметно увеличивает С–Н кислотность в бензольных кольцах.

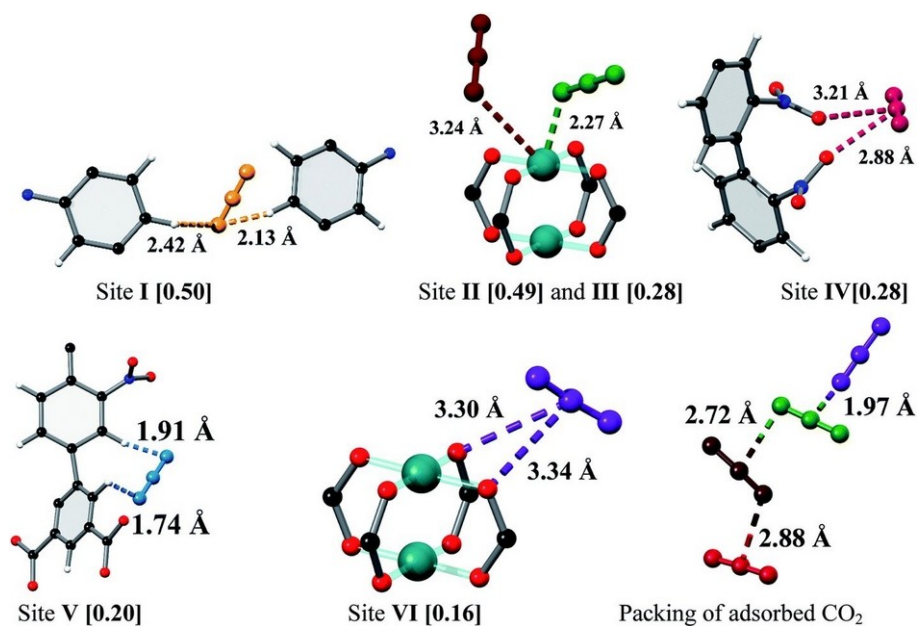


Рисунок 20. Адсорбционные сайты в MFM-102- NO_2 для молекул CO_2 и их упаковка в адсорбированном состоянии, в квадратных скобках указаны заселенности молекулами CO_2 каждого из сайтов. Черным цветом обозначены атомы углерода, синим — азота, красным — кислорода, бирюзовым — меди. Молекулы CO_2 обозначены разными цветами в зависимости от сайта адсорбции: оранжевым — для сайта I, зеленым — II, коричневым — III, рубиновым — IV, голубым — V, фиолетовым — VI [62].

Сайты II и III связаны с взаимодействиями с ненасыщенными координационными центрами Cu(II) , а сайт IV, характеризующийся равной заселенностью с сайтом III, —

непосредственно с взаимодействием с NO_2 -группами, связанных с соседними бензольными кольцами. В сайте V молекулы CO_2 взаимодействуют с «кислыми» водородами бензольных колец. В сайте VI атом углерода CO_2 взаимодействует с кислородами карбоксильных групп. Таким образом, влияние NO_2 -группы на адсорбционные свойства сводится к двум эффектам: а) поляризация за счет сильного мезомерного эффекта электроноакцепторной NO_2 -группы соседних C–H связей; б) создание дополнительных адсорбционных сайтов за счет дипольных и квадрупольных взаимодействий NO_2 -группы и молекул CO_2 .

1.3.1.3 *Взаимодействие с π -системой линкеров*

Селективная адсорбция для бинарной системы $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$, чрезвычайно важная для промышленной очистки этилена, была продемонстрирована на различных МОКП [59]. Ключевым фактором, обеспечивающими «обращенную» селективность по отношению к этой паре газов является отсутствие центров адсорбции, предпочтительных для этилена, к которым относятся ненасыщенные координационные сайты и сильно полярные функциональные группы. За счет большего числа C–H связей в молекуле этана возможно образование большего числа взаимодействий этана с различными поверхностными группами каркасов. Таким образом, тщательно подбирая размеры, форму полостей и их функциональный состав можно обеспечить предпочтительное сродство поверхности к этану против этилена. Наиболее значимыми взаимодействиями в этом случае являются C–H $\cdots\pi$ контакты.

Сравнительно недавно полученные МОКП NKMOF-8-Br и NKMOF-8-Me на основе Cu(I) и 2-бром-4,5-дицианоимидазола или 2-метил-4,5-дицианоимидазола соответственно, демонстрируют одну из самых высоких эффективностей разделения смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ в координатах ёмкости к селективности адсорбции [63]. За один цикл разделения на этих МОКП возможно получение этилена с чистотой более 99.99%.

Удалось провести рентгеноструктурный анализ кристаллы NKMOF-8-Br, с включенными молекулами газов, а для NKMOF-8-Me провести расчёты методом Монте-Карло (рис. 21). Данные исследования позволили визуализировать по два адсорбционных сайта для молекул C_2H_6 и C_2H_4 внутри полостей каркасов. Этан в NKMOF-8-Br образует C–H $\cdots\pi$ взаимодействия с двойными связями C=N имидазольных групп, характеризующиеся расстоянием 3.53 Å. А этилен формирует более длинные C–H $\cdots\pi$ контакты с тройными связями C \equiv N циано-групп с расстоянием 3.90 Å. Аналогично, для NKMOF-8-Me, но уже только расчетными методами, было установлено, что для этана расстояние C–H $\cdots\pi$ (C \equiv N) равно 3.66 Å заметно короче, чем для этилена расстояние C–H $\cdots\pi$ (C \equiv N) равно 3.93 Å.

Рассчитанные методом Монте-Карло статические энергии адсорбции в данных адсорбционных сайтах соответствуют экспериментальным значениям, определенным из изотерм адсорбции при разных температурах. Таким образом, более короткие взаимодействия $C-H\cdots\pi$ для этана, чем для этилена, определяют более высокую селективность адсорбции этана и возможность разделения бинарной смеси C_2H_6/C_2H_4 в потоковом режиме.

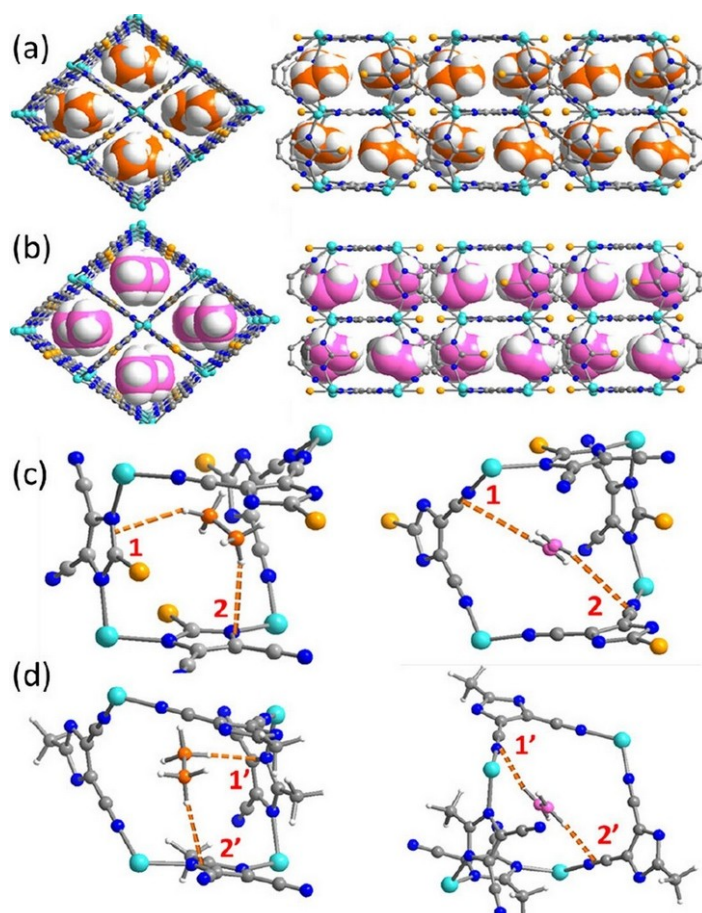


Рисунок 21. а) Строение $C_2H_6@NKMOF-8-Br$: вид вдоль оси a (слева) и вдоль одномерных каналов (справа); б) строение $C_2H_4@NKMOF-8-Br$: вид вдоль оси a (слева) и вдоль одномерных каналов (справа); в) центры связывания C_2H_6 (слева) и C_2H_4 (справа), найденные по данным PCA в структурах $C_2H_n@NKMOF-8-Br$ ($n = 6, 4$); д) центры связывания C_2H_6 (слева) и C_2H_4 (справа), рассчитанные методом Монте-Карло. Серым цветом обозначены атомы углерода, синим — азота, желтым — брома, голубым — меди, углерод в адсорбированных молекулах C_2H_6 — оранжевый, в молекулах C_2H_4 — розовый, оранжевые пунктирные линии обозначают наиболее короткие расстояния $C-H\cdots\pi$ [63].

1.3.2 Молекулярно-ситовой эффект

Использование МОКП, характеризующихся малыми апертурами окон, близких к кинетическим диаметрам молекул, позволяет осуществлять разделение смеси газов на основе молекулярно-ситового эффекта, пропуская малые молекул и не пропуская молекулы с большим кинетическим диаметром.

Так например, МОКП PCN-17 ($[\text{Yb}_4(\mu_4\text{-H}_2\text{O})(\text{tatb})_{8/3}\text{N}_3(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 10\text{DMSO}$; H_3tatb 4,4',4''-S-триазин-2,4,6-триилтрибензойная кислота) благодаря взаимопрорастанию и сульфатным группам, обладает окнами диаметром $\sim 3.5 \text{ \AA}$ [64]. Такой диаметр близок к кинетическим диаметрам O_2 , H_2 , CO и N_2 , что приводит к значительной разнице в адсорбционной емкости этих газов на PCN-17 (рис. 22).

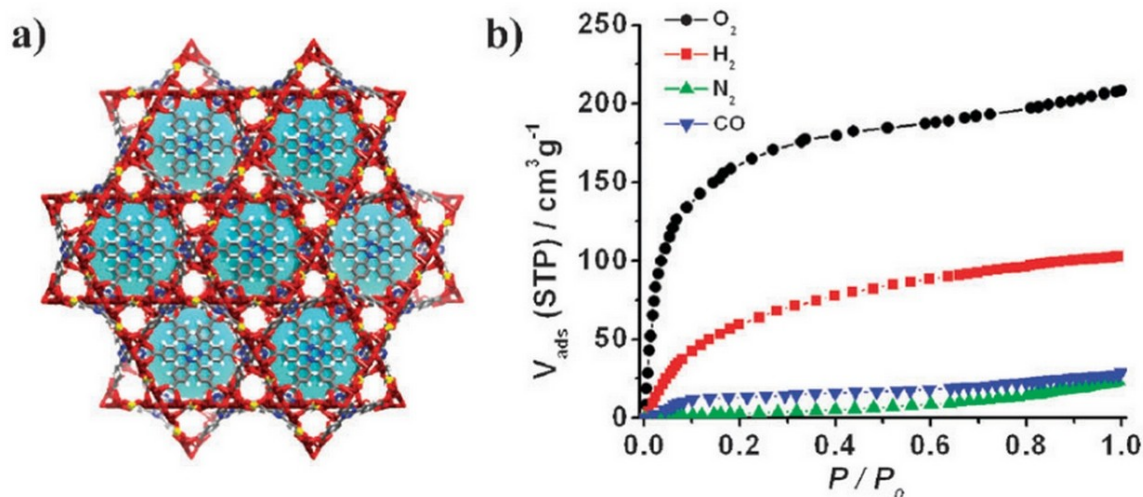


Рисунок 22. Схематичное изображение строения PCN-17 (a) и изотермы адсорбции H_2 , O_2 , N_2 , CO (b) [64].

Одним из методов селективного разделения газовых смесей — применение полупроницаемых мембран, содержащих кристаллы МОКП. Так, например, перманентно пористый координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]$ (Hbza = бензойная кислота, pyz = пирозин) содержит узкие одномерные каналы диаметром $2\text{--}4 \text{ \AA}$, что позволяет ему легко сорбировать различные газы [65]. Группой проф. С. Такамизава (S. Takamizawa) [66] были получены мембраны из монокристаллов $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]$ (рис. 23) и показана зависимость транспорта сквозь мембрану от ориентации кристалла. Высокая проницаемость потока газа наблюдается в кристаллографическом направлении (100), напротив, перпендикулярное направление (001) является практически непроницаемым для газов, поскольку система одномерных каналов находится перпендикулярно плоскости. Кроме того, соединение характеризуется очень узкими «горлышками» в каналах, что приводит к высокой

проницаемости H_2 и CO_2 , имеющими наименьшие кинетические диаметры, и крайне низкими проницаемостями других исследованных газов. Рассчитанные факторы селективности разделения CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 составляют 14 и 25 соответственно и являются одними из самых высоких для мембран на основе МОКП.

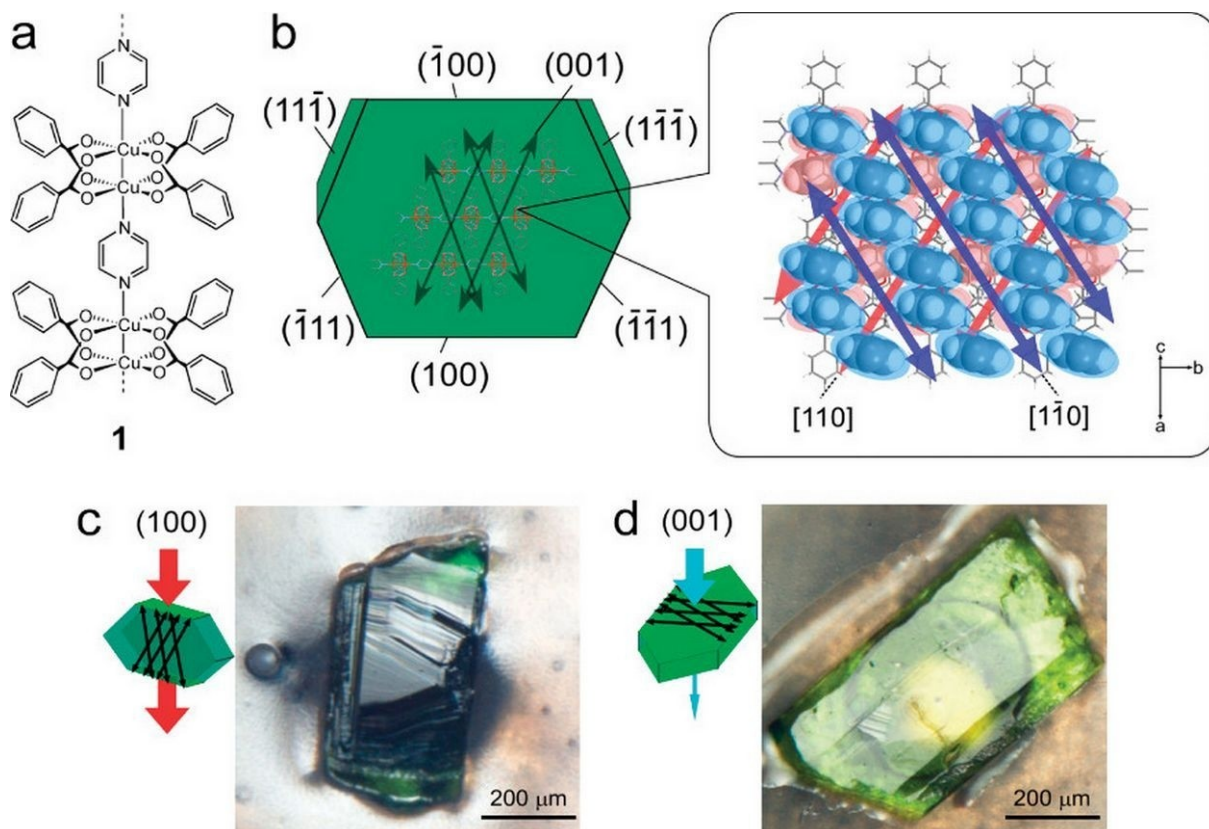


Рисунок 23. а) Химическая и б) кристаллическая структура $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]$ с обозначением кристаллографических плоскостей и направлений каналов. с, d) Фотографии мембран на основе монокристаллов $[\text{Cu}_2(\text{bza})_4(\text{pyz})]$: вид на плоскость (100) в направлении системы каналов (с) и вид на плоскость (001) , перпендикулярную системе каналов (d) [66].

1.3.3 Селективная адсорбция за счет структурных деформаций МОКП

Гибкая структура некоторых МОКП позволяет им находиться в нескольких состояниях в зависимости от различного внешнего воздействия. Переход из непористой (или малопористой) формы в высокопористую в процессе адсорбции называется **эффектом открытия окон** (рис. 24). При достижении определенного давления адсорбтива происходит структурная перестройка, апертура окон и(или) объем доступных полостей увеличивается, а на изотерме адсорбции наблюдается скачкообразное изменение адсорбционной емкости. Обратное схлопывание структуры (превращение из более пористой в менее пористую), как правило, происходит при меньших давлениях, поэтому давления перехода из одной фазы в

другую для адсорбционной и десорбционной веток изотермы не совпадают — наблюдается петля гистерезиса. Кроме того, поскольку энергии взаимодействия различных газов с поверхностью достаточно сильно варьируют, то давления газов для структурных переходов могут заметно различаться. Это открывает возможности для разделения нескольких типов газов на одном гибком адсорбенте.

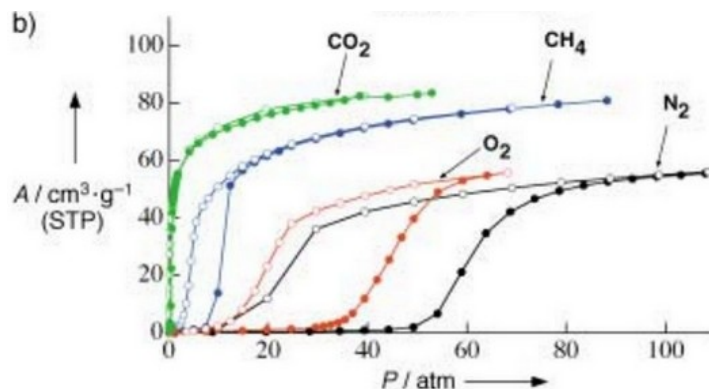


Рисунок 24. Изотермы адсорбции различных газов, демонстрирующих эффект открытия окон на $[Cu(dhbc)_2(bipy)]$ [37].

Один из первых примеров такого вида взаимодействия с адсорбатом был продемонстрирован на слоистом МОКП $[Cu(dhbc)_2(bpy)]$, описанный ранее на стр. 31 [37]. На изотермах адсорбции при достижении определенных давлений для каждого из измеряемых газов наблюдается скачок, соответствующий смещению слоев друг относительно друга и открытию окон для адсорбции этого газа (рис. 24).

Проявление эффекта открытия окон довольно сильно зависит от температуры. Так, например, на МОКП ZIF-7 при 373 К разница в давлениях пропилена и пропана для проявления эффекта составляет 67 кПа (95 и 28 кПа соответственно) [67]. При понижении температуры до 298 К разница в давлениях уменьшается до 2 кПа. Таким образом, газы можно разделять только при повышенной температуре. А для CPL-1, построенного на основе меди(II), пиразина и анионов пиразин-2,3-дикарбоновой кислоты, наблюдается эффект открытия окон при адсорбции C_3H_6 в диапазоне температур от 273 К до 288 К, при этом давление, необходимое для проявления этого эффекта с ростом температуры увеличивается. При температурах выше 293 К и давлениях ниже 1 бар эффект открытия окон не наблюдается [68]. Таким образом, возможно разделение пропилена и пропана с использованием CPL-1 при 273 К, регенерацию адсорбента при этом можно проводить при очень низкой комнатной температуре (298 К). Что несомненно энергетически очень выгодно.

Эффект открытия окон может проявляться и даже быть определяющим и при разделении бензола и циклогексана, как в жидкой, так и паровой фазах. Исторически первой демонстрацией селективной сорбции на МОКП бензола по сравнению с циклогексаном была работа Сузуму Китагавы (S. Kitagawa), выполненная в 2007 году [69], в которой исследовался МОКП на основе ионов Zn^{2+} , 4,4'-бипиридила (bpy) и лиганда с протяженной π -системой – димера 7,7,8,8-тетрациано-*n*-хинодиметана (TCNQ) $[Zn(\mu_4\text{-TCNQ})(bpy)] \cdot 1.5C_6H_6$. Каналы в структуре этого МОКП по своим размерам практически идеально соответствуют молекулам бензола, кроме того, включенные в каналы каркаса молекулы бензола стабилизированы $CH-\pi$ взаимодействиями с хинодиметановыми фрагментами. Несмотря на то, что апертура окон в каналах меньше, чем необходимо для свободного выхода молекул бензола, сорбция является обратимой, что свидетельствует о гибкости каркаса. Изотерма адсорбции бензола демонстрирует эффект «открытия окон», а для циклогексана ёмкость остается низкой даже при высоких относительных давлениях и эффекта «открытия окон» для него не наблюдается.

Важность гибкости каркаса для селективной сорбции только одного из гостей была показана в работе [70] на примере 3,5-диэтилтриазолатата меди(II) $[Cu(etz)]$ (MAF-2, где $Hetz = 3,5$ -диэтил-1,2,4-триазол). Исследование структуры этого каркаса показало, что его достаточно большие полости диаметром 9 Å в статическом состоянии являются закрытыми с апертурой пор около 1.5 Å, слишком малой для проникновения любой молекулы. Вместе с тем, конформационная подвижность этильных групп, закрывающих вход в полости, обеспечивает возможность проникновения в них молекул с диаметром менее 4.2 Å по меньшему измерению. Это приводит к тому, что MAF-2 имеет высокую сорбционную емкость 206 мг/г по бензолу с размером молекул $3.3 \times 6.6 \times 7.3$ Å при незначительной емкости (9 мг/г) по циклогексану (размер молекул $5.0 \times 6.6 \times 7.2$ Å).

Таким образом применение гибких МОКП может быть эффективно для разделения сложных смесей, в которых компоненты имеют близкие геометрические и физические характеристики [71].

1.3.4 Влияние кинетических эффектов на селективность адсорбции

Следует отметить, что большинство исследований селективной адсорбции проводятся исходя из изотерм адсорбции однокомпонентных газов, отражающих в первую очередь адсорбционное термодинамическое равновесие. На основании только изотерм адсорбции невозможно оценить кинетические эффекты, которые могут иметь решающее значение для практического разделения газов. Фактически, равновесной адсорбции недостаточно для

прогнозирования реальной селективности, поскольку динамическая емкость может сильно зависеть от кинетики адсорбции.

Первые эксперименты по кинетическому разделению газов на МОКП проводились еще в 2008 году группой проф. Омара Яги (O. Yaghi) [6]. Была проведена оценка динамических адсорбционных способностей нескольких МОКП по отношению к опасным газам и парам: SO_2 , NH_3 , Cl_2 , CO , C_6H_6 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (оксид этилена) и $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (тетрагидротиофен). Результаты показали, что адсорбционная способность исследованных МОКП сравнима (или даже лучше) с таковой для активированного угля BPL, а функциональность пор играет важную роль в определении характеристик динамической адсорбции МОКП для этих газов и паров.

На некоторых МОКП было продемонстрировано эффективное кинетическое разделение пропана и пропилена [72], имеющее важнейшее практическое значение для промышленности.

МОКП $[\text{Zn}(\text{ox})_{0.5}(\text{trz})]$ и $[\text{Zn}(\text{ox})_{0.5}(\text{atrz})]$ (ox — оксалат, trz — 1,2,4-триазол, atrz — 3-амино-1,2,4-триазол) содержат в своей структуре узкие одномерные зигзагообразные каналы. Такие каналы разделяются узкими горлышками диаметрами ~ 2.9 и ~ 2.6 Å, расстояние между которыми составляет 8.4–8.9 Å. Данные МОКП имеют практически идентичную сорбционную емкость по пропану и пропилену, однако, коэффициент диффузии для пропилена значительно выше чем для пропана: при 323 К 1565 и 220 для $[\text{Zn}(\text{ox})_{0.5}(\text{trz})]$ и $[\text{Zn}(\text{ox})_{0.5}(\text{atrz})]$, соответственно. Такое отношение коэффициентов диффузии называется фактором кинетической селективности [73].

Еще одним примером МОКП, с высоким фактором кинетической селективности (204 при 298 К и 971 при 308 К) в паре пропилен — пропан, является $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$ (ELM-12, HOTf — трифторметилсульфоновая кислота). 2-мерные зигзагообразные каналы ELM-12 объединяются между собой с помощью небольших окон, размером около 4.0 Å. Близкая адсорбционная емкость, а также фактор селективности (1,5), рассчитанный по IAST, при высоком факторе кинетической селективности, говорят о том, что главной движущей силой являются именно кинетические эффекты. DFT-расчеты показывают, что молекулы адсорбата (пропан и пропилен) взаимодействуют преимущественно с трифлатными группами ($\text{H}\cdots\text{O}$ 2.7–2.8 Å), при этом сравнительно длинные расстояния $\text{H}\cdots\text{O}$ свидетельствуют о слабых взаимодействиях с каркасом (рис. 25). Обе молекулы, согласно расчетам, обладают близким термодинамическим сродством к каркасу, что находится в хорошем соответствии с наблюдаемым равновесием адсорбции [74].

Возможность применения ELM-12 в промышленном разделении пропилена и пропана была продемонстрирована в серии динамических адсорбционных экспериментов в потоке газов (breakthrough) с использованием ELM-12. Данный МОКП возможно получать не только в лабораторных количествах, но и в килограммовых. Более того, ELM-12 остается стабильным при хранении в обычных условиях в течение 3 лет, что подтверждается его адсорбционными свойствами и рентгенофазовым анализом.

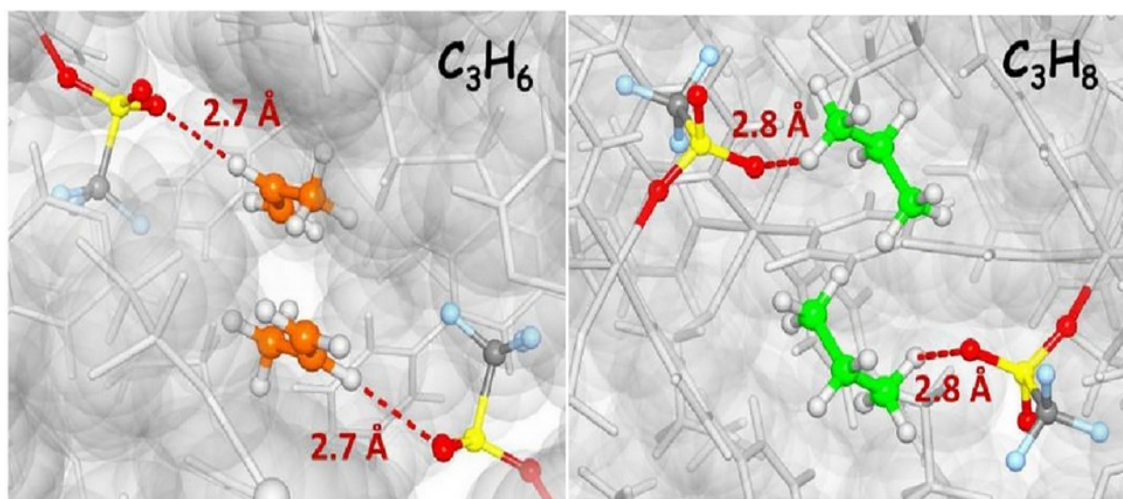


Рисунок 25. Взаимодействия C_3H_6 и C_3H_8 с трифлатным фрагментом в каркасе ELM-12 [72].

* * *

Представленные примеры демонстрирует многообразие способов использования МОКП в качестве сорбентов в различных системах. Возможность использования всех частей МОКП (металлоцентры, лиганды) в качестве центров адсорбции практически любой природы, возможность настройки геометрии и размера пор, а также разнообразные эффекты гибкости, создаваемые МОКП — позволяют рассматривать металл–органические координационные полимеры в качестве превосходных сорбентов, применимых для разделения промышленно важных смесей. Важно понимать благодаря чему происходит адсорбция на МОКП. Это позволяет уже на этапе синтеза планировать необходимый состав, предсказывать возможные структуру и свойства МОКП.

1.4 Координационные полимеры с люминесцентными свойствами

1.4.1 Механизмы люминесценции в МОКП

Металл–органическим координационным полимерам свойственно проявлять люминесцентные свойства. Как правило, люминесценция в МОКП возникает за счет:

- линкера,
- гостя,
- металла или металлического узла.

В последнем случае редкоземельные металлы, такие как тербий (Tb), европий (Eu), самарий (Sm), диспрозий (Dy), неодим (Nd) и т. д., являются источником люминесценции. Однако координация органических линкеров очень важна для люминесценции на основе редкоземельных элементов, поскольку органические линкеры действуют как светопоглощающая антенна. Ионы лантаноидов генерируют широкий спектр электронных уровней энергии, создавая сложные оптические свойства. В нормальных условиях ионы Ln(III) менее чувствительны к окружающей химической среде, поскольку $4f$ -орбитали хорошо экранируются заполненными подболочками $5s^25p^6$. Кроме того, ионы лантаноидов по своей природе обладают слабым поглощением, поскольку $f-f$ -переход является запрещенным, и, следовательно, прямое возбуждение металла для излучения мало полезно[75]. Однако, при образовании МОКП, органический линкер может сам поглощать энергии и переводят ее в возбужденное состояние Ln(III), тем самым действуя как антенна[76]. Это составляет основу широко известной «люминесцентной сенсбилизации» или «антенного эффекта»[77] (рис. 26).

В рамках текущего исследования более интересными являются эффекты люминесценции основанные на лиганде или включении гостей. В случае этих двух подходов, формирования люминесцирующих МОКП — органические хромофоры, зачастую содержащие развитые π -системы, модифицируются группами для координации к металлическим узлам, либо просто включаются в поры известных МОКП. Так возможно получать люминесцирующие МОКП за счет лиганда, гостя или пары гость–лиганд. В представленных случаях существует несколько механизмов люминесценции.

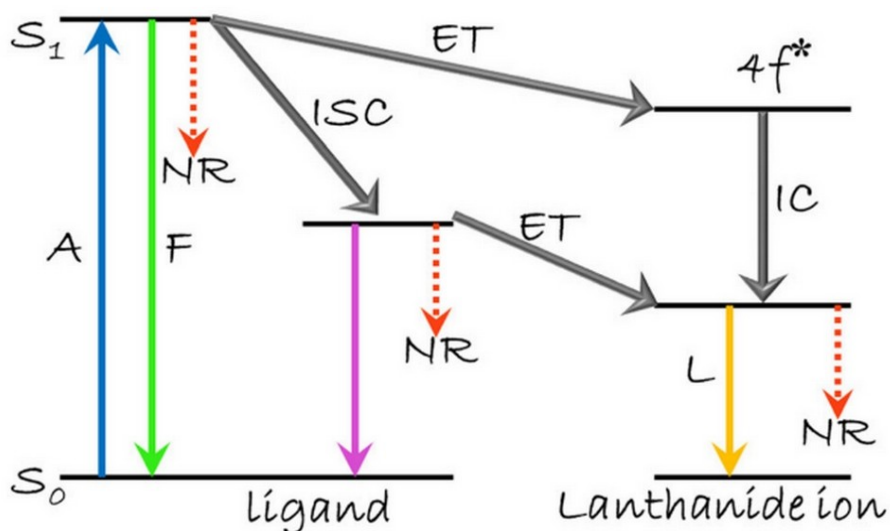


Рисунок 26. Схематическое изображение поглощения, миграции, излучения и процессов в MOF. A - абсорбция; F - флуоресценция; P - фосфоресценция; L - люминесценция в центре лантаноида; ISC, межсистемный переход; ET - передача энергии; IC, внутреннее преобразование; S, синглет; T, триплет. Простые стрелки указывают радиационные переходы; пунктирными стрелками обозначены безызлучательные переходы [77].

Интралигандный механизм характерен для полимеров, содержащих в своем строении ароматические системы, что означает, что эмиссия происходит за счет π - π^* электронных переходов между орбиталями молекулы с ароматической системой.

Механизм переноса заряда реализуется, если π^* -орбиталь лиганда расположена выше вакантных орбиталей металла, что приводит к возникновению эмиссии за счет переноса заряда с лиганда на металл. Возможны и более сложные механизмы эмиссии, которые зависят от структуры МОКП, которая определяет расстояние и ориентацию между линкерами, расстояние между НОМО и LUMO органического линкера, электронную конфигурацию металла и геометрию связывания [78].

Однако, явление твердотельной люминесценции МОКП является достаточно распространенным и само по себе не представляет большого интереса. Значительно больший интерес представляют случаи изменения люминесценции в зависимости от внешних стимулов — включение гостей, влияние температуры или длины волны источника излучения. Такое поведение каркаса может в дальнейшем найти применение в основе материалов для сенсорных устройств или световых устройствах (рис. 27) [79].

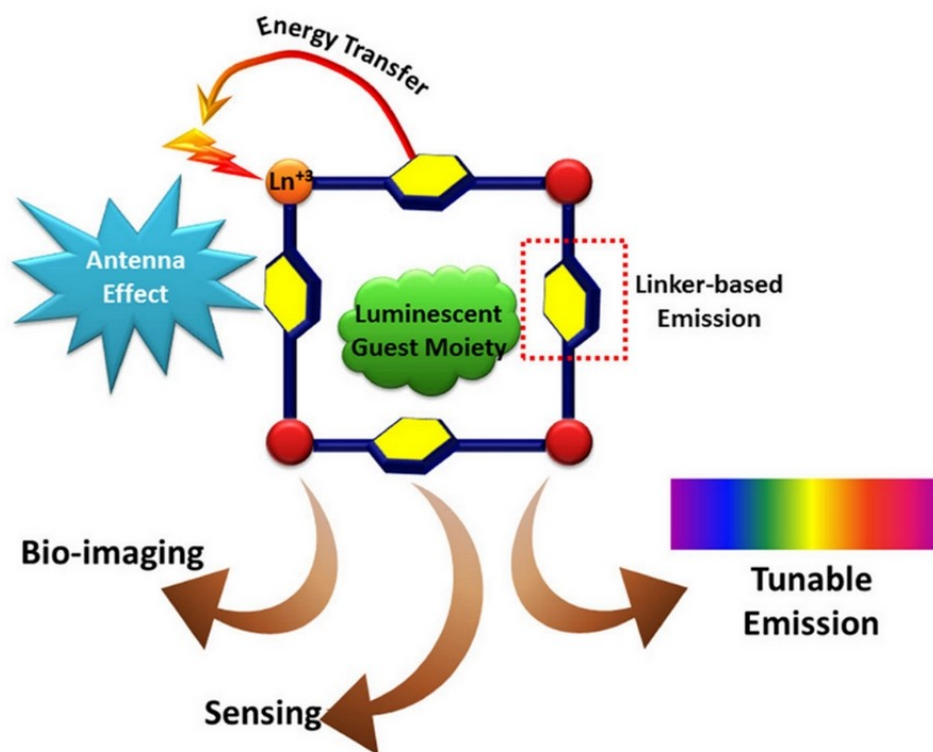


Рисунок 27. Схема, показывающая три возможных стратегии построения люминесцентных МОКП и их возможные применения [79].

1.4.2 Сенсорные материалы на основе МОКП

1.4.2.1 Сенсор на различные растворители

Самый простой способ возбуждения или тушения люминесценции — введение гостевых молекул. Большой объем свободного пространства в МОКП позволяет включать в полости растворители, а изменение люминесценции в этом случае позволяет выступать в качестве сенсора на эти молекулы. Более того, возможность селективного включения некоторых молекул может в значительной степени ограничивать возможность вхождения молекул внутрь, что делает сенсор более специфичным.

Сольватотермическая реакция цинка, H_2ndc (2,6-нафталиндикарбоновая кислота) и 2,2'-bpy (2,2'-бипиридил) приводит к образованию бесцветных кристаллов (рис. 28). Такая структура обладает некоторой гибкостью, которую можно наблюдать на изотермах низкотемпературной адсорбции углекислого газа. Так при давлении $P/P_0 = 0.2$ наблюдается ступень, соответствующая структурной трансформации полимера.

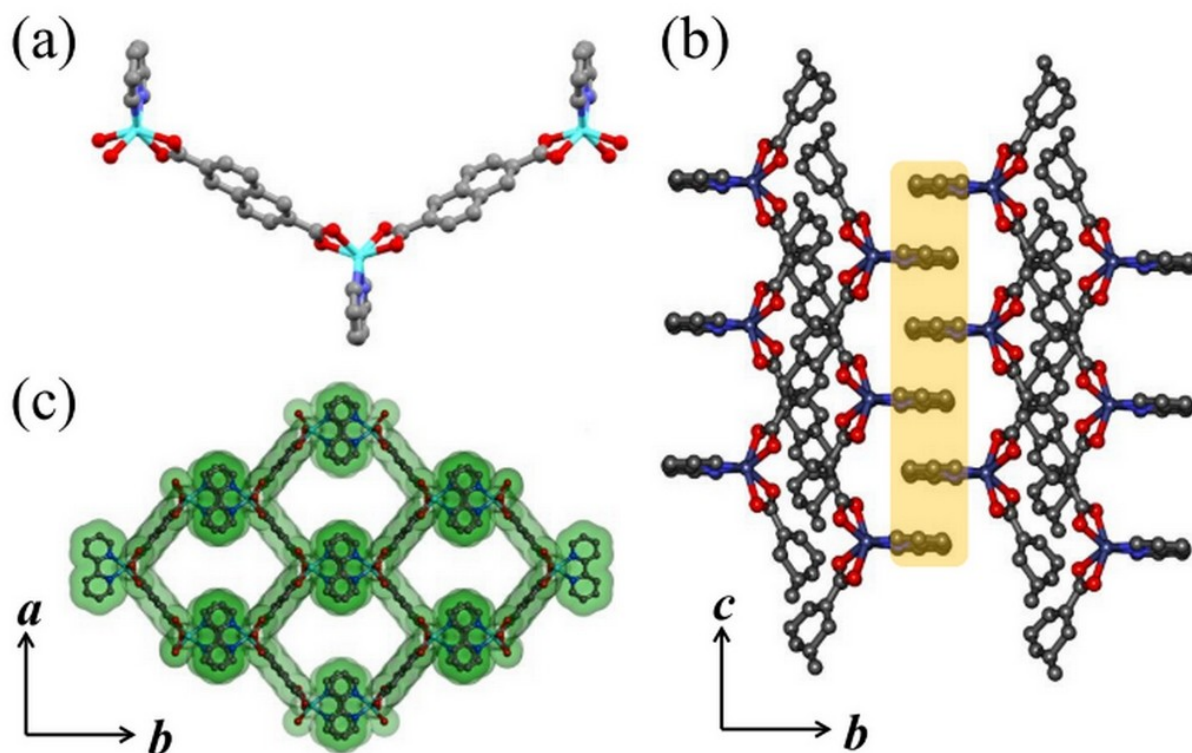


Рисунок 28. (a) Структура, образованная Zn(II) и ndc; (b) π - π стеклинг 2,2'-бпу из соседних 2D слоев вдоль оси c ; (c) одномерные каналы в форме гантели вдоль оси c [80].

Полученное соединение является хорошим и наглядным детектором на различные растворители. Так, использование полимера приводит к окрашиванию растворителей при облучении длиной волны 330 нм (рис. 29). Значительное смещение длины волны приводит к возможности определения растворителя на глаз [80].

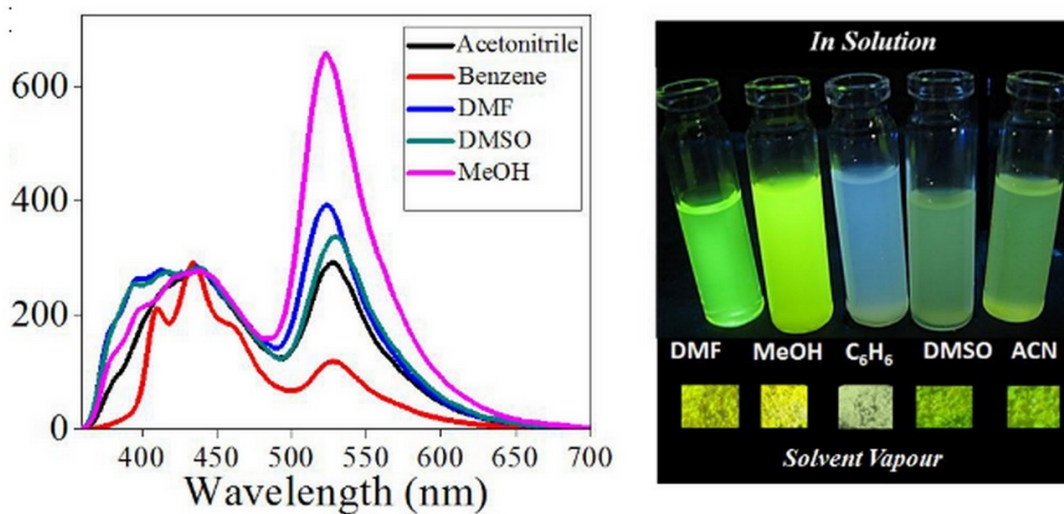


Рисунок 29. Спектры эмиссии в различных растворителях при длине волны 330 нм (слева) и вид растворителей (справа) [80].

1.4.2.2 Сенсор на детектирование взрывчатых веществ

Особый интерес представляет детектирование азотсодержащих взрывчатых веществ. Так кристаллы $[Zn_2(bpdc)_2(bpe)] \cdot 2DMF$ (H_2bpdc = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота, bpe = 1,2-бипиридилэтилен) [81] — состоят из вторичных строительных блоков $\{Zn_2(COO)_2\}$, которые с помощью лиганда $bpdc^{2-}$ формируют слои, объединенные мостиковыми 1,2-бипиридилэтиленом (рис. 30). Трехмерный каркас имеет каналы диаметром 7.5 Å.

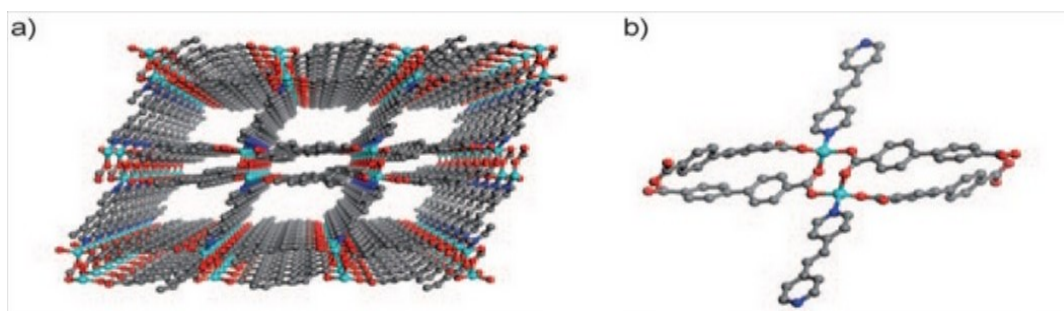


Рисунок 30. 3D-структура $[Zn_2(bpdc)_2(bpe)]$ и строение вторичного строительного блока [81].

Данное соединение характеризуется интенсивной твердотельной люминесценцией с максимумом при 420 нм. Авторами [81] было показано, что тонкие пленки (5 μm) $[Zn_2(bpdc)_2(bpe)]$ обладают возможностью детектирования взрывчатых веществ: 2,4-динитротолуол (DNT) и 2,3-диметил-2,3-динитробутан (DMNB) (рис. 31). Так выдерживание пленок в парах этих соединений в течение 10 секунд, при концентрации паров вещества всего 0.18 м. д., вызывает значительное тушение люминесценции. Более того, было показано, что использование пленок возможно несколько раз подряд, если провести активацию пленки при 150 °C в течение минуты. Стоит отметить также, что увеличение толщины пленки до 30 μm значительно уменьшало скорость детектирование из-за более медленной диффузии молекул в каналы каркаса.

Описанные примеры являются далеко не единственными методами использования МОКП в качестве детекторов. Детектирование тяжёлых металлов или органических вредных веществ в природе — важные задачи в современной экологии, и здесь МОКП могут найти своё применение.

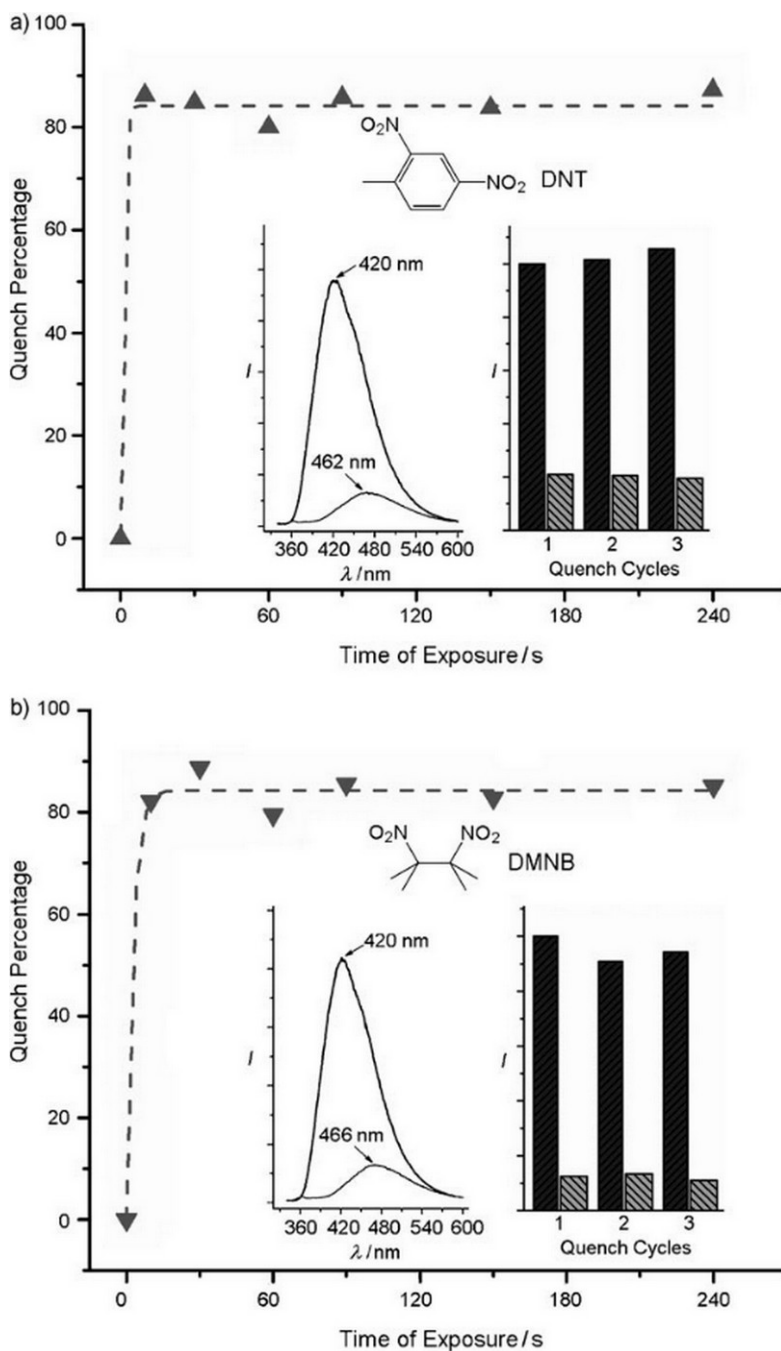


Рисунок 31. Тушение люминесценции пленки при выдерживании $[Zn_2(bpdc)_2(bpe)]$ в парах DNT [81].

1.4.3 Световые устройства на основе МОКП

Использование белых светодиодов (LED) находит широкое применение в дисплеях и в освещении. Одна из основных целей диодов — миниатюризация оборудования. В основном сейчас используются смешивания нескольких цветов, для получения чистого белого цвета. Поэтому активно ведутся исследования в направлении поиска отдельных люминофоров белого цвета во избежание внутреннего цветового баланса, сложностей с устройством и высокой стоимости мульти-светодиодов.

Особенности строения МОКП позволяет модифицировать их в широких пределах, тем самым делая хорошими кандидатами для получения белых эмиттеров. Так авторами работы [82], используя хлорид кадмия, H_6TATPT (2,4,6-трис(2,5-дикарбоксилфениламино)-1,3,5-триазин) в растворе ДМФА и MeOH, были получены бесцветные кристаллы МОКП. Полученный координационный полимер имеет трехмерную структуру топологии *tbo* с двумя типами полостей: большая — диаметром 2.3 нм, малая — диаметром 1.5 нм. Данный МОКП при облучении УФ-лампой (365 нм) имеет синюю люминесценцию. Однако последующая модификация с помощью $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ ($Hppu$ — 2-фенилпиридин) значительно меняет люминесценцию. Так наличие 3.5 масс.% приводит к почти идеальной белой люминесценции, с цветовыми координатами (0.31; 0.32), а добавление большего количества $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ (8.8 масс.%) — приводит к желтому цвету люминесценции. Таким образом, данное соединение характеризуется чистой белой эмиссией и высоким квантовым выходом (~80%). Более того, работа примечательна тем, что авторами были получены светодиоды на основе МОКП. А варьирование гостя в порах каркаса приводит к изменению цвета люминесценции в более широких пределах от синего до зеленого (рис. 32).

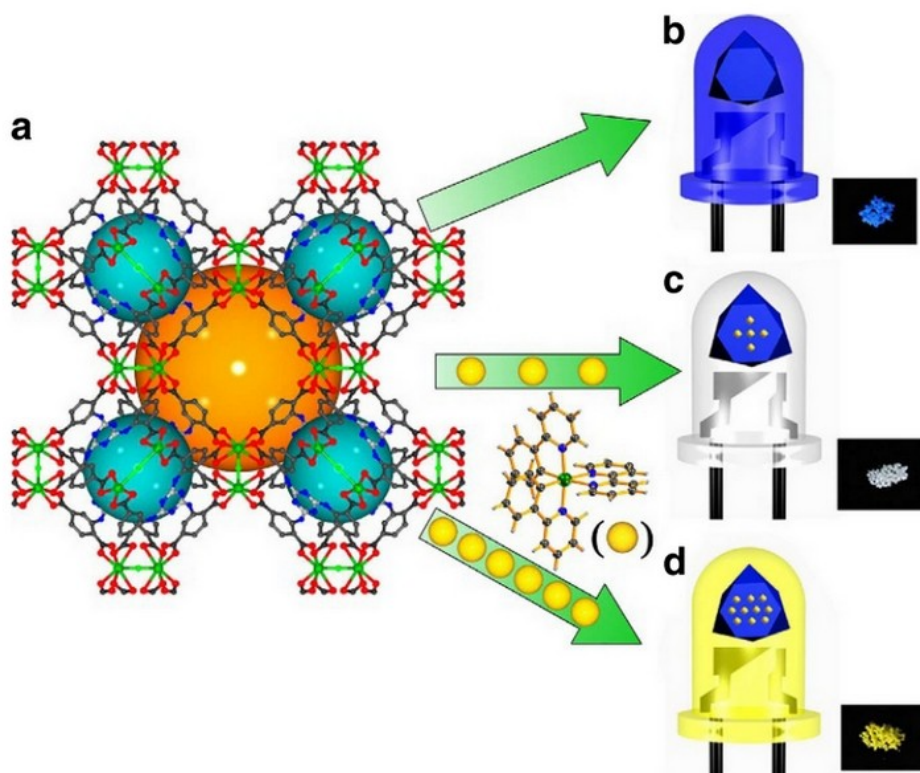


Рисунок 32. Схема инкапсуляции $[Ir(ppy)_2(bpy)]^+$ в $[(CH_3)_2NH_2]_{15}[(Cd_2Cl)_3(TATPT)_4]$ [82].

Еще одним интересным примером служит МОКП $[AgL]_n$ на основе серебра и 4-цианобензоата (L), полученный авторами работы [83]. Данное слоистое соединение

удерживается с помощью π - π -взаимодействия бензольных колец. Для соединения характерна люминесценция, зависящая от длины волны возбуждения. Так при длине волны возбуждения 350 нм получается почти идеально белый цвет со световыми координатами (0.31; 0.33), а при использовании длины волны возбуждения 330 нм, получается жёлтый цвет люминесценции. Таким образом был синтезирован МОКП белого света с перестраиваемой люминесценции от белого к желтому путем изменения возбуждающего света. Этот материал можно использовать в качестве одиночного белого люминофора для белого светодиода, оснащенного GaN-светодиодом глубокого УФ-излучения, который имеет световой поток в диапазоне 325–350 нм (рис. 33).

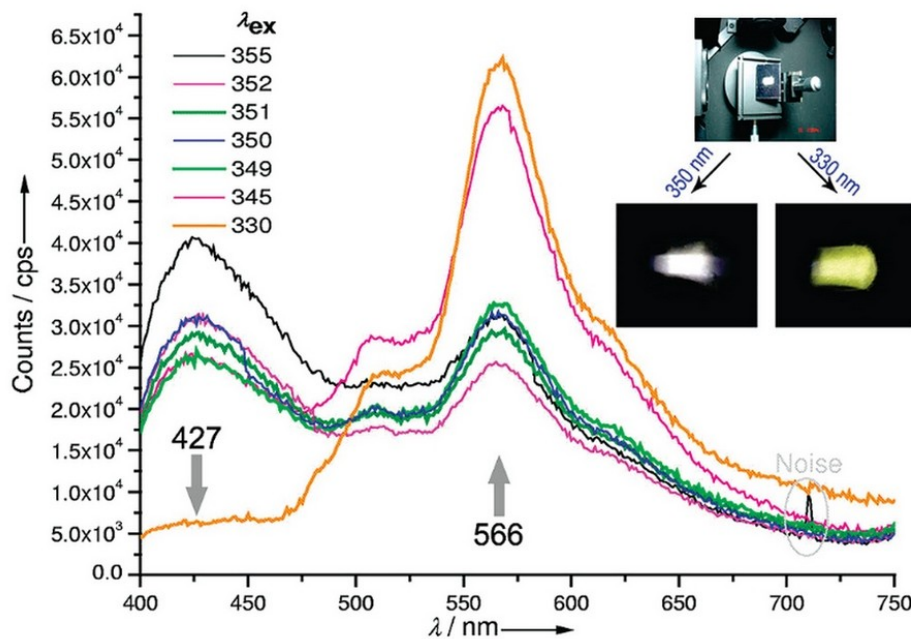
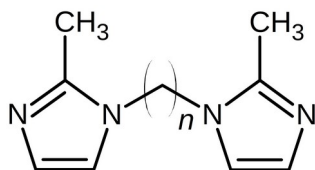


Рисунок 33. Спектры твердотельной люминесценции при изменении возбуждающего света при одинаковых условиях. Вставка: люминесценция образца, возбужденного светом с длиной волны 350 и 330 нм соответственно [83].

1.5 МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана



Использование α,ω -бис(2-метилимидазолил)-алканов в качестве линкеров для металл–органических координационных полимеров (МОКП) является перспективным направлением [84]. Во-первых, МОК на основе нейтральных N-донорных лигандов обладают большей лабильностью [85]. Во-вторых, полученные ранее МОКП на основе бис(имидазолил)алканов — соединений, не содержащих метильных групп в имидазольном кольце, являются многократно взаимопроросшими, что негативно сказывается на сорбционных свойствах [86]. Аналогично ZIF-7, который построен на основе цинка и имидазола, и является значительно менее пористым, чем ZIF-8, построенный на основе 2-метилимидазола [56]. В-третьих, алкильный мостик между имидазолами позволяет принимать различные конформации, тем самым давая потенциальную возможность управлять структурой в процессах сорбции, разделения или сенсорных материалах [87], [88]. А возможность варьирования длины алкильной цепи и модификация имидазольного кольца может вести к большому разнообразию новых соединений с различными необычными свойствами.

Наиболее перспективным кажется использование лигандов с длиной алкильной цепи меньше 4, поскольку, полученные ранее МОКП на основе бис(2-метилимидазолил)алканов — также являются многократно взаимопроросшими. На январь 2022 года в кембриджской базе структурных данных (CSDB) содержалось всего 18 записей структур на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. А на основе 1,2-бис(2-метилимидазолил)этана МОКП нет вовсе. Таким образом, можно считать данный класс соединений малоизученным при длине алкильной цепочки между 2-метилимидазольными фрагментами лиганда меньше 4. Данные по известным соединениям представлены в таблице 1. Все представленные структуры являются смешаннолигандами: содержат гибкий имидазолильный лиганд и жёсткий карбоксилатный лиганд. Использование жёстких карбоксилатных лигандов позволяет компенсировать положительный заряд катионов металлов, а также помогает стабилизировать структуру [89]. В качестве жёстких карбоксилатных лигандов применяются анионы: 1,Х-бензолдикарбоновых кислот, тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и некоторых других довольно распространенных лигандов [90], [91], [92].

Таблица 1. Полученные МОКП на основе $bmip$, $1,X-bdc$ или tdc .

	M	Lig	d(bmip)	Структурные особенности	Исследованные функц. св-ва	Ссылка
1	Zn	bdc	5.580	$I4_1cd$ a 13.8940(4) b 13.8940(4) c 28.8987(10) <i>7x-взаимопроросший</i>	Люм.	[95]
2	Zn ₂	bdc	8.255	$P2_1/n$ a 18.232(3) b 10.8471(17) c 18.894(3) <i>2x-взаимопроросший</i>	Люм.	[96]
3	Zn	bdc	7.882	$P2_1/c$ a 9.695(2) b 18.427(4) c 12.520(3) <i>3x-взаимопроросший</i>	Люм.	[96]
4	Co ₂	bdc	8.309	$P2_1/n$ a 18.3638(12) b 10.9135(4) c 18.8942(11) <i>2x-взаимопроросший</i>	-	[95]
5	Cd ₃	bdc	7.363	$C2/c$ a 29.401(3) b 13.3519(11) c 15.8465(13) <i>V=26%</i>	Люм., сорб.	[88]
6	Cu	bdc	8.142	$P2_1/n$ a 14.1991(10) b 13.4825(8) c 14.6649(11) <i>2x-взаимопроросший</i>	Люм.	[95]
7	Zn ₂	iph	6.799	$C2/c$ a 25.4754(16) b 10.6441(7) c 17.4045(11)	Люм., кат.	[97]
8	Co, Co ₂	iph	7.693; 7.741; 8.551	$P2_1/n$ a 18.9660(2) b 15.1110(2) c 27.9810(3) β 100.0740(10) <i>2x-взаимопроросший</i>	-	[98]
9	Cd	iph	8.290	$Pna2_1$ a 8.9420(3) b 14.4688(5) c 15.1134(6) <i>3x-взаимопроросший</i>	Люм.	[91]
10	Zn	1,2- bdc	7.887- 7.889	$P2_1/m$ a 10.6267(8) b 15.8495(13) c 13.2412(10) β 99.504(7) <i>цепочки</i>	Люм., кат	[93]
11	Cd	1,2- bdc	8.754	$Pbca$ a 13.7944(3) b 16.8076(4) c 17.2212(3) <i>цепочки</i>	Люм., кат.	[93]
12	Cd	tdc	8.173	$Pna2_1$ a 9.2703(14) b 13.966(2) c 14.650(2) <i>3x-взаимопроросший</i>	Люм.	[60]
13	Cd	ntdc	7.143	$P2_1/c$ a 10.331(2) b 13.446(3) c 16.673(3) β 110.858(9) <i>слои</i>	Люм.	[94]

Использование в качестве жесткого прямого дикарбоксилатного лиганда — терефталат-аниона — простой способ получения МОКП, поскольку длина такого лиганда близка к средней длине N-донорного лиганда *bmir*. Так были получены МОКП на основе цинка, кобальта, меди и кадмия. Основным методом координации в МОК на основе цинка и жестких карбоксилатных лигандов, является монодентатное присоединение двух жестких карбоксилатных и двух N-донорных лигандов с образованием искаженного тетраэдрического окружения. Высокая подвижность монодентатных лигандов и *bmir* в тетраэдрическом окружении, ведет к получению 7-ми и 3-хкратно взаимопроросших МОКП (табл. 1, строки 1 и 3) непористых МОКП, проявляющих люминесцентные свойства.

Изменение строительного блока с моноядерного на биядерный «китайский фонарик» позволило уменьшить степень взаимопрорастания до 2-х кратного. Так, благодаря близким физическим характеристикам цинка и кобальта были получены изоструктурные соединения (табл. 1, строки 2 и 4). К сожалению, эти соединения не пористые, а замена металлоцентра на больший по размерам кадмий и получение триметаллического строительного блока $\{Cd_3(COO)_6N_4\}$ позволило (табл. 1, строка 5) получить непроросший МОКП $[Cd_{1.5}(bdc)_{1.5}(bmir)(DMF)_{1.5}]$ с доступным свободным пространством внутри пор равным 26% от объема элементарной ячейки (рис. 34). Так при 195 К и 1 атм МОКП сорбирует 163 см³/г углекислого газа, проходя несколько ступеней, приписываемых авторами структурным перестройкам внутри каркаса. Таким образом данное соединение проявляет эффект открытия окон под давлением углекислого газа.

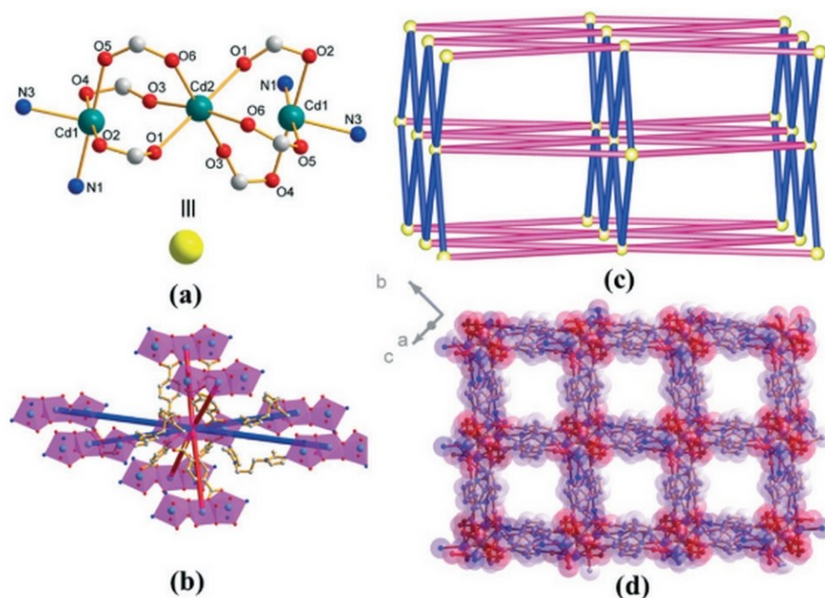


Рисунок 34. Структура $[Cd_{1.5}(bmir)(bdc)_{1.5}]$ [88].

Попытки изменить линейный лиганд на угловые аналоги — изофталевую и фталевую кислоты, в случае фталевой кислоты привели к получению полимерных цепочек (табл. 1, строки 10 и 11), где два фталевых лиганда чередуются с двумя *bmip*, объединяясь ионами Cd(II)/Zn(II) в полимерные цепочки (рис. 36).

Еще одним любопытным примером является соединение, полученное на основе кобальта, изофталевой кислоты и *bmip*. Так дважды взаимопроросший каркас представляет из себя МОКП $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{bmip})_{1.5}] \cdot \text{DMF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ с двумя типами металлических узлов — моноядерным и биядерным типа «китайский фонарик». Примечателен этот каркас тем, что в своей структуре имеет три различных конформации лиганда *bmip*, показывая на его примере широкие возможности к подвижности даже в одной структуре. Так, длина гибкого лиганда *bmip* в различных конформациях в этом соединении составляет 7.693, 7.741 и 8.551 Å (рис. 35).

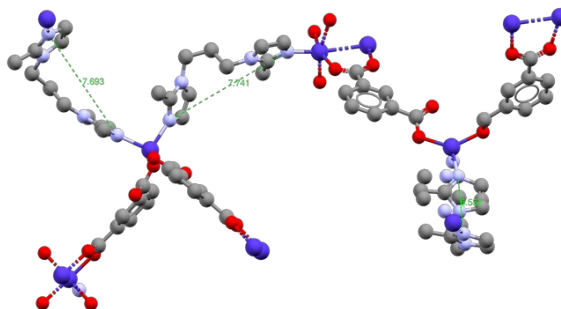


Рисунок 35. Длины лигандов МОКП $[\text{Co}_2(\text{bdc})_2(\text{bmip})_{1.5}]$.

Использование авторами [60] тиофендикарбоновой кислоты ведет к получению ряда МОКП на основе кадмия. Соединения имеют в своей структуре стандартный моноядерный металлический центр и объединяются двумя карбоксилатными и двумя N-донорными лигандами в трехмерную взаимопроросшую структуру. Однако наиболее важным здесь является, применение модифицированного аналога тиофен-дикарбоновой кислоты — нитро-тиофендикарбоновой кислоты. Так в публикации [94] из ацетата кадмия, 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (*bmip*) и нитро-тиофендикарбоновой кислоты (*ntdc*) был получен МОКП $[\text{Cd}(\text{ntdc})(\text{bmip})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данный МОКП кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, где ион Cd(II) окружен тремя атомами кислорода из карбоксилатного лиганда, двумя атомами азота из N-донорного лиганда и одним атомом кислорода из воды. Такой строительный блок объединяется в двухмерные слои (рис. 37). Которые в свою очередь чередуются между собой.

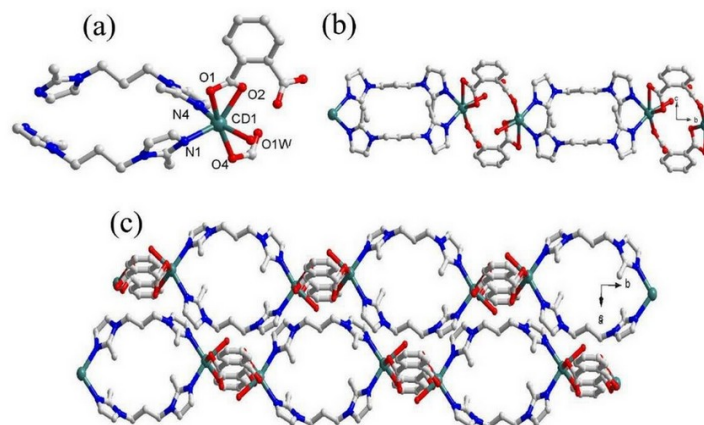


Рисунок 36. Строение полимерных цепочек $[Cd(bmip)(1,2-bdc)]$ [93].

Представленная система это первый пример использования модифицированного карбоксилатного лиганда, который ведет к образованию совершенно другой структуры.

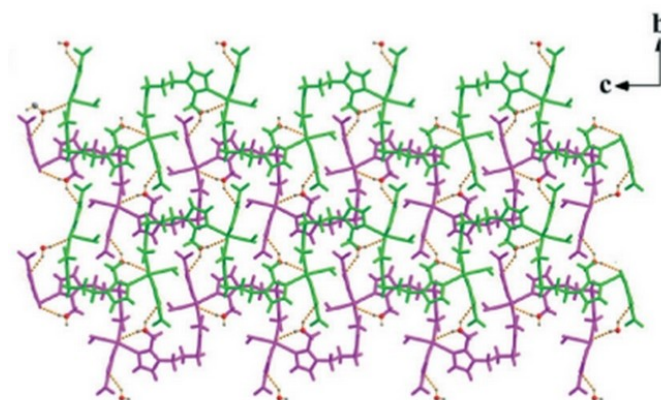


Рисунок 37. Слои $[Cd(ntdc)(bmip)(H_2O)]H_2O$ [94].

* * *

Таким образом, количество известных МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазол)пропана на начало настоящей работы мало. В литературе продемонстрированы возможности получения на основе данного лиганда координационных полимеров различной мерности: полимерные цепочки, слои и каркасы. Некоторые из полученных соединений обладают люминесцентными свойствами, фотокаталитическими свойствами в процессах разложения органических красителей [90], [98]; продемонстрирована возможность получения гибкие невзаимопроросшие МОКП, проявляющих эффект открытия окон при адсорбции газов и паров. Все выше перечисленное, делает синтез новых МОКП на основе 1,3-бис(2-метилимидазол)пропана и изучение их функциональных свойств перспективным направлением для исследования.

2 Экспериментальная часть

2.1 Оборудование и реактивы

Все коммерческие реагенты и растворители были чистоты не ниже «ХЧ» и использовались без дополнительной очистки. ДМФА использовался после предварительного осушения молекулярными ситами (3А).

Дифракционные данные для монокристаллов получены на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенном двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$). Таблицы с кристаллографическими данными находятся в приложении (табл. П1-П6). Эти данные доступны в Кембриджском центре структурных данных по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>, а также у автора.

Спектры ^1H ЯМР записаны на ЯМР-спектрометре Bruker Advance 500. ИК-спектры в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на фурье-спектрометре Bruker Scimitar FTS 2000. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе VarioMICROcube. Для определения содержания Zn и Co в соединениях (7–9) использовали Agilent 8800 ICP-MS instrument (Agilent Technologies, USA), оснащенный стандартными никелевыми конусами для отбора проб и распылителем MicroMist, набором для добавления внутреннего стандарта (ISTD), кварцевой распылительной камерой. Данные РФА получены на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (излучение Cu-K_α , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) или (Co-K_α , $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$). Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris при линейном нагревании образцов в атмосфере He со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{мин}^{-1}$. Спектры твердотельной люминесценции записаны на спектрометре Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оснащенном 450 Вт Хе-лампой и детектором PM-1073 PMT. Для определения квантового выхода люминесценции твердых образцов использовали Spectralon с G8 интеграционной сферой (GMP SA). Сорбционные измерения проводились на сорбтометре Quantachrome Autosorb iQ с термостатом TERMEX Cryo-VT-12 для измерений при 273 К и 298 К или криостатом CryoCoolerTM для измерений при 195 К.

2.2 Синтезы

2.2.1.1 Синтез 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана

Суспензию 3.28 г (40 ммоль) 2-метилимидазола и 3.36 г (60 ммоль) растертого КОН в 10 мл ДМСО интенсивно перемешивали при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Затем реакционную колбу погружали в баню с холодной водой и после охлаждения до комнатной температуры в течение 30 минут по каплям добавляли 2.1 мл (20 ммоль) 1,3-дибромпропана в 10 мл ДМСО.

После завершения добавления, реакционную смесь перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение ночи, затем добавляли 200 мл воды и упаривали в вакууме на роторном испарителе. Полученный твердый остаток обрабатывали этилацетатом для экстракции продукта. Удаление этилацетата дает продукт в виде светло-желтых кристаллов. Выход 88% (3.6 г) (рис. 38). Чистота образца была подтверждена методом ^1H ЯМР и элементным CHN-анализом:

^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 6.90 (д., $J = 1.3$ Гц, 2H, H^4 -2-mIm), 6.75 (д., $J = 1.3$ Гц, 2H, H^5 -2-mIm), 3.81 (т., $J = 7.1$ Гц, 4H, 2-mIm CH_2CH_2), 2.26 (с., 6H, CH_3 -Im), 2.16 (к., $J = 7.1$ Гц, 2H, 2-mIm CH_2CH_2).

Элементный анализ (%): рассчитано для $\text{C}_{11}\text{N}_4\text{H}_{16}$ (%): C 64.7; H 7.9; N 27.4; найдено C 64.5; H 7.5; N 27.5.

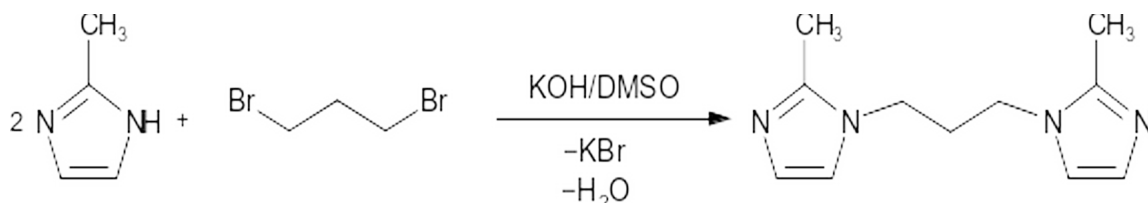


Рисунок 38: Реакция 2-метилимидазола и 1,3-дибромпропана.

2.2.1.2 $[\text{Zn}_2(\text{iph})_2(\text{bmip})_2]$ (1)

Смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 ммоль, 149 мг), изофталевой кислоты (0.5 ммоль, 83 мг), bmip (0.5 ммоль, 102 мг), ДМФА (14.5 мл) и H_2O (10 мл) нагревали при 373 К в течение 1 суток в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 40% (87 мг).

Элементный анализ (%): рассчитано для $[\text{Zn}_2(\text{iph})_2(\text{bmip})_2]$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}_2$): C 52.6, H 4.6, N 12.9; найдено: C 52.5, H 4.5, N 13.0.

ИК-спектр, (KBr; ν , cm^{-1}): 3445 (сл ш), 3148 (сл), 3123 (сп), 2955 (сл), 1625 (с), 1567 (сп), 1545 (сп), 1506 (сп), 1474 (сп), 1426 (сп), 1370 (с), 1282 (сп), 1224 (сп), 1158 (с), 1092 (сл), 1070 (сл), 1036 (сл), 1007 (с), 939 (сл), 739 (с), 717 (с), 673 (с), 659 (сп), 634 (сл), 625 (сл), 573 (сл), 515 (сл), 432 (сп).

2.2.1.3 $[\text{Zn}_4(\text{iph})_4(\text{bmip})_3]$ (2)

Смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль, 30 мг), изофталевой кислоты (0.1 ммоль, 17 мг), bmip (0.05 ммоль, 10 мг), ДМФА (10.9 мл) и H_2O (10 мл) нагревали при 373 К в течение 1 суток в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 45% (17 мг).

Элементный анализ (%): рассчитано для $[\text{Zn}_4(\text{iph})_4(\text{bmip})_3]$ ($\text{C}_{65}\text{H}_{64}\text{N}_{12}\text{O}_{16}\text{Zn}_4$): С 51.0, Н 4.2, N 11.0; найдено: С 51.0, Н 4.4, N 11.5.

ИК-спектр, (КВг; ν , cm^{-1}): 3445 (сл ш), 3148 (сл), 3123 (сп), 2955 (сл), 1625 (с), 1569 (сп), 1545 (сп), 1509 (сп), 1474 (сп), 1428 (сп), 1370 (с), 1282 (сп), 1263 (сл), 1224 (сп), 1153 (с), 1092 (сл), 1073 (сл), 1036 (сл), 1009 (с), 936 (сл), 822 (сл), 741 (с), 722 (с), 673 (с), 622 (сл), 576 (сл), 513 (сл), 432 (сп).

2.2.1.4 $[\text{Zn}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$ (3)

Смесь $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 ммоль, 77 мг), бромтерефталевой кислоты $\text{H}_2\text{bdc-Br}$ (0.25 ммоль 61 мг), bmip (0.25 ммоль, 51 мг), ДМФА (13.75 мл) и EtOH (10 мл) нагревали при 373 К в течение 1 дня в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали EtOH (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 60% (77 мг).

Элементный анализ рассчитано для $[\text{Zn}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$ ($\text{BrC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$) (%): С, 44.5; Н, 3.7; N, 10.9; найдено: С: 44.5; Н 3.5, N 10.9.

ИК-спектр, (КВг; ν , cm^{-1}): 3436 (сл ш), 3151 (сп), 3127 (сп), 2960 (сп), 1627 (с), 1550 (сп), 1473 (сп), 1427 (сп), 1378 (с), 1289 (сп), 1158 (сл), 1088 (сл), 1035 (сл), 1008(сл), 948 (сл), 912 (сл), 878 (сл), 839 (сп), 827 (сп), 766 (с), 735 (сп), 672 (сл), 585 (сл), 522 (сп), 442 (сл).

2.2.1.5 $[\text{Zn}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$ (4)

Для получения соединения **4** использовалась методика аналогичная предыдущей (**3**) только вместо 2-бромтерефталевой кислоты использовалась 2-нитротерефталевая кислота $\text{H}_2\text{bdc-NO}_2$ (0.25 ммоль 53 мг). Выход 55% (65 мг).

Элементный анализ рассчитано для $[\text{Zn}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6\text{Zn}$) (%): С, 47.7; Н, 4.0; N, 14.6; найдено: С: 47.6; Н 3.9, N 14.5.

ИК-спектр, (КВг; ν , cm^{-1}): 3436 (сл ш), 3154 (сп), 3129 (сп), 2960 (сп), 1627 (с), 1533 (сп), 1487 (сп), 1427 (сп), 1352 (с), 1286 (сп) 1250 (сл), 1156 (сл), 1095 (сл), 1064 (сл), 1006(сл), 948 (сл), 921 (сл), 875 (сл), 839 (сп), 824 (сп), 778 (с), 752 (сп), 691 (сп), 672 (сл), 585 (сл), 508 (сп), 447 (сл).

2.2.1.6 $[\text{Co}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$ (5)

Смесь $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 ммоль, 73 мг), бромтерефталевой кислоты $\text{H}_2\text{bdc-Br}$ (0.25 ммоль 61 мг), bmip (0.25 ммоль, 51 мг), ДМФА (13.75 мл) и MeOH (10 мл) нагревали при 373 К в течение 1 дня в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные

кристаллы отделяли декантацией, промывали EtOH (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 40% (51 мг).

Элементный анализ рассчитано для [Co(bdc-Br)(bmip)] (BrC₁₉CoH₁₉N₄O₄) (%): C, 45.1; Co, 11.6; H, 3.8; N, 11.1; найдено: C: 45.1; H 3.9, N 11.5.

ИК-спектр, (KBr; ν , см⁻¹): 3436 (сл ш), 3151 (сп), 3127 (сп), 2960 (сп), 1627 (с), 1550 (сп), 1473 (сп), 1427 (сп), 1342 (с), 1287 (сп), 1158 (сл), 1088 (сл), 1033 (сл), 1008(сл), 948 (сл), 912 (сл), 878 (сл), 827 (сп), 770 (с), 735 (сп), 691 (сп), 675 (сл), 585 (сл), 525 (сп), 441 (сл).

2.2.1.7 [Co(bdc-NO₂)(bmip)] (6)

Для получения соединения **6** использовалась методика аналогичная предыдущей (**5**) только вместо 2-бромтерефталевой кислоты использовалась 2-нитротерефталевая кислота H₂bdc-NO₂ (0.25 ммоль 53 мг). Выход 55% (65 мг).

Элементный анализ рассчитано для [Co(bdc-NO₂)(bmip)] (C₁₉CoH₁₉N₅O₆) (%): C, 48.3; H, 4.1; N, 14.8; найдено: C: 47.6; H 3.9, N 14.9.

ИК-спектр, (KBr; ν , см⁻¹): 3436 (сл ш), 3151 (сп), 3127 (сп), 2960 (сп), 1627 (с), 1509 (сп), 1473 (сп), 1427 (сп), 1342 (с), 1287 (сп), 1158 (сл), 1088 (сл), 1033 (сл), 1008 (сл), 948 (сл), 912 (сл), 878 (сл), 827 (сп), 770 (с), 735 (сп), 675 (сп), 585 (сл), 525 (сп), 441 (сл).

2.2.1.8 [Zn_xCo_{1-x}(bdc-NO₂)(bmip)]; x = 0.8 (7), 0.6 (8), 0.4 (9)

Смесь Zn(NO₃)₂·6H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O в заданном соотношении (табл. 2), нитротерефталевой кислоты H₂bdc-NO₂ (0.25 ммоль 53 мг), bmip (0.25 ммоль, 51 мг), ДМФА (13.75 мл) и EtOH (10 мл) нагревали при 373 К в течение 1 дня в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали EtOH (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход ~50% (60 мг).

Таблица 2. Соотношение Zn(NO₃)₂·6H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O в синтезах 7–9.

	7	8	9
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.20 ммоль, 62 мг	0.15 ммоль, 47 мг	0.1 ммоль, 31 мг
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.05 ммоль, 15 мг	0.1 ммоль, 30 мг	0.15 ммоль, 45 мг

Для соединения **7**:

Элементный анализ рассчитано [Zn_{0.8}Co_{0.2}(bdc-NO₂)(bmip)] (C₁₉Co_{0.2}H₁₉N₅O₆Zn_{0.8}) (%): C, 47.8; H, 4.0; N, 14.7; найдено: C: 47.8; H 3.9, N 14.7. Соотношение Zn : Co, найденное методом ИСП-АЭС 4.03:1.

Для соединения **8**:

Элементный анализ рассчитано для $[Zn_{0.6}Co_{0.4}(bdc-NO_2)(bmip)]$ ($C_{19}Co_{0.4}H_{19}N_5O_6Zn_{0.6}$) (%): С, 47.9; Н, 4.0; N, 14.7; найдено: С: 47.8; Н 3.9, N 14.6. Соотношение Zn : Co, найденное методом ИСП-АЭС 3.1:2.

Для соединения **9**:

Элементный анализ рассчитано для $[Zn_{0.4}Co_{0.6}(bdc-NO_2)(bmip)]$ ($C_{19}Co_{0.6}H_{19}N_5O_6Zn_{0.4}$) (%): С, 48.1; Н, 4.0; N, 14.7; найдено: С: 48.0; Н 3.6, N 14.7. Соотношение Zn: Co, найденное методом ИСП-АЭС 2.05:3.

ИК-спектры для соединений **7–9** полностью идентичны, (KBr; ν , cm^{-1}): 3436 (сл ш), 3154 (ср), 3129 (ср), 2960 (ср), 1627 (с), 1533 (ср), 1487 (ср), 1427 (ср), 1352 (с), 1286-1288 (ср), 1156-1151 (сл), 1095-1096 (сл), 1064 (сл), 1005-1008 (сл), 948 (сл), 921-922 (сл), 875 (сл), 824-839 (ср), 773-778 (с), 721-724 (ср), 691-693 (ср), 580-581 (сл), 508 (ср), 440-445 (сл).

2.2.1.9 $[Cd(bdc-Br)(bmip)]$ (10·Sol; Sol = DMF, Et₂O)

Смесь $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.25 ммоль, 77 мг), 2-бромтерефталевой кислоты $H_2bdc-Br$ (0.25 ммоль 61 мг), *bmip* (0.25 ммоль, 51 мг), ДМФА (23.75 мл) нагревали при 373 К в течение 1 дня в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы **10·DMF** отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл). Для получения кристаллов соединения **10·Et₂O**, полученные на предыдущей стадии кристаллы **10·DMF** промывали Et₂O (3×5) и выдерживали в течение суток в Et₂O. А для получения соединения **10**, кристаллы **10·DMF** сушили на воздухе. Выход для соединения **10** составил 40% (66 мг).

ИК-спектр (**10**), (KBr; ν , cm^{-1}): 3481, 3122, 3074, 2953, 2927, 1678, 1574, 1539, 1504, 1479, 1421, 1381, 1286, 1157, 1140, 1093, 1037, 1001, 947, 912, 889, 841, 771, 747, 673, 612, 515.

Для соединения **10**: элементный анализ рассчитано для $[Cd(bdc-Br)(bmip)]$ ($C_{19}CdH_{19}N_4O_4Br$) (%): С, 40.8; Н, 3.4; N, 10.0; найдено: С: 40.6; Н 3.5, N 10.0.

2.2.1.10 $[Cd(bdc-NO_2)(bmip)]$ (11·Sol; Sol = DMF, Et₂O, EtOH, H₂O)

Для получения соединения **11·DMF** использовалась методика аналогичная предыдущей (**10·DMF**), только вместо 2-бромтерефталевой кислоты, использовали 2-нитротерефталевую кислоту $H_2bdc-NO_2$ (0.25 ммоль, 53 мг). Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл). Для получения кристаллов соединения **11·Et₂O**, и **11·EtOH** полученные на предыдущей стадии кристаллы **10·DMF** промывали Et₂O (3×5) или

EtOH (3×5) и выдерживали в течение суток в Et₂O или EtOH соответственно. А для получения соединения **11·H₂O**, кристаллы **11·DMF** сушили на воздухе. Выход для соединения **11·H₂O** составил Выход 45% (65 мг).

ИК-спектр (**11·H₂O**), (KBr; ν , см⁻¹): 3470, 3133, 3074, 2970, 2937, 1595, 1539, 1508, 1490, 1429, 1404, 1382, 1288, 1158, 1132, 1093, 1064, 1009, 1004, 947, 912, 889, 841, 771, 747, 673, 612, 515.

Для соединения **11·H₂O**: элементный анализ рассчитан для [Cd(bdc-NO₂)(bmip)]·0.1DMF·H₂O (C_{19.3}H_{21.7}CdN_{5.1}O_{7.1}, %): С, 42.1; Н, 4.0; N, 13.0. найдено: С, 42.4; Н, 3.6; N, 13.0.

2.2.1.11 [Cd₃(bdc-Br)₃(bmip)₂] (12)

Смесь Cd(NO₃)₂·4H₂O (0.25 ммоль, 77 мг), бромтерефталевой кислоты H₂bdc-Br (0.25 ммоль, 62 мг), bmip (0.25 ммоль, 51 мг), ДМФА (13.75 мл), этилового спирта (12 мл) нагревали при 373 К в течение 1 дня в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл), этанола (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 54% (66 мг).

Элементный анализ рассчитан для [Cd₃(bdc-Br)₃(bmip)₂] (Br₃C₄₆Cd₃H₄₁N₈O₁₂) (%): С, 37.5; Н, 2.8; N, 7.6; найдено: С: 37.6; Н 2.6, N 7.6.

ИК-спектр, (KBr; ν , см⁻¹): 3502 сл ш, 1596 ср, 1544 с, 1504 ср, 1480 ср, 1378 с, 1298 сл, 1279 сл, 1272 сл, 1151 сл, 1081 сл, 1035 сл, 999 сл, 941 сл, 880 сл, 863 сл, 841 ср, 821 ср, 766 с, 737 ср, 665 ср, 624 сл, 558 сл, 517 ср, 466 сл, 440 сл, 420 сл.

2.2.1.12 [Cd₃(bdc-NO₂)₃(bmip)₂] (13)

Смесь Cd(NO₃)₂·4H₂O (0.025 ммоль, 7.7 мг), нитротерефталевой кислоты H₂bdc-NO₂ (0.025 ммоль, 5.3 мг), bmip (0.025 ммоль, 5.1 мг), ДМФА (1.2 мл), этилового спирта (1.2 мл) и воды (0.175 мл) нагревали при 373 К в течение 1 дня в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл) и исследовали методом РСА.

2.2.1.13 [Cu₆(OH)₂(H₂O)₂(bdc-Br)₅(bmip)₂] (14)

Смесь Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.3 ммоль, 72.5 мг), бромтерефталевой кислоты H₂bdc-Br (0.25 ммоль 61 мг), bmip (0.1 ммоль, 20.4 мг), ДМФА (12.25 мл) и H₂O (10 мл) нагревали при 353 К в течение 2 дней в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл) и сушили на воздухе.

Элементный анализ рассчитан для $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-Br})_5(\text{bmip})_2] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Br}_5\text{C}_{68}\text{Cu}_6\text{H}_{71.4}\text{N}_{10}\text{O}_{28.2}$) (%): С, 36.1; Н, 3.2; N, 6.2; (%): найдено С, 35.9; Н, 3.2; N, 6.3.

ИК-спектр, (КВг; ν , cm^{-1}): 3425, 3126, 2972, 2928, 2363, 1655, 1628, 1548, 1506, 1482, 1382, 1282, 1246, 1153, 1092, 1036, 1007, 956, 912, 880, 858, 819., 802, 776, 754, 673, 659, 556, 483.

2.2.1.14 $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-NO}_2)_5(\text{bmip})_2]$ (15)

Смесь $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.3 ммоль, 72.5 мг), нитротерефталевой кислоты $\text{H}_2\text{bdc-NO}_2$ (0.25 ммоль 53 мг), *bmip* (0.1 ммоль, 20 мг), ДМФА (12.25 мл) и H_2O (10 мл) нагревали при 373 К в течение 2 дней в стеклянном флаконе с завинчивающейся крышкой. Полученные кристаллы отделяли декантацией, промывали ДМФА (3×5 мл) и сушили на воздухе.

Элементный анализ рассчитан для $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-NO}_2)_5(\text{bmip})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{62}\text{Cu}_6\text{H}_{61}\text{N}_{13}\text{O}_{38}$) (%): С, 37.7; Н, 3.1; N, 9.2; найдено (%): С, 37.5; Н, 3.2; N, 9.2.

ИК-спектр, (КВг; ν , cm^{-1}): 3428, 2972, 2928, 1655, 1628, 1535, 1509, 1494, 1367, 1282, 1253, 1155, 1129, 1097, 1063, 1051, 922, 875, 819, 802, 776, 754, 727, 668.

2.3 Физико-химические методы

Рентгеноструктурный анализ. Интегрирование, учёт поглощения, определение параметров элементарной ячейки, для соединений, полученных на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro [99]. Кристаллические структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным МНК в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [100]. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника». Процедура SQUEEZE проводили с помощью программы PLATON [101].

Топологический анализ. Анализ был выполнен с помощью сайта topcryst.com [102]. Трёхбуквенные коды RCSR [103] использовались для обозначения топологий сеток. Те сетки, которые отсутствуют в RCSR, обозначаются номенклатурой TOPOS ND_n [41], где N — последовательность координационных чисел всех неэквивалентных узлов сетки, D — периодичность сетки ($D = \text{M, C, L, T}$ для 0-, 1-, 2-, 3-периодических сетей), а n — порядковый номер сетки в множестве всех неизоморфных сетей с заданной последовательностью ND. Для расчета базовых сеток использовались алгоритмы [41], применение которых для

конкретных структур обсуждается в статье [104]. Коллекция TTD [105] использовалась для определения топологического типа кристаллической структуры.

Измерение адсорбции газов проводилось на предварительно термически активированных образцах (393 К для соединений **1–13**; и 353 К для соединений **14–15**) в вакууме с использованием станций дегазации прибора AutosorbIQ. Измерение изотерм адсорбции–десорбции азота при 77 К проводили в диапазоне относительных давлений от 10^{-6} до 0.995. Площади поверхности рассчитывали с применением метода БЭТ. Объём пор определяли методом Гурвича. Распределение пор по размерам с применением DFT подхода.

Измерение изотерм адсорбции газов и паров при 273 К и 298 К проводили на том же оборудовании с использованием рециркуляционного сосуда дьюара и термостата Термех Крио-ВТ-12-1 для поддержания температуры образцов. Измерение изотерм адсорбции–десорбции проводили в диапазоне давлений от 1 до 800 торр. Для расчётов количества адсорбированного газа использовали соотношения $p-V-T$, предоставляемые базой данной NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>).

Оценка изостерических теплот адсорбции газов. Данные по адсорбции газов при различных температурах моделировались с помощью вириального уравнения [106], [107].

$$\ln P = \ln N + \frac{1}{T} \sum_{i=0}^m a_i N^i + \sum_{j=0}^n b_j N^j$$

Расчёт изостерических теплот адсорбции на основании полученных вириальных коэффициентов проводили по уравнению:

$$Q_{st} = -R \sum_{i=0}^m a_i N^i$$

Квантово-химические расчеты теплот адсорбции для соединения **15.**

Полуэмпирические расчеты. Поверхность $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bdc}-\text{NO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bmip})_2]$ моделировалась представительным конечным кластером, который был вырезан из экспериментальной структуры соединения **15**. После насыщения мест разреза атомами водорода кластер состоит из 487 атомов, в том числе 24 металлических центров. Координаты атомов модельной системы в последующих расчетах сохранялись фиксированными в их экспериментальных положениях.

Для нахождения предпочтительных конфигураций молекул C_2H_2 и C_2H_4 на поверхности модельного соединения **15** был использован алгоритм нековалентного взаимодействия (NCI)/iMTD. Был применен инструмент выборки ансамбля конформеров — ротамеров

(CREST)[108], [109] в сочетании с методом силового поля GFN-FF [110]. Затем структуры GFN-FF были пересчитаны с использованием расширенного метода сильного связывания GFN1-xTB [109] для получения окончательных структур и энергий адсорбции. Все расчеты расширенной сильной связи, содержащие носитель, были выполнены в формализме без ограничений по спине.

Разность между энергией адсорбированной системы ($E_{\text{гость@хозяин}}$) и суммой энергий пустого металлоорганического каркаса ($E_{\text{хозяин}}$) и некоординированных молекул гостя ($E_{\text{гость}}$) использовали для расчета энергий адсорбции (ΔE) по выражению:

$$\Delta E = E_{\text{гость@хозяин}} - (E_{\text{гость}} + E_{\text{хозяин}}).$$

GFN1-xTB выполняли с помощью программного пакета xTB [105].

Расчеты методом Монте-Карло (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC).

Атомистическое классическое моделирование процессов адсорбции при $T = 298$ К проводилось с использованием кода RASPA[111]. Энергии несвязного взаимодействия хозяин-гость и гость-гость определяли по 12-6 потенциалам Леннарда-Джонса (ЛДж) и кулоновскому потенциалу:

$$U_{ij} = 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4 \pi \varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

где r_{ij} – расстояние между взаимодействующими атомами i и j , ε_{ij} – σ_{ij} глубина ямы ЛД и расстояние равновесия пар атомов соответственно, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, q_i – q_j заряды атомов. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса были описаны путем объединения параметров LJ из силовых полей DREIDING (H, C, N, O) и UFF (Cu) для атомов-хозяев и параметров LJ, предложенных Фишером (C_2H_2) и Вайц, Потофф (C_2H_4) для углеводородов с использованием правил смешивания Лоренца-Бертло [112]. Атомные парциальные заряды были присвоены атомам каркаса с использованием схемы EReq и взяты из литературных данных для адсорбатов. Кулоновские взаимодействия были рассчитаны с использованием метода суммирования Эвальда с относительной точностью 10^{-6} , а энергетический потенциал был усечен на 15 \AA с поправками на хвост, примененными для взаимодействий за пределами этого радиуса отсечки. Моделирование проводилось с использованием суперячейки $1 \times 3 \times 2$ с периодическими граничными условиями, применяемыми в трех измерениях. Каркас $[Cu_6(OH)_2(bdc-NO_2)_5(H_2O)_2(bmip)_2]$ считался жестким и не содержащим дефектов и растворителя, жидкие частицы моделировались как жесткие молекулы [113]. Во всех моделях атомы каркаса удерживались фиксированными в своих кристаллографических позициях.

Изостерические теплоты адсорбции (Q_{st}) были рассчитаны с помощью моделирования GCMC с использованием метода флуктуаций, тогда как изостерические теплоты адсорбции при бесконечном разбавлении (Q_{st}^0) были рассчитаны с помощью метода введения частиц Видома с одной молекулой газа в моделирующем ящике. Уравнение состояния Пенга-Робинсона использовалось для преобразования давления в соответствующую летучесть. Все расчеты GCMC включали 100 000 циклов инициализации для уравнивания положений атомов в системе, за которыми следовали 100 000 циклов производства. Цикл Монте-Карло — это $\max[20, N]$ попыток выполнения движений Монте-Карло, где N — число молекул в системе. Случайные ходы Монте-Карло допускали перемещение, вращение, повторную вставку, удаление и вставку с равной вероятностью [114].

Расчет IAST. Значения селективности адсорбции для бинарных смесей были определены с использованием теории идеального адсорбированного раствора (IAST) [115] из экспериментальных изотерм адсорбции однокомпонентного газа с использованием пакета ruIAST [116]. Аппроксимация изотерм проводилась методом InterpolatorMethod (рис. 84). C_2H_2/CH_4 , C_2H_2/C_2H_6 , C_2H_2/C_2H_4 , C_2H_2/CO_2 , C_2H_4/CH_4 , C_2H_4/C_2H_6 , C_2H_4/CO_2 , C_2H_6/CH_4 , C_2H_6/CO_2 , CH_4/CO_2 рассчитывались по модели IAST. Селективность адсорбции определялась как

$$S_{A/B} = \frac{x_A/y_A}{x_B/y_B}$$

Эксперименты по разделению газов в потоке (breakthrough) (метан/этилен, метан/этан, метан/ацетилен) проводили со скоростью потока 10 мл/мин. Активированный образец (15, 0.502 г) помещали в колонку 2×130 мм. Газ-носитель He использовали для продувки адсорбционного слоя в течение примерно 24 ч при комнатной температуре. Газ на выходе из колонки контролировали с помощью газовой хроматографии (Chromos GC-1000). После каждого испытания на разделение образец регенерировали потоком He 15 мл/мин при комнатной температуре. Кривые проскока (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) использовались для определения их продуктивности :

$$q = \frac{c_i}{c_i + c_j} \int_{t_1}^{t_2} f(t) dt$$

3 Обсуждение результатов

В рамках данной работы было получено и исследовано 20 новых металл–органических координационных полимера. Информация о всех синтезированных соединениях и их функциональных свойствах, представленных в данной работе, приведена в таблице 3.

Гибкий лиганд *bmip*, использованный в данной работе, обладает большим потенциалом для построения разнообразных структур. Одной из целей данной работы было получение пористых координационных полимеров, способных адсорбировать газы и пары. Наибольшее число координационных полимеров построено на основе катионов 3*d*-металлов, благодаря их богатой координационной химии и способности образовывать различные моно- и полиядерные металлоцентры, что приводит к большому разнообразию возможных соединений. Для компенсации положительного заряда катионов с одной стороны и придания некоторой жесткости с другой стороны совместно с гибким лигандом *bmip* применялись различные жесткие дикарбоксилатные лиганды: анионы изофталевой, 2-нитро- и 2-бромтерефталевой кислот. Обсуждение полученных результатов разделено на отдельные части в зависимости от используемого металлоцентра и «вспомогательного» жесткого карбоксилатного лиганда.

Таким образом, полученные соединения будут рассмотрены руководствуясь следующими принципами: сначала будут представлены МОКП на основе немодифицированного жесткого изофталатного лиганда (*iph*²⁻), а затем МОКП на основе модифицированного жесткого дикарбоксилатного лиганда (*bdc-NO*₂²⁻, *bdc-Br*²⁻). Последние в свою очередь поделены на разделы: в первом из которых будут представлены результаты по получению и изучению свойств металл–органических координационных полимеров на основе моноядерных вторичных неорганических строительных блоков, а во втором — МОКП на основе полиядерных неорганических строительных блоков.

3.1 Координационные полимеры на основе изофталевой кислоты и цинка

В качестве отправной точки была выбрана система *Zn/iph/bmip*, поскольку цинк способен образовывать как моноядерные, так и полиядерные строительные блоки, а МОКП на основе изофталевой кислоты менее изучены, в аналогичной системе, чем на основе терефталевой кислоты. Так в близких условиях при смешении нитрата цинка, изофталевой кислоты и *bmip* были получены два соединения **1** ($[Zn_2(iph)_2(bmip)_2]$) и **2** ($[Zn_4(iph)_4(bmip)_3]$).

Соединение 1. Независимая часть структуры **1** содержит два иона Zn(II), два аниона ipr^{2-} и два лиганда bmir . Оба центра Zn(II) находятся в искаженном тетраэдрическом координационном окружении, содержащем два атома O двух анионов ipr^{2-} и два атома N двух лигандов bmir . Расстояния Zn–O находятся в диапазоне 1.951(6)–1.982(6) Å, а расстояния Zn–N находятся в диапазоне 2.025(7)–2.036(6) Å. Центры Zn(II) связаны между собой мостиковыми анионами ipr^{2-} , образуя зигзагообразные цепочки, идущие поперек оси b . Цепи связаны между собой мостиковыми лигандами bmir с образованием металл–органического каркаса с топологией **dmp** (рис. 39). В кристаллической упаковке каркасы пересекаются друг с другом, образуя трехкратно взаимопроникающую структуру без свободных доступных пустот. Таблица с кристаллографическими данными находится в приложении (табл. П1).

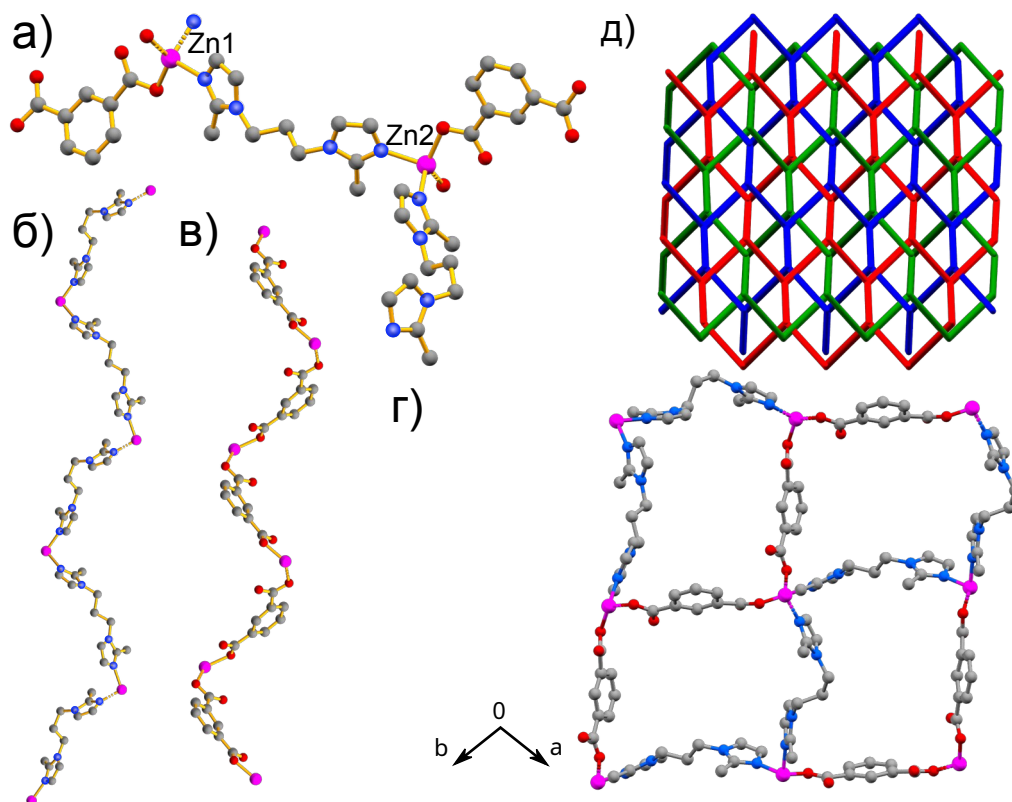


Рисунок 39. а) Координационное окружение Zn1 и Zn2 в **1** б) цепочка по оси c в) цепочка по оси b г) 3D каркас **1**; цветовой код (Zn — пурпурный, O — красный, N — синий, C — серый) д) 3-кратная взаимопроникающая структура **1** (красный, зеленый и синий - независимые каркасы в структуре **1**)

Соединение 2. Независимая часть структуры **2** содержит четыре Zn(II), четыре аниона ipr^{2-} и три лиганда bmir . Zn1 и Zn2 находятся в искаженном тетраэдрическом координационном окружении, содержащем два атома O двух анионов ipr^{2-} и два атома N двух лигандов bmir . Координационное окружение катионов Zn3 и Zn4 содержит один атом N лиганда bmir и четыре атома O четырех анионов ipr^{2-} . Zn3 и Zn4 объединяются попарно через четыре мостиковые карбоксилатные группы с образованием биядерных фрагментов

типа «китайский фонарик» $\{Zn_2 (\mu-RCOO-\kappa^1, \kappa^1)_4\}$. Расстояния Zn–O находятся в диапазоне 1.9512(17)–2.0833(16) Å, а расстояния Zn–N находятся в диапазоне 1.980(4)–2.053(4) Å. Zn1, Zn2 и биядерные единицы связаны между собой мостиковыми анионами ipr^{2-} с образованием полимерных цепей, проходящих поперек оси *b*. Цепи соединены между собой мостиковыми лигандами $bmip$ с образованием полимерных слоев, параллельных плоскости *bc*. Слои связаны между собой мостиковыми лигандами $bmip$, образуя металл–органический каркас. Каркас представляет собой (4,6)-с сеть, в которой катионы Zn1 и Zn2 являются четырехсвязными узлами, а «китайские фонарики» — шестисвязными узлами. В кристаллической упаковке каркасы пересекаются друг с другом, образуя двойную взаимопроникающую структуру с 0-мерными пустотами, заполненными молекулами ДМФА и H_2O (рис. 40, 41). Согласно расчетам в программе Mercury, объем пустот составляет около 1500 \AA^3 на элементарную ячейку ($Z=4$), что достаточно для 8 молекул ДМФА ($8 \times 128.5 \text{ \AA}^3 = 1028 \text{ \AA}^3$) и 14 молекул воды ($30 \times 14 \text{ \AA}^3 = 420 \text{ \AA}^3$). Таблица с кристаллографическими данными находится в приложении (табл. П1).

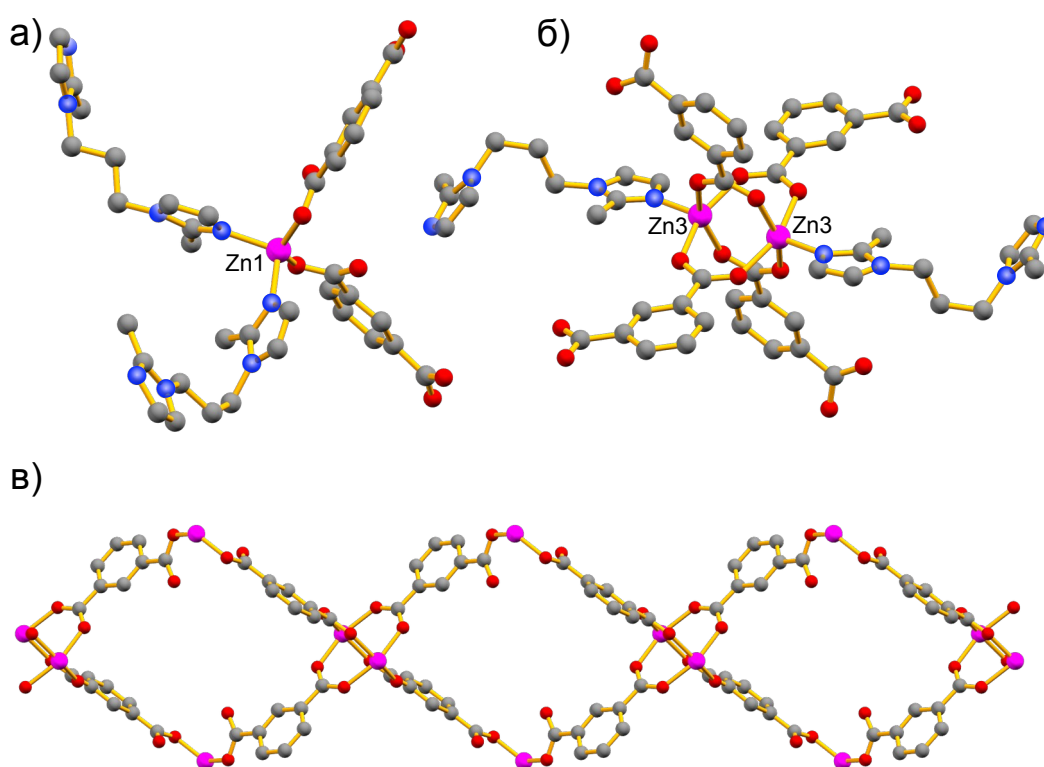


Рисунок 40. а) Координационное окружение Zn1 и Zn2 в 2 б) Координационное окружение двухъядерных «китайских фонариков» образованных Zn3 и Zn4 в) зигзагообразная цепочка вдоль оси *b*, образуемая за счет связи центров Zn(II) через лиганд ipr^{2-} ; цветовой код (Zn — пурпурный, O — красный, N — синий, C — серый).

Таблица 3. Формулы и функциональные свойства для соединений, полученных в данной работе (ЛЮМ — исследования люминесценции, СОРБ — исследования сорбции, ПОТ — разделение смеси газов в потоке).

Шифр соединения, используемый в работе	Формула МОКП	Функциональные свойства
1^a	$[Zn_2(iph)_2(bmip)_2]$	ЛЮМ
2^a	$[Zn_4(iph)_4(bmip)_3] \cdot 8DMF \cdot 14H_2O$	ЛЮМ
3^a	$[Zn(bdc-Br)(bmip)]$	ЛЮМ
4^a	$[Zn(bdc-NO_2)(bmip)]$	ЛЮМ
5^b	$[Co(bdc-Br)(bmip)]$	ЛЮМ
6^a	$[Co(bdc-NO_2)(bmip)]$	ЛЮМ
7^b	$[Zn_{0.8}Co_{0.2}(bdc-NO_2)(bmip)]$	ЛЮМ
8^b	$[Zn_{0.6}Co_{0.4}(bdc-NO_2)(bmip)]$	ЛЮМ
9^b	$[Zn_{0.4}Co_{0.6}(bdc-NO_2)(bmip)]$	ЛЮМ
10·DMF^a	$[Cd(bdc-Br)(bmip)] \cdot 3DMF$	-
10·Et₂O^a	$[Cd(bdc-Br)(bmip)] \cdot 0.4Et_2O$	-
10	$[Cd(bdc-Br)(bmip)]$	СОРБ, ЛЮМ
11·DMF^a	$[Cd(bdc-NO_2)(bmip)] \cdot 3DMF$	-
11·Et₂O^a	$[Cd(bdc-NO_2)(bmip)] \cdot 0.4Et_2O$	-
11·EtOH^b	$[Cd(bdc-NO_2)(bmip)] \cdot 0.9EtOH$	-
11·H₂O^b	$[Cd(bdc-NO_2)(bmip)] \cdot 0.1DMF \cdot H_2O$	СОРБ, ЛЮМ
12^a	$[Cd_3(bdc-Br)_3(bmip)_2]$	СОРБ, ЛЮМ
13^a	$[Cd_3(bdc-NO_2)_3(bmip)_2]$	-
14^a	$[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-Br)_5(bmip)_2] \cdot 5DMF$	СОРБ, ЛЮМ
15^a	$[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-NO_2)_5(bmip)_2] \cdot 5DMF \cdot 4H_2O$	СОРБ, ЛЮМ, ПОТ

^aСоединения, кристаллическая структура которых установлена методом РСА;

^bКристаллическая структура подтверждена методом РФА, структура по монокристаллу не устанавливалась;

^cСоединения, для которых определена только модель кристаллической структуры.

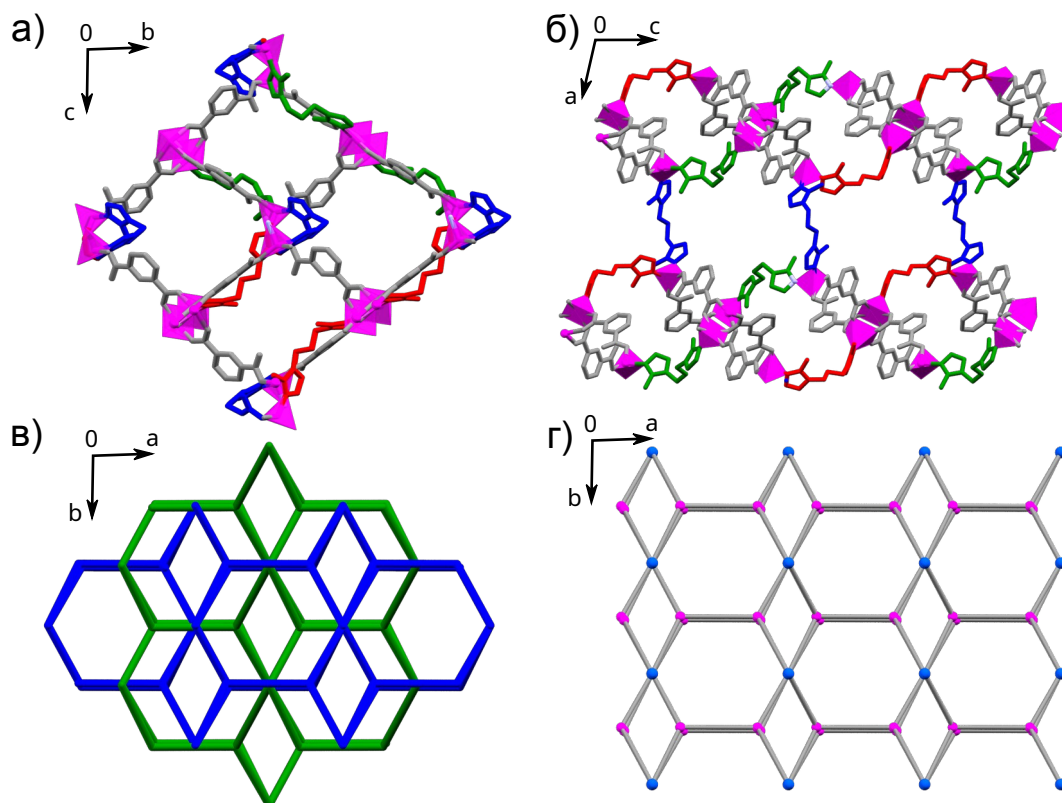


Рисунок 41. а) Вид каркаса **2** в плоскости bc б) вид каркаса **2** в плоскости ac ; цветовой код (пурпурный — Zn , серый — iph^{2-} , синий — $btir$ (с), красный — $btir$ (d), синий — $btir$ (e)) в) двукратная взаимопроросшая структура **2** (зеленый и синий независимые каркасы в структуре **2**) г) Топологическая диаграмма соединения **2** (пурпурный — $Zn1$ или $Zn2$, синий — $Zn3$ или $Zn4$ двухъядерные единицы).

Соединения получены в близких условиях — в качестве растворителя использовалась смесь ДМФА и H_2O , одинаковая температура и время реакции. Дефицит лиганда $btir$ и более низкая концентрация реагентов в синтезе **2** — единственные различия, которые привели к разным кристаллическим структурам и топологиям. Ранее было показано влияние состава растворителя на структуру МОКП, полученных в аналогичной системе на основе $Zn(II)$, терефталевой кислоты и $btir$ [96]. Результаты показывают, что многие синтетические параметры (выбор растворителей, соотношение реагентов, их концентрация) оказывают существенное влияние на конечную структуру синтезируемого соединения.

Состав соединения **1** полностью соответствует стехиометрическому соотношению реагентов, взятых при синтезе. Содержание лиганда $btir$ в соединении **2** меньше, чем в соединении **1**. При этом наилучший выход соединения **2** в синтезе достигается при соотношении $Zn:iph:btir$ 2:2:1, а содержание этих компонентов в **2** соотносится как 4:4:3. Еще одним важным отличием является концентрация реагентов в исходной смеси. Для синтеза соединения **2** использовали смесь, разбавленную в 4.5 раза (по Zn) по сравнению с синтезом соединения **1**. Таким образом, молярный избыток ионов Zn^{2+} и iph^{2-} и более низкие

суммарные концентрации реагентов могут быть решающими факторами в образовании соединения **2**.

Плотная кристаллическая структура приводит к отсутствию гостевых молекул. Более разбавленная система, в которой происходило образования соединения **2**, привело к наличию пустот внутри МОКП, которые заполнены водой и ДМФА. Следует отметить, что молекулы-гости взаимодействуют друг с другом посредством водородных связей: $O_{\text{вода}} \cdots H-O_{\text{вода}}$ с расстояниями в диапазоне 2.5–3.0 Å и $O_{\text{вода}}-H \cdots O_{\text{DMF}}$ с расстояниями 2.8–2.9 Å. Некоторые из гостевых молекул воды образуют водородные связи с монодентатно-координированными лигандами ipr^{2-} , в то время как гостевые молекулы ДМФА образуют короткие контакты с CH_3 -группами 2-метилимидазольных фрагментов и лигандов ipr^{2-} . По-видимому, такие взаимодействия не могут обеспечить достаточную устойчивость каркаса, поэтому на воздухе происходит удаление гостей и превращению в более устойчивую и плотную структуру **2a**.

Образованию двух различных структур способствует и гибкость $bipr$ -лиганда. Возможность изменения не только длины лиганда, но и координационных углов открывает огромную степень свободы для получения структур с различными конформациями лигандов.

Полученные соединения примечательны наличием в своей структуре нескольких конформаций гибкого $bipr$. Так в обоих полученных случаях наблюдается разные конформации гибкого лиганда внутри структуры. Для соединения **1** в структуре имеются две конформации лиганда $bipr$ с расстояниями между донорными атомами азота около 8.2 и 9.0 Å, а для соединения **2** имеются три конформации с расстояниями N–N около 7.6, 7.7 и 8.5 Å (табл. 4). На данный момент существует всего два примера МОКП с разными конформациями лиганда $bipr$ внутри одной структуры, один из которых – изоструктурный аналог соединения **2** на основе кобальта [98]. Таким образом была показана возможность синтеза МОКП в сходных условиях с получением различных конформаций гибкого лиганда, приводящего к различным МОКП.

Таблица 4. Длины лигандов в разных конформациях

Конформация	d , Å
a	8.239
b	8.971
c	7.625
d	7.725
e	8.480

Полученные в данной работе соединения были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ТГ-анализа, СНН-анализа.

Для подтверждения фазовой чистоты полученных соединений использовали метод РФА. Интересно, что оба соединения содержат на своих рентгенограммах только два интенсивных рефлекса, что не соответствует смоделированному графику РФА на основе монокристалльных исследований. Принимая во внимание геометрию кристаллов – очень тонкие пластины, расчетная дифрактограмма была скорректирована с использованием предпочтительной ориентации. Это приводит к удовлетворительному совпадению экспериментальных и смоделированных кривых для соединения **1** (рис. 42). Данные РФА (рис. 43) соединения **2a** подтверждает его кристалличность. Однако экспериментальная картина не совпадает с теоретическим моделированием по рентгенограмме структуры **2**. Она соответствует трансформации структуры после удаления гостей. Следует отметить, что рентгенограмма соединения **2a** очень похожа на таковую соединения **1**. Это означает, что превращение соединения **2** в соединение **2a** связано с переходом в более плотную структуру, подобную **1**. Такой тип превращения может включать диссоциацию и процессы образования новых связей [117], которые могут привести к перестройке структуры и изменению топологии. С другой стороны, соединение **2a** не эквивалентно соединению **1** из-за различий в составе.

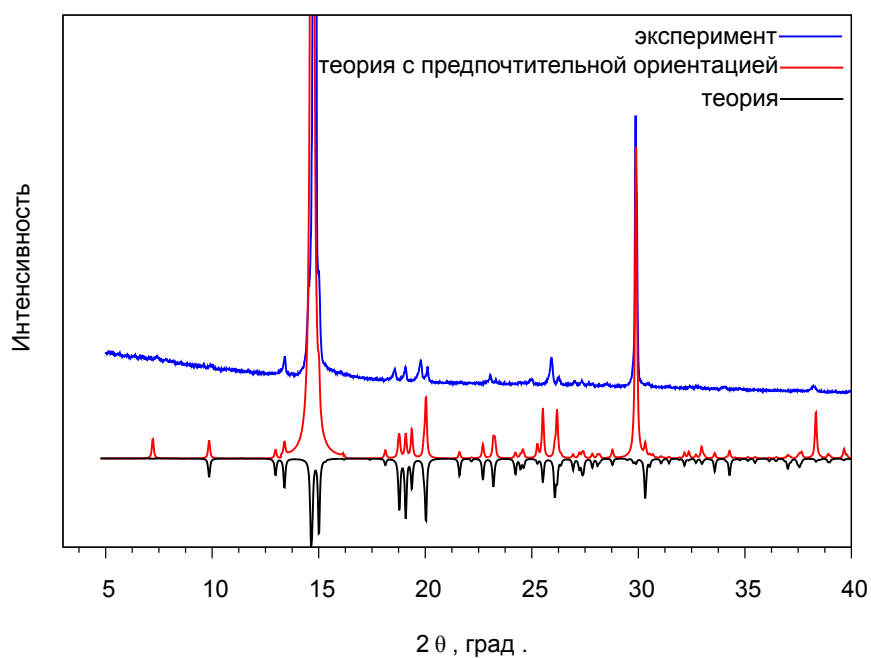


Рисунок 42. Рентгенограмма для соединения **1** и их сравнение с симуляцией монокристалльного эксперимента с и без учета ориентации кристаллов.

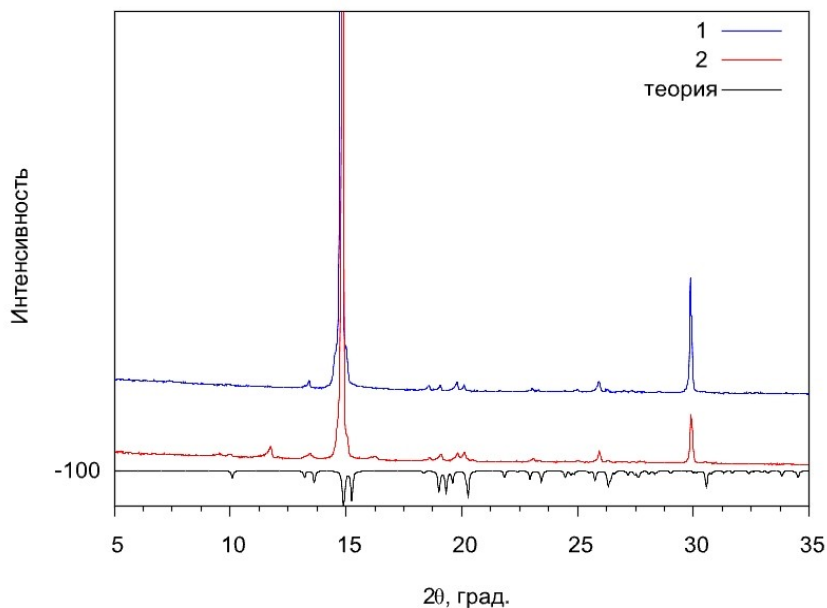


Рисунок 43. Рентгенограмма соединения **2a** и **1** и сравнение с симуляцией монокристалльного эксперимента.

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 44) оба соединения **1** и **2a** обладают высокой термической устойчивостью. Потеря массы начинается только при температурах выше 360 °С. Эта стадия разложения может быть связана с разложением органических лигандов и не завершается даже при 600 °С. Такое поведение является нормой для плотного соединения **1** и в целом соответствует термической стабильности родственных соединений Zn и производных имидазола [96], [118], [119]. Однако соединение **2** содержит молекулы-гости, которые должны удаляться из каркаса при более низких температурах. По данным элементного анализа CHN соединение **2** уже после извлечения из маточного раствора и высушивания на воздухе полностью теряет свои гостевые молекулы и переходит в соединение **2a**. В этом случае термическое поведение соединения без гостей **2a** должно быть очень похоже на родственное соединение **1**, что и наблюдалось в эксперименте. Легкость удаления гостей из изолированных OD-пустот соединения **2** можно объяснить небольшим количеством взаимодействий между молекулами гостя и каркасом, а также малой силой этих взаимодействий за счет исключительно водородных связей и отсутствия координационных связей. Вторым существенным фактором такого легкого удаления гостей может быть термодинамическая движущая сила превращения в более плотное соединение без пустот. Вне зависимости от причины, следует учитывать, что соединение **2** стабильно в маточном растворе и теряет молекулы-гости после извлечения кристаллов из раствора и переходит в соединение **2a**, свободное от гостей. Более подробно данные превращения описаны в работе [120].

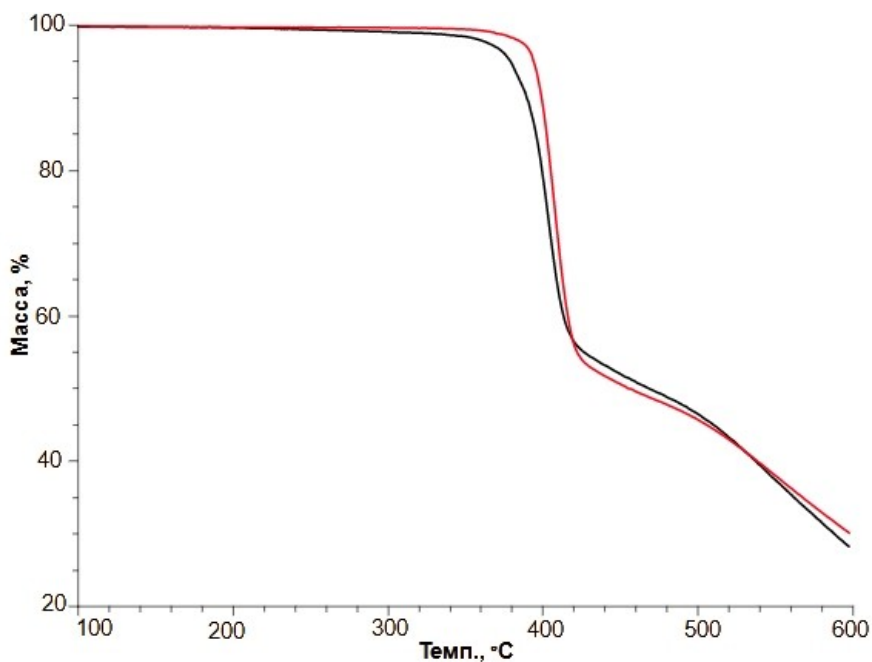


Рисунок 44. ТГ-кривые $[Zn_2(ip_h)_2(bmp)_2]$ — **1** (черный) и $[Zn_4(ip_h)_4(bmp)_3]$ — **2а** (красный).

Для полученных в рамках данной работы соединений **1** и **2а** были исследованы люминесцентные свойства. Спектры твердотельной фотолюминесценции соединений **1** и **2а** показаны на рис. 45. В спектре возбуждения наблюдаются две широкие полосы. На основании литературных данных наблюдаемые максимумы возбуждения можно отнести к поглощению 2-бромтерефталата (325 нм) и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (375 нм). Спектры фотолюминесценции регистрировали при двух различных длинах волн возбуждения. В обоих случаях образец демонстрирует синее излучение с широкой полосой эмиссии с максимумом 440 нм при длине волны возбуждения 325 нм и с максимумом 450 нм при длине волны возбуждения 375 нм. Комплексы Cd(II) с электронной конфигурацией d^{10} не являются редокс-активными, для них не реализуется механизм переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) или от лиганда к металлу (LMCT). Таким образом реализуется лиганд-центрированная люминесценция наблюдаемая эмиссия может быть отнесена к внутрилигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ или $\pi^* \rightarrow n$ в органических лигандах. Затухание люминесценции описывается двухэкспоненциальным уравнением с характерными временами 8 и 3 нс для соединения **1**, и 11 и 4 нс для соединения **2а**. Двухэкспоненциальное затухание люминесценции также свидетельствует о наличии нескольких центров люминесценции, например, из-за разных конформаций лигандов bmp. Короткие времена затухания позволяют отнести эмиссию к флуоресценции, характерной для внутрилигандных переходов. Квантовый выход для **1** составил 30.5% при $\lambda_{em} = 380$ нм, а для **2** составил 39.8 % при $\lambda_{em} = 380$ нм.

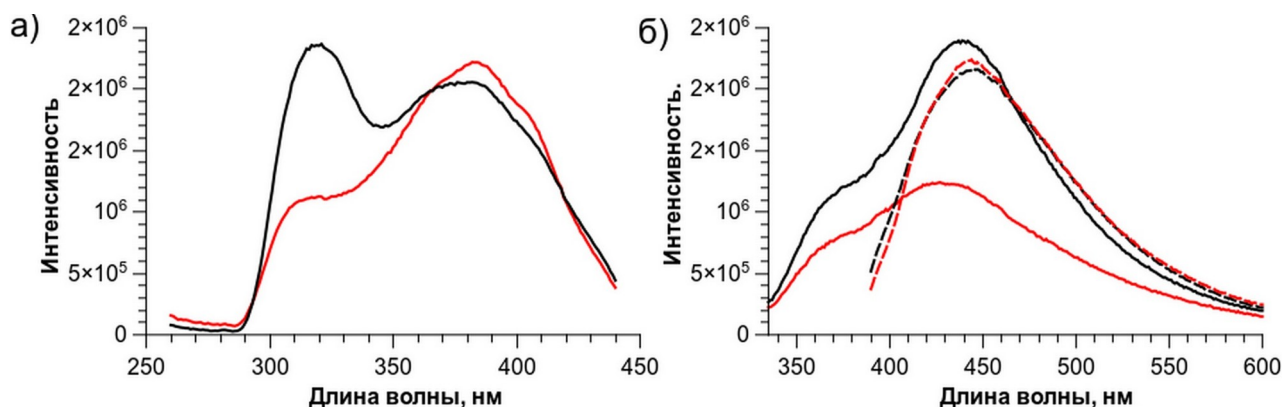


Рисунок 45. а) Спектры твердотельного возбуждения **1** (черный) и **2** (красный) при 450 нм, б) спектры твердотельного излучения **1** (черный) и **2** (красный) ($\lambda_{ex} = 325$ нм — сплошная линия, $\lambda_{ex} = 380$ нм — пунктирная линия).

Замена растворителя на EtOH/H₂O ведет к получению известного соединения [97], построенного на основе двухъядерного неорганического строительного блока $\{Zn_2(\mu_2-OH)(COO)_3(N_2)\}$: $[Zn_4(\mu_2-OH)_2(ipH)_3(bmp)_2]$ (Соединение **A**). Данное соединение представляет собой не взаимопроросший трехмерный каркас (рис. 46). Таким образом, соединения **1**, **2** и **A** образуют серию соединений на основе цинка, изофталевой кислоты и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. В ряду данных соединений происходит переход от моноядерных центров в соединении **1** к биядерным фрагментам в соединении **A**, а вместе с этим происходит понижение степени взаимопрорастания структуры в ряду **1**, **2**, **A**.

Полученные соединения (**1**, **2**, **A**) характеризуют лиганд bmp как гибкий и склонный к структурным перестройкам внутри каркаса с возможностью принятия нескольких конформаций. Также серия этих соединений показывает высокое разнообразие структур для соединений цинка на основе гибкого лиганда bmp, что вызывает потенциальный интерес для исследования и поиска различных МОКП на основе цинка. А, уменьшение степени взаимопрорастания в представленной серии МОКП, содержащих полиядерные вторичные строительные блоки в своей структуре, говорит о необходимости поиска в первую очередь именно МОКП на основе полиядерных строительных блоков.

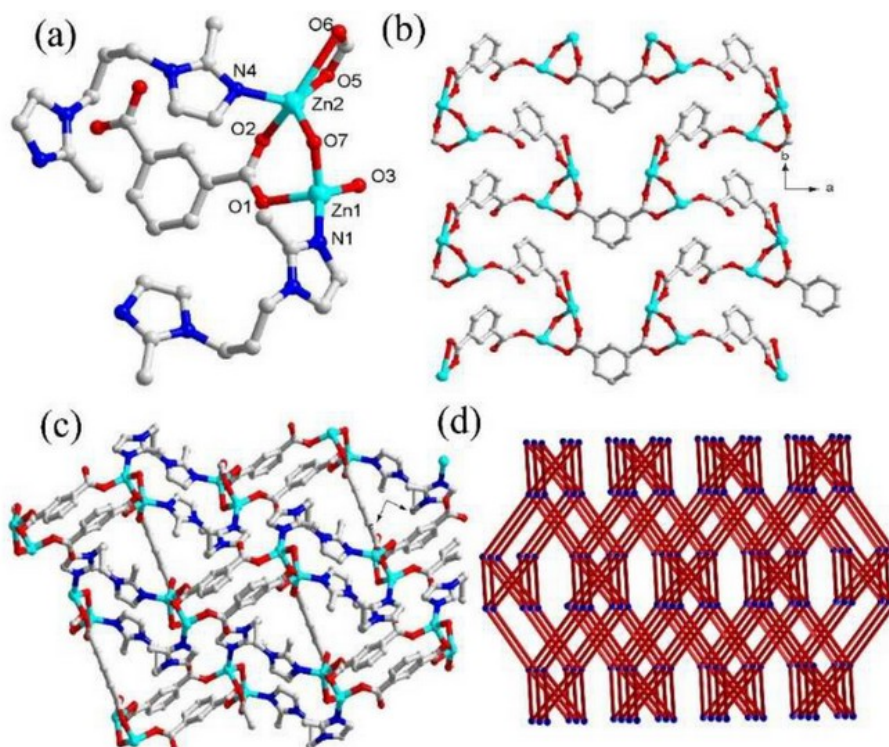


Рисунок 46. (а) Координационное окружение ZnII; (б) 2D-сеть построенная из idc^{2-} и атомов металла; (в) 3D-сеть; (г) одноузловая 5-связная сеть с символом Шлефли {33.4.52.62.72}. Синие узлы представляют атомы металла [94].

3.2 Координационные полимеры на основе моноядерных вторичных строительных блоков

Модификация жесткого карбоксилатного лиганда группами $-\text{NO}_2$ и $-\text{Br}$ направлена с одной стороны на функциональную модификацию внутренней поверхности каркасов, что может оказывать существенное влияние на сорбционные характеристики и селективное разделение газов. С другой стороны, введение заместителей может влиять на симметрию структуры, вносить стерический фактор при образовании каркаса, препятствовать взаимопрорастанию. Так, например моноядерный комплекс цинка на основе терефталевой кислоты, цинка и bmir является 7-кратно взаимопроросшим [95], а наличие дополнительных стерических групп, могло бы снизить степень взаимопрорастания. В качестве жестких лигандов были использованы производные терефталат-аниона: анионы нитротерефталевой кислоты bdc-NO_2^{2-} и бромтерефталевой кислоты bdc-Br^{2-} . Соединения в системе $\text{Zn}^{2+}/\text{bdc}^{2-}/\text{bmir}$ достаточно хорошо изучены и известны соединения как на основе моноядерных, так и двухъядерных кластеров цинка. Однако, соединения на основе bdc-NO_2^{2-} и bdc-Br^{2-} не были известны на начало настоящей работы. Была получена серия МОКП на основе цинка и кобальта с жесткими bdc-NO_2^{2-} и bdc-Br^{2-} и гибким N-донорным лигандом bmir .

3.2.1 Координационные полимеры на основе моноядерных вторичных строительных блоков цинка и кобальта

В результате реакции нитрата цинка с 2-бром- или 2-нитротерефталевыми кислотами, а также *bmip* были получены соединения **3** ($[\text{Zn}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$) и **4** ($[\text{Zn}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$).

Соединение **3** кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии *R₃cm*. Независимая часть образована одним атомом цинка, бромтерефталатом и молекулой 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. Zn находится в искаженном тетраэдрическом окружении, образованном двумя атомами кислорода карбоксильных групп и двумя атомами азота молекулы *bmip*. Длины связей Zn–O лежат в диапазоне 1.8895–1.9577 Å. Длины связей Zn–N лежат в диапазоне 1.9937–2.0176 Å. Цинк с помощью карбоксилатных и N-донорных лигандов объединяется в трехмерный 4^х кратно взаимопроросший каркас алмазоподобной топологии. В структуре можно выделить одномерные каналы размером 3.5×3.5 Å² и объемом 1218 Å³ (13.5%), которые, однако, являются недоступными даже для адсорбции азота и углекислого газа.

Фазовая чистота соединения **3** была подтверждена методами РФА (рис. 47), ИК-спектроскопии и элементного CHN-анализа. Наблюдается совпадение расчетной и экспериментальных дифрактограмм.

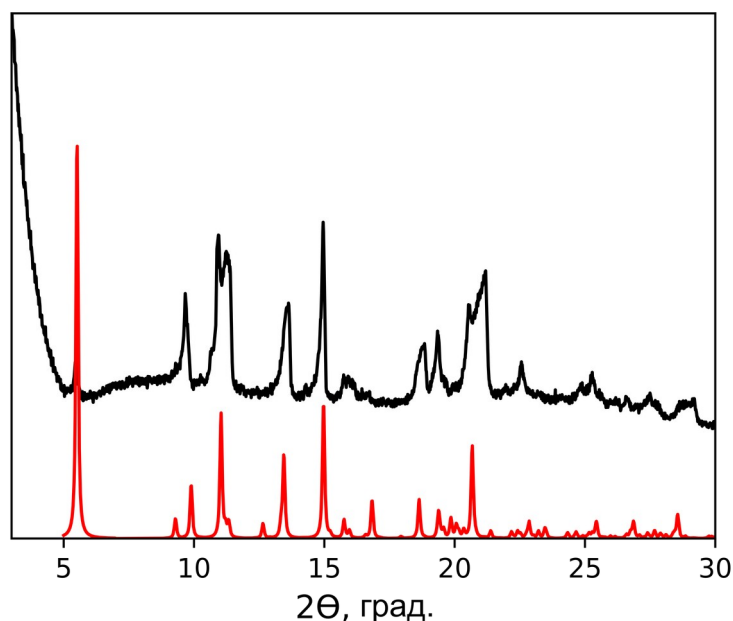


Рисунок 47. Порошковая дифрактограмма соединения **3**: экспериментальная — черная, расчетная — красная.

Соединение **4** (табл. ПЗ) кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой *Ibca*. Независимая часть образована цинком(II), анионом

нитротерефталата и молекулой 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана. Zn находится в искаженном тетраэдрическом окружении, образованном двумя атомами кислорода карбоксильных групп и двумя атомами азота молекулы *bmp*. Длина связи Zn–O составляет 1.9470 Å. Длина связи Zn–N составляет 2.007 Å. Цинк с помощью карбоксилатных и N-донорных лигандов объединяется в трехмерный 4-х взаимопересекающийся не пористый каркас алмазоподобной топологии (рис. 48).

Близкие ионные радиусы Zn(II) (0.74 Å) и Co(II) (0.72 Å) дают возможность получить изоструктурные соединения кобальта. Заменой нитрата цинка(II) на нитрат кобальта(II) и дополнительной модификацией условий (выбор смеси растворителей ДМФА/MeOH) были получены два соединения на основе кобальта и замещённых терефталевых кислот с гибким N-донорным лигандом *bmp*: **5** ([Co(*bdc-Br*)(*bmp*)]), **6** ([Co(*bdc-NO₂*)(*bmp*)]).

Соединение **6** является изоструктурным аналогом соединения **4** (рис. 48, табл. П2). По данным РСА длины связей Co–O и Co–N составляют 1.9655 Å и 2.0238 Å, что больше длин связей Zn–O и Zn–N примерно на 0.02 Å и соответствует разнице ионных радиусов Zn и Co.

Полученная серия соединений характеризуется плотной упаковкой и отсутствием внутри структуры свободного пространства и гостевых молекул растворителя. Фазовая чистота была подтверждена методами РФА (рис. 49 — соединение **4**, рис. 50 — соединения **5**, **6**), ИК-спектроскопии и элементного СНН-анализа. Монокристаллы соединения **5** не были получены. Строение соединения **5** было установлено на основании данных РФА, химического анализа и ИК-спектроскопии, которые подтверждают его изоструктурность соединению **6** (рис. 50).

Общая черта серии представленных соединений — монометаллический вторичный строительный блок, к которому монодентатным способом координируются два N-донорных гибких лиганда и два жестких карбоксилатных лиганда. Свободное вращение лигандов вокруг координационных связей, а также возможность легкого изменения валентных углов лиганд–металл–лиганд, в сочетании с гибкостью легко деформирующегося N-донорного лиганда *bmp*, заставляют структуру быть максимально плотной (наиболее термодинамически выгодной) — 4-хкратно взаимопересекающаяся структура без свободных полостей, не смотря на возможные стерические затруднения, вызываемые метильной группой в *bmp* или NO₂, Br в *bdc-X*.

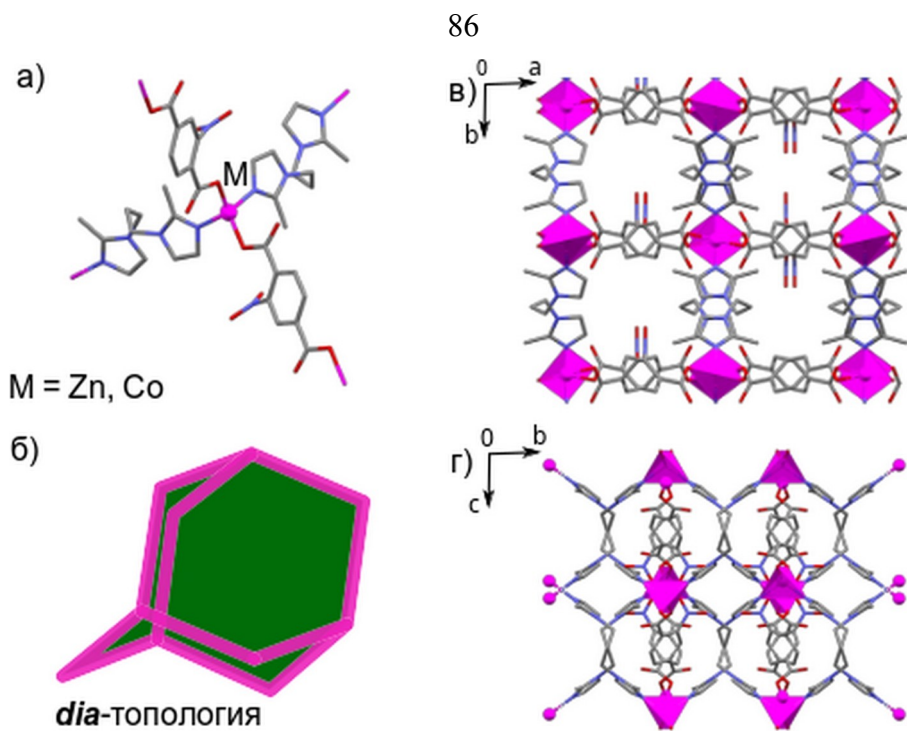


Рисунок 48. Структура соединений 4, 6: а) Моноядерный строительный блок M^{2+} ($M = Zn, Co$), б) алмазоподобная топология в) вид на соединение в плоскости ab г) вид на соединение в плоскости bc .

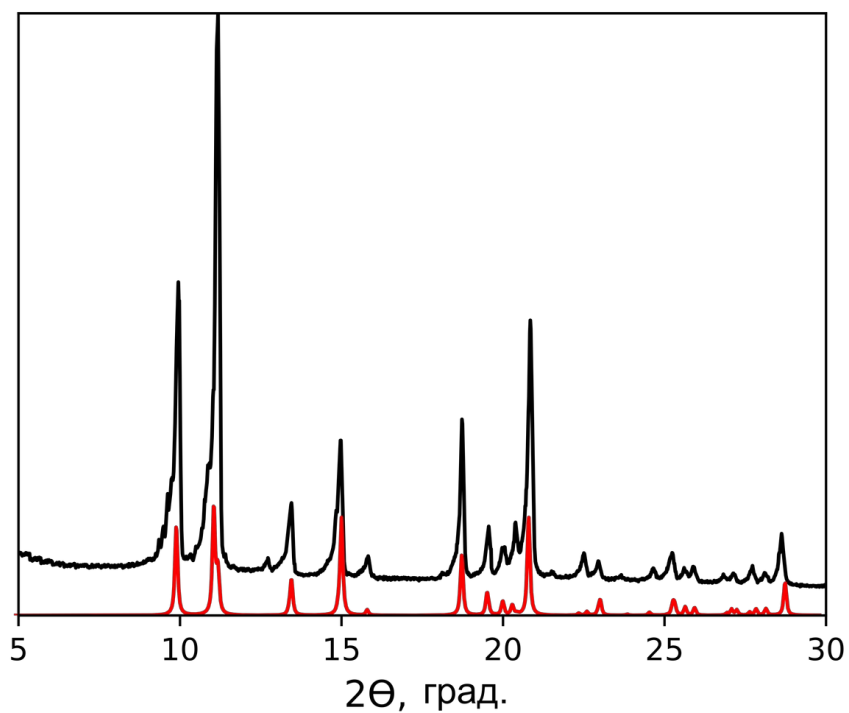


Рисунок 49. Порошковая дифрактограмма соединения 4: экспериментальная — черная, расчетная — красная.

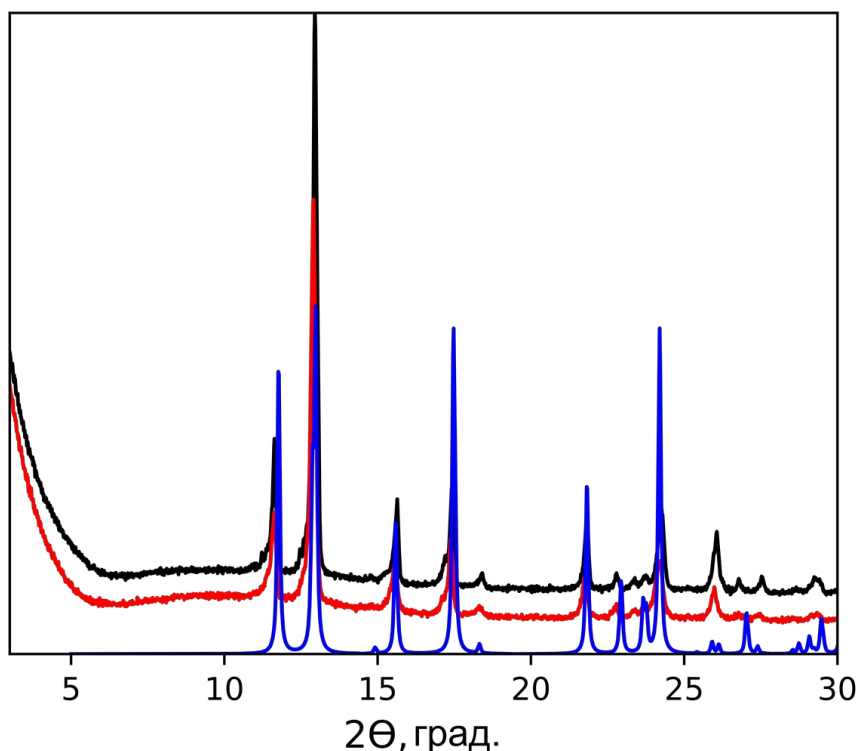


Рисунок 50. Порошкограмма соединений **5** (черный) и **6** (красный), *теоретическая* (синяя).

Получение близких по структуре соединений, отличающихся лишь незначительно параметрами и ионом металла, лежащим в основе образования данных структур, а также их близким ионным радиусам, позволяет получить смешаннометаллические соединения.

Для получения таких соединений был выбран метод пред-синтетической модификации — использования в синтезе смеси солей в заданном соотношении на основе нитратов кобальта(II) и цинка(II), нитротерефталевой кислоты и *bmip*. Так в ходе эксперимента было получено три соединения (**7**, **8**, **9** [$\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})$] (где $x = 0.8, 0.6, 0.4$ соответственно)) с заранее заданными соотношениями цинка к кобальту. Фазовая чистота подтверждалась методом РФА (рис. 51), ИК-спектроскопии, элементного CHN-анализа. Соотношение металлов в соединениях было подтверждено методом АЭС. Таким образом было показано закономерное включение в кристаллическую структуру заданного в растворе соотношения металлов. В остальных соединениях являются полными аналогами соединений **4**, **5**, **6**.

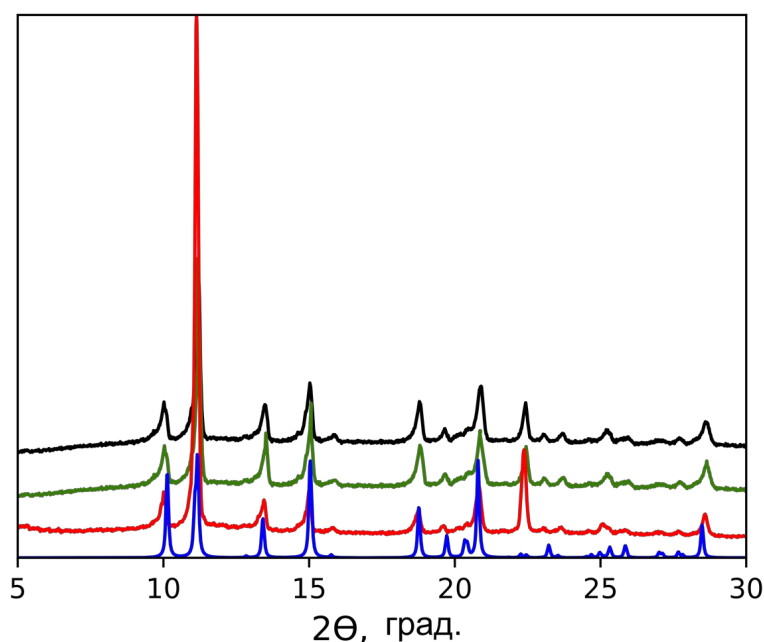


Рисунок 51. Порошковая дифрактограмма для соединений **4** (красный), **5** (зеленый), **6** (черный) и сравнение с *расчетной* для монокристалльного эксперимента **4**.

Для полученной серии соединений на основе цинка и кобальта с общей формулой $[\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}(\text{bdc-NO}_2)(\text{bmip})]$ ($x = 1, 0.8, 0.6, 0.4, 0$), а также соединения **3** ($[\text{Zn}(\text{bdc-Br})(\text{bmip})]$) были исследованы фотофизические свойства.

Люминесценция свободного **bmip** характеризуется зависимостью длины волны излучения от длины волны возбуждения. Так для свободного лиганда он характеризуется максимумом излучения в диапазоне от 500–550 нм (рис. 52). В случае использования этого лиганда в плотноупакованном несколько раз взаимопероросшем МОКП данный эффект усиливается и составляет для соединений **3** (рис. 53), **4**: 460-550 нм. Как уже упоминалась ранее, Zn(II) не способен к переходам типа MLCT или LMCT (электронная конфигурация $3d^{10}$). Таким образом, наблюдаемая эмиссия может быть отнесена к внутрелигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ и $\pi^* \rightarrow n$ в N-донорном лиганде [96]. Квантовый выход для соединения **3** составляет 39%. Добавление же в соединение **4** ионов Co(II) приводит к появлению дополнительных переходов с лиганда на металл (LMCT) [121], что приводит к появлению дополнительной полосы от данного перехода (рис. 54). Наличие такой полосы приводит к смещению цветности люминесценции. Увеличение доли кобальта в МОКП ведет к сдвигу цветности люминесценции из зеленой области в розовую и оранжевую (рис. 55), проходя через координаты белого цвета (0.31, 0.34), близкого к чисто белому при длине волны возбуждения 460 нм и соотношении цинка к кобальту 3:2.

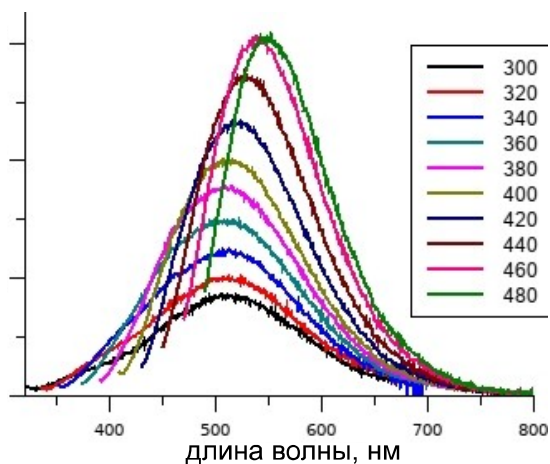


Рисунок 52. Спектры эмиссии лиганда **btpir** в зависимости от длины волны возбуждения.

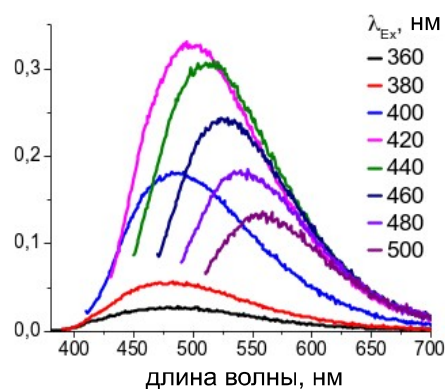


Рисунок 53. Спектры эмиссии для соединения **3** в зависимости от длины волны возбуждения.

Подводя итог, можно сказать, что использование функционализированных карбоновых кислот вместе с ионами цинка и **btpir**, не смогло препятствовать взаимопрорастанию структуры настолько, чтобы получить невзаимопроросший каркас. Такое строение МОКП связано с монодентатным методом координации к ионам цинка карбоксилатных лигандов, что повышает их подвижность, и вместе с гибкими свойствами дополнительного лиганда — заставляет принимать наиболее выгодную конформацию — непористую и взаимопроросшую. Использование близких по ионному радиусу кобальта и цинка, позволяет получать смешаннометаллические МОКП, наследующие свои функциональные свойства от лигандов и обоих металлов.

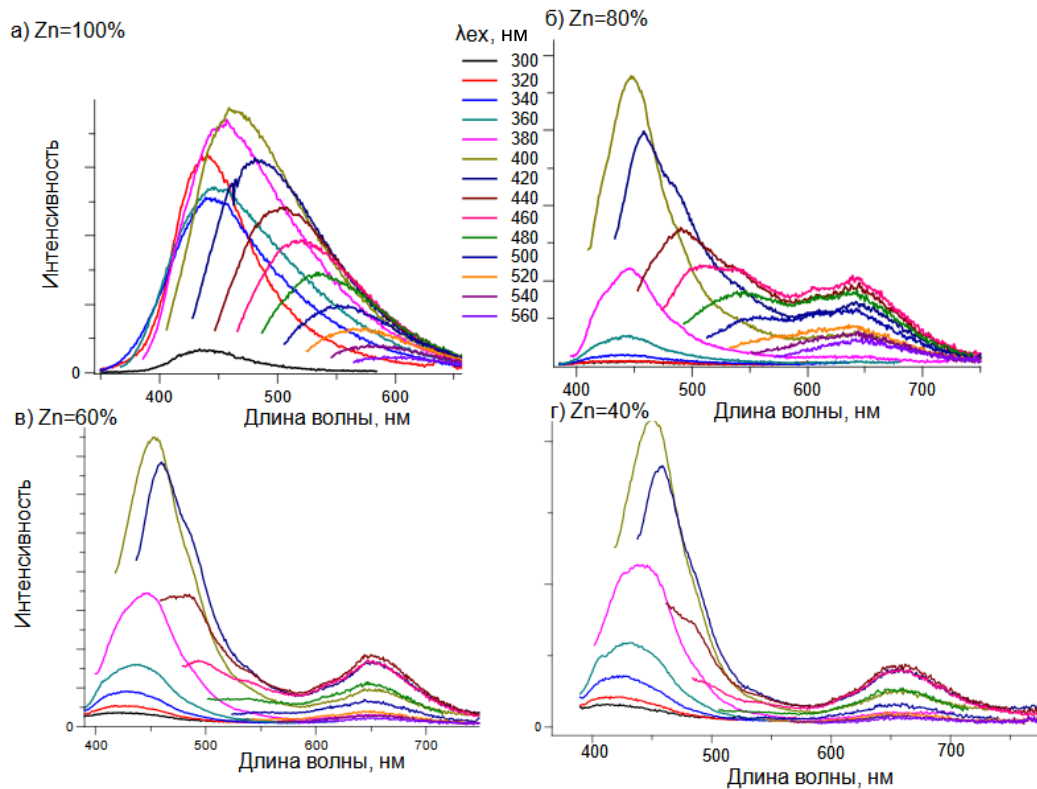


Рисунок 54. Спектры люминесценции для соединений 4 (а), 6 (б), 7 (в), 8 (г).

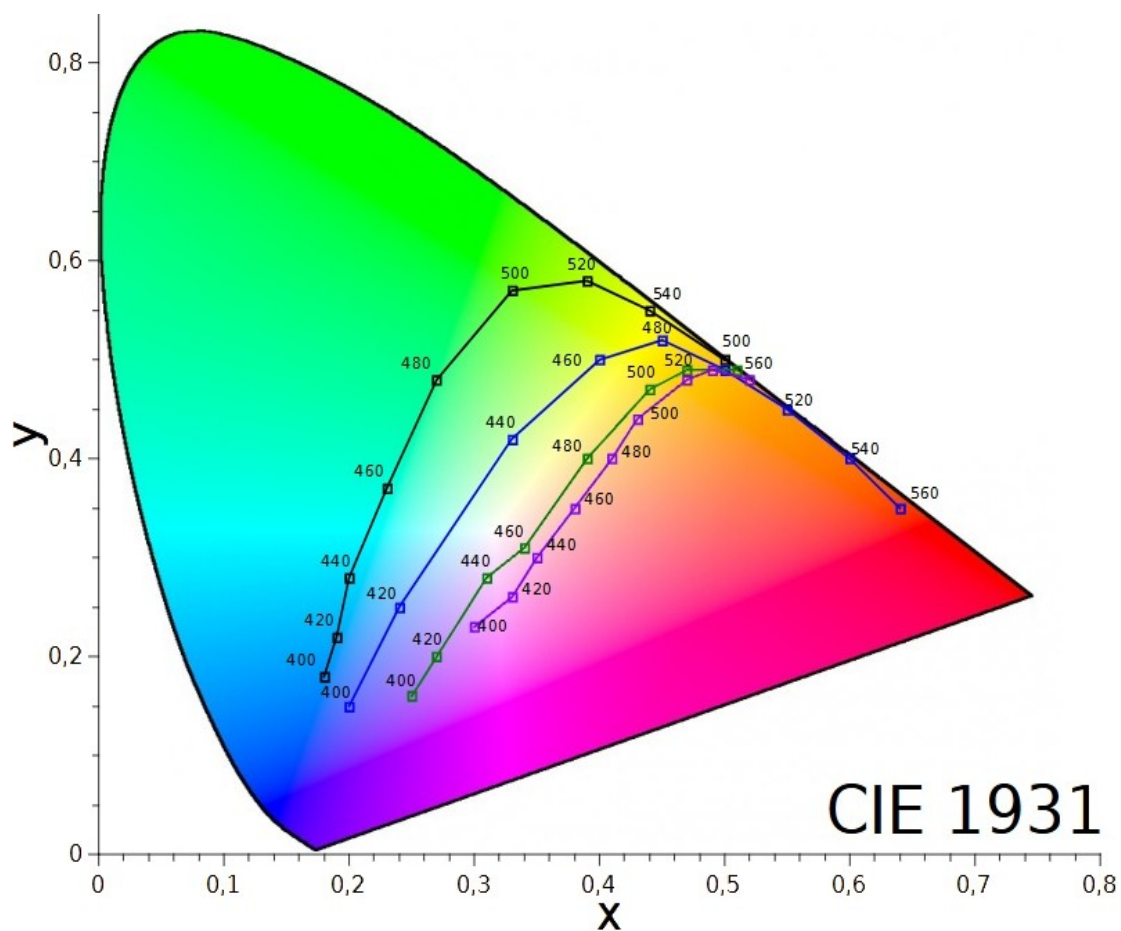


Рисунок 55. Диаграммы цветности для соединений 4 (черный), 6 (синий), 7 (зеленый), 8 (фиолетовый).

3.2.2 Координационные полимеры на основе моноядерных вторичных строительных блоков кадмия

Переход от сравнительно маленьких цинка (0.74 Å) и кобальта (0.72 Å) к большему по размеру кадмию (1.09 Å) может вести к стабилизации положения жесткого карбоксилатного лиганда за счет бидентатной координации к нему [91]. Такое изменение в строении потенциально может вести к уменьшению гибкости каркаса, что в свою очередь может приводить либо к стабильным структурам, либо возможности открытия окон под давлением газа.

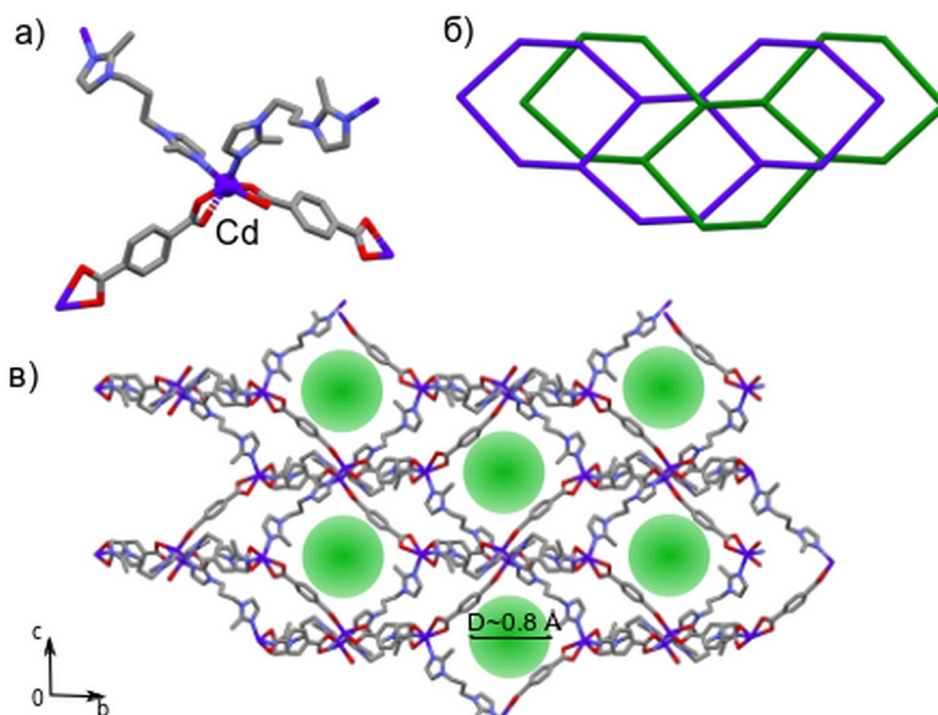


Рисунок 56. Структура соединений **10-DMF** и **11-DMF**: а) моноядерный строительный блок б) алмазоподобная топология дважды взаимопроросшего каркаса в) строение в плоскости *bc*, зеленым обозначены доступные окна.

Соединения **10-DMF** и **11-DMF** (рис. 56) были получены путем нагревания эквимолярной смеси нитрата кадмия, *bmip* и соответствующей дикарбоновой кислоты в растворе ДМФА при 100 °С. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов показывает, что соединения **10-DMF** и **11-DMF** изоструктурны и кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $P4_32_12$. И **10-DMF**, и **11-DMF** имеют трехмерную структуру, основанную на одноядерных ионах Cd(II), в координационном окружении двух анионов 2-нитротерефталата или 2-бромтерефталата и двух лигандов *bmip*. Cd находится в сильно искаженном октаэдрическом окружении, созданном 4 атомами кислорода двух хелатных карбоксильных групп и 2 атомами азота *цис*-координированных лигандов *bmip*. Длины связей

Cd–O находятся в пределах 2.335–2.395 Å в **11·DMF** и 2.352–2.388 Å в **10·DMF**. Длина связи Cd–N находится в диапазоне 2.228–2.261 Å в **11·DMF** и ~2.234–2.280 Å в **10·DMF**. Каждый Cd(II) образует тетраэдрический узел и соединяется с другими четырьмя атомами кадмия через два мостиковых лиганда bdc-NO₂²⁻ или bdc-Br²⁻ и два мостиковых лиганда bmpir, образуя трехмерный двукратно взаимопроникающий каркас с алмазоподобной топологией. Двойные взаимопроникающие сети **10·DMF** и **11·DMF** имеют доступные полости, и сильно разупорядоченные молекулы ДМФА заполняют пустоты трехмерных каркасов в качестве гостей. Внутри каналов локализована только одна позиция с коэффициентом занятости 50 %. По данным SQUEEZE (821e⁻ и 801e⁻ на элементарную ячейку **11·DMF** и **10·DMF**, Z = 8), на формульную единицу (ф. е.) обоих каркасов приходится 2.5 нелокализованных гостевых молекул ДМФА, поэтому общее количество гостевых молекул ДМФА составляет 3 на ф. е. в обоих соединениях. Анализ межатомных коротких контактов показывает супрамолекулярные взаимодействия между CH(бензольного кольца) и NO₂-группой различных взаимопроникающих каркасов в **11·DMF** (расстояние C...O около 3.6 Å). В то время как в **10·DMF** атомы Br не участвуют ни в каких контактах. Эти различия могут объяснить немного отличающиеся пористые структуры в **10·DMF** и **11·DMF**. Почти квадратные каналы в **11·DMF** имеют переменный диаметр от 0.64 нм до 1 нм. Прямоугольные каналы в **10·DMF** также различаются по размеру и имеют апертуры от 0.33×0.94 нм до 0.69×1.1 нм. По расчетам PLATON доступные для растворителя объемы в отсутствие гостей у **10·DMF** и **11·DMF** составляют 4471 Å³ (48.8% объема ячейки) и 4436 Å³ (49.2% объема ячейки) на ячейку, что достаточно для до 4.4 и 4.5 гостевых молекул ДМФА на формульную единицу.

К сожалению, удаление обоих соединений из маточного раствора приводит к почти полной потере молекул гостей даже в случае такого растворителя с высокой точкой кипения, как ДМФА. Это подтверждается элементным CHN-анализом и ИК-спектрами. Наиболее интенсивная полоса молекул ДМФА около 1675 см⁻¹ отсутствует в ИК-спектрах соединений **10** и **11**, которые не содержат гостевых молекул. Очевидно, что гибкие лиганды не могут обеспечить достаточную жесткость структуры без молекул-гостей, и соединения **10·DMF** и **11·DMF** переходят в другую кристаллическую фазу, что подтверждается данными порошковой рентгенографии.

При замене растворителя на диэтиловый эфир или этанол наблюдается превращение по типу монокристалл в монокристалл при комнатной температуре и образуются соответственно соединения **10·Et₂O**, **11·Et₂O**, **11·EtOH**. Кристаллические структуры образцов **10·Et₂O** и **11·Et₂O** устанавливали рентгеноструктурным анализом монокристаллов с использованием синхротронного излучения и дифрактометра, оснащенного микрофокусным

источником рентгеновского излучения соответственно. Использовались более интенсивные источники рентгеновского излучения как из-за слабой дифракции монокристаллов, так и из-за их сильной склонности к растрескиванию в микрокристаллические образцы во время замачивания. Поэтому уточнение структур было затруднено. Была найдена только модель кристаллической структуры соединения **11·EtOH**. По этой же причине обратные процессы замены растворителя на ДМФА не приводили к образованию монокристаллов исходного соединения. Использование других растворителей, таких как спирты, бензол, циклогексан и т. д., также не увенчалось успехом и не удалось получить пригодные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы. Следует отметить, что все манипуляции не привели к потере кристалличности, и все образцы после замены растворителя после сушки на воздухе демонстрируют абсолютно идентичные порошковые рентгенограммы, соответствующие соединениям **10** и **11·H₂O** (рис. 57).

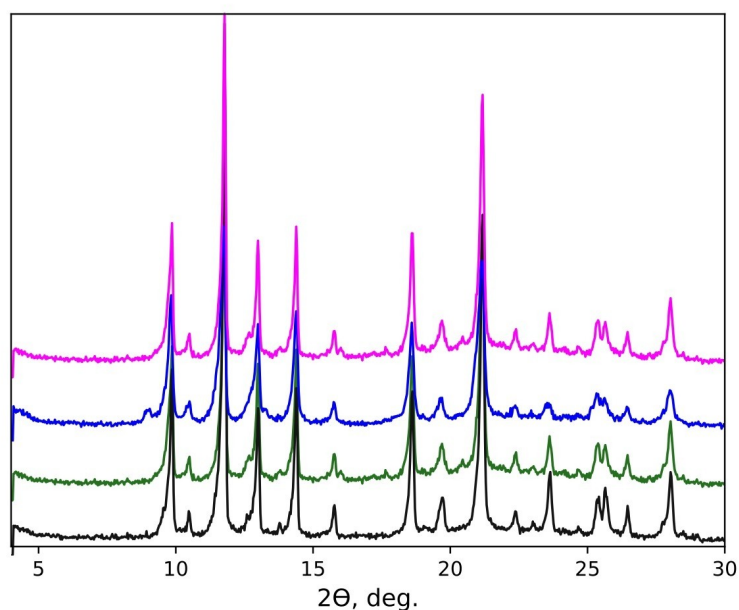


Рисунок 57. Порошковые рентгенограммы МОКП 11: свеже синтезированный (черный), после выдерживания в этаноле (зеленый), в бензоле (синий), в воде (пурпурный).

Соединения **11·Et₂O** и **10·Et₂O** изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе *Scca*. Независимая часть структуры содержит один ион Cd(II), один анион bdc-NO₂²⁻ или bdc-Br²⁻ и один лиганд bmp. Координационное окружение Cd(II) практически идентично исходным соединениям **11·DMF** и **10·DMF**. Заместители NO₂ и Br сильно разупорядочены по нескольким положениям. Длины связей Cd–O и Cd–N практически не изменились и по-прежнему находятся в пределах 2.354–2.362 Å и 2.261–2.269 Å соответственно для обоих

соединений. Количество гостевых молекул Et_2O определяли по процедуре SQUEEZE. По этим данным ($153 e^-$ и $166 e^-$ на элементарную ячейку $\mathbf{11}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ и $\mathbf{10}\cdot\text{Et}_2\text{O}$, $Z = 8$) на одну формульную единицу приходится около 0.4 молекулы Et_2O . По расчетам PLATON доступные для растворителя объемы в пустых каркасах $\mathbf{11}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ и $\mathbf{10}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ составляют 571 \AA^3 (11.7% объема ячейки) и 668 \AA^3 (13.6% объема ячейки) на ячейку, что достаточно до ок. 0.9 гостевых молекул Et_2O на формульную единицу.

Интересно, что сильное уменьшение доступного растворителю объема при превращениях $\mathbf{10}\cdot\text{DMF} \rightarrow \mathbf{10}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ и $\mathbf{11}\cdot\text{DMF} \rightarrow \mathbf{11}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ сопровождается изменением степени взаимопроникновения. Структуры $\mathbf{10}\cdot\text{DMF}$ и $\mathbf{11}\cdot\text{DMF}$ содержат двукратно взаимопроросшие каркасы, а $\mathbf{10}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ и $\mathbf{11}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ — четырехкратно взаимопроросшие. Структурные преобразования, включающие в себя изменения степени взаимопрорастания, должны проходить через разобшение вторичных строительных блоков. Очевидно, что такие структурные изменения, как превращение монокристалла в монокристалл, происходят очень редко, поскольку структурные, термодинамические и кинетические ограничения ограничивают возможность высокосоординированного процесса [122], [123], [124]. Такой процесс должен идти синхронно для всего монокристалла, чтобы предотвратить его растрескивание в порошок. Движущей силой этого процесса является уменьшение объема пустот и образование более плотной и, следовательно, термодинамически более стабильной структуры. Аналогичный процесс происходит при превращении $\mathbf{11}\cdot\text{DMF} \rightarrow \mathbf{11}\cdot\text{EtOH}$. В этом случае наблюдалась более высокая степень растрескивания кристалла и была определена только модель кристаллической структуры.

Соединение $\mathbf{11}\cdot\text{EtOH}$ кристаллизуется в тетрагональной системе с пространственной группой симметрии *Pbca*. Координационное окружение и топология Cd(II) идентично исходному $\mathbf{11}\cdot\text{DMF}$, но структура состоит из четырех взаимопроросших каркасов. Поэтому при превращении $\mathbf{11}\cdot\text{DMF} \rightarrow \mathbf{11}\cdot\text{EtOH}$ также протекают высокосогласованные процессы, как и в случае с превращением $\mathbf{11}\cdot\text{DMF} \rightarrow \mathbf{11}\cdot\text{Et}_2\text{O}$. Более высокая энергия взаимодействия молекул EtOH с ионами Cd(II) по сравнению с Et_2O может быть основной причиной разрушения монокристалла из-за несколько более медленного процесса реорганизации.

Несмотря на растрескивание монокристаллов как $\mathbf{10}\cdot\text{DMF}$, так и $\mathbf{11}\cdot\text{DMF}$ при экстрагировании из маточного раствора, нам удалось найти монокристаллы $\mathbf{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и исследовать их с помощью рентгеноструктурного анализа. К сожалению, из-за низкого качества кристалла и малой интенсивности дифракции удалось определить только размещение основных атомов. Однако, и этого было достаточно, чтобы получить

совпадающие модельную и экспериментальную порошковые дифрактограммы (рис. 59), показывающую как и в предыдущих экспериментах переход из 2-х кратно взаимопроросшей структуры в 4-х кратно взаимопроросшую структуру. К сожалению найти монокристаллы **10** приемлемого качества не удалось, однако порошковая дифрактограмма соединения **10** очень похожа на дифрактограмму соединения **11·H₂O** (рис. 60), что позволяет предполагать схожие структурные изменения при извлечении кристаллов **10·DMF** из маточного раствора.

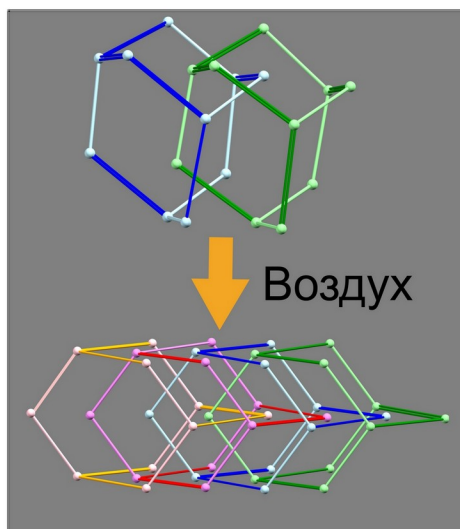


Рисунок 58. Переход 2х-взаимопроросшей структуры **11·DMF** в 4х-взаимопроросшую структуру **11·H₂O**. (голубым, светло-зеленым, розовым и лиловым обозначены карбоксилатные лиганды, синим, темно-зеленым, оранжевым и красным — N-донорные).

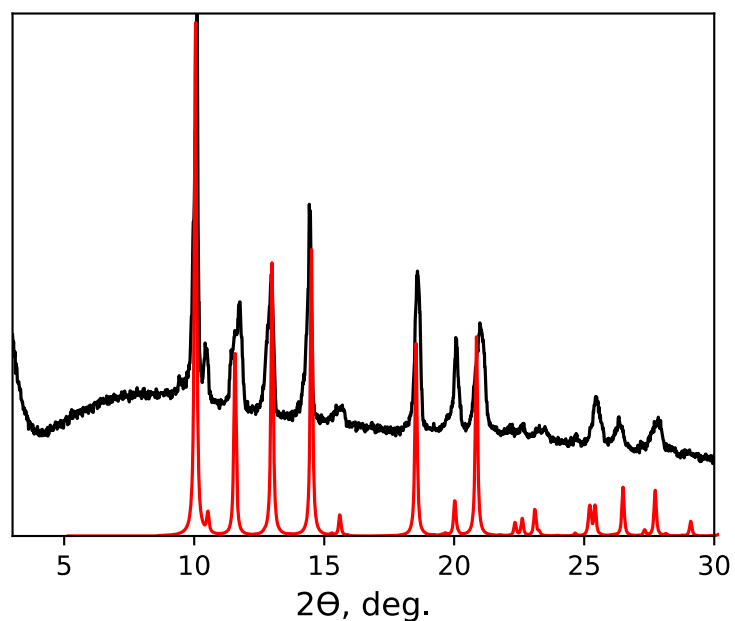


Рисунок 59. Порошковая рентгенограмма для соединения $11 \cdot H_2O$ (черный) и рассчитанный (красный).

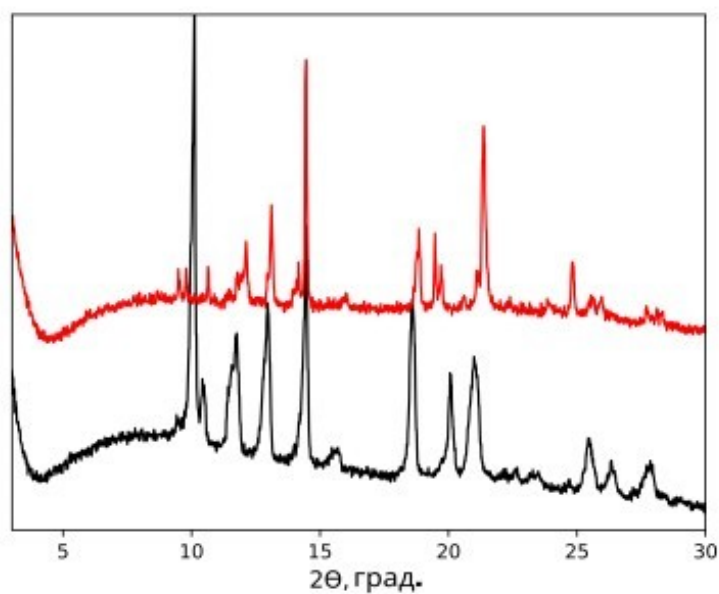


Рисунок 60. Порошковые рентгенограммы для соединений 10 (красный) и $11 \cdot H_2O$ (черный).

При структурных превращениях происходят изменения конформации лиганда $bmip$ (табл. 5) (как длины, так и торсионного угла $CdNNCd$), а также координационных углов $Cd(II)$. Наложение структур $11 \cdot DMF$ и $11 \cdot Et_2O$, а также $10 \cdot DMF$ и $10 \cdot Et_2O$ наглядно демонстрируют эти изменения (рис. 61).

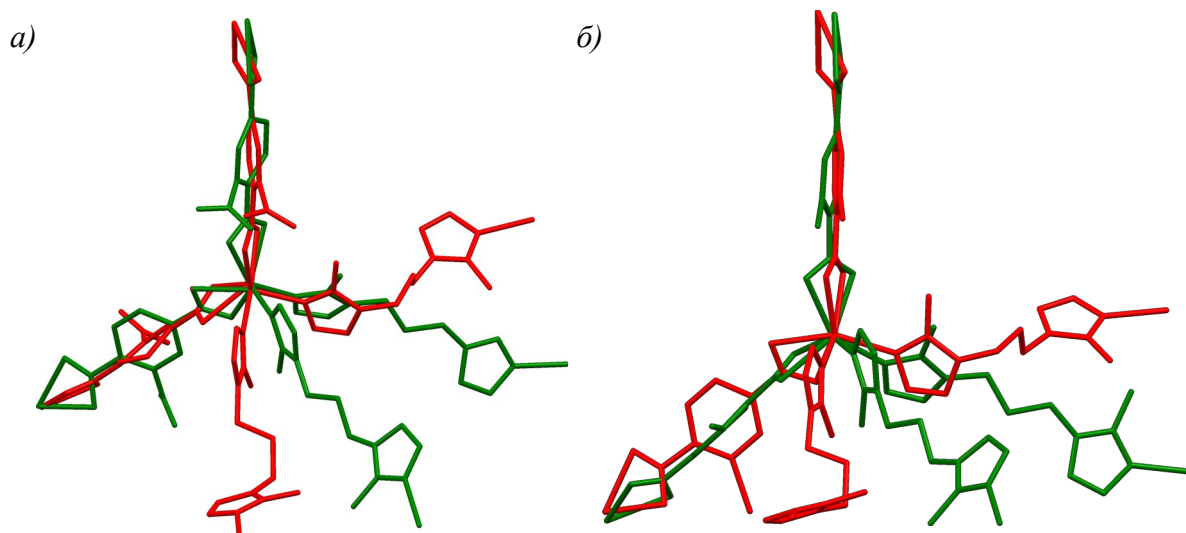


Рисунок 61. Наложение вторичных строительных блоков в а) **11-DMF** (красный) и **11-Et₂O** (зеленый), б) **10-DMF** (красный) и **10-Et₂O** (зеленый).

Нам не удалось получить монокристаллическое доказательство обратных превращений путем замены Et₂O или EtOH на ДМФА из-за растрескивания образца. Хотя адсорбция паров показывает, что поглощение этанола составляет около 0.9 молекул на формульную единицу, что хорошо согласуется с доступным объемом пустот. Таким образом, структурные превращения между различными фазами как в **10**, так и в **11** следует описывать как процесс дыхания между фазой, устойчивой в отсутствие гостей, и фазами, устойчивыми за счет включения гостевых молекул в полости, где движущей силой является взаимодействия между гостевыми молекулами и каркасами.

Все структурные изменения полностью объясняются двумя факторами:

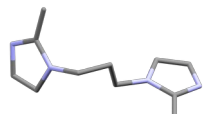
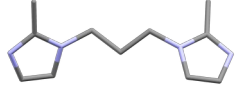
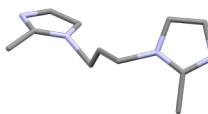
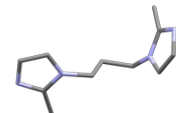
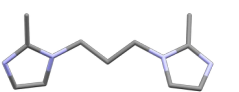
а) лабильным металлическим узлом из-за моонуклеарной природы вторичного строительного блока и, следовательно, легкой смены координационных углов;

б) гибкая природа лиганда bmpir, благодаря которой расстояние N–N и торсионный угол CdNNCd могут легко изменяться.

Все локальные структурные изменения окружения Cd и конформации bmpir представлены в таблице 5. В каждой структуре реализуется только одна конформация лиганда bmpir, что является обычным для данного подкласса МОКП, большее количество конформаций в одной структуре наблюдается редко [124]. Длина лиганда bmpir изменяется в довольно широких пределах от ~8 Å до 9.3 Å, что соответствует растяжению и сжатию лиганда bmpir. Важно также, что координационный угол CdN...NCd также изменяется в широких пределах от ~120° до более чем 170°, что соответствует скручиванию лиганда bmpir. И, как и ожидалось, расстояние Cd...Cd между атомами, связанными жесткими

терефталатными лигандами, а также угол между двумя терефталатными лигандами в представленных соединениях практически постоянны. Однако жесткие терефталатные лиганды могут почти свободно вращаться вокруг оси Cd...Cd и, например, в структурах **10·DMF** и **10·Et₂O** два терефталатных лиганда развернуты на различные углы друг относительно друга. Отметим, что изменение степени взаимопрорастания однозначно свидетельствует о согласованном диссоциативно-ассоциативном механизме трансформации. Примеры такого типа структурных превращений в литературе пока еще весьма немногочисленны [122], [123], [124].

Таблица 5. Сводная таблица изменений в системе [Cd(bdc-X)(bmip)].

	$\angle \text{N-Cd-OOC}$	$\angle \text{N-Cd-N}$	$\angle \text{Cd-NN-Cd}$	Cd-Cd, Å	N-N, Å	Конформация bmip
11·DMF	93.0° 106.7° 114.0° 120.5°	98.0°	140.5°	11.121 ^a 12.227 ^b	8.056	
11·Et₂O	98.6° 102.7° 117.4° 121.4°	91.6°	120.5°	11.163 ^a 13.593 ^b	9.266	
11·EtOH	104.8° 108.1° 116.4° 121.1°	101.9°	170.3°	11.277 ^a 12.743 ^b	8.576	
10·DMF	98.6° 16.5° 113.6° 117.5°	97.6	148.9°	11.160 ^a 12.324 ^b	8.102	
10·Et₂O	101.1° 118.8°	92.1	116.4°	11.162 ^a 13.626 ^b	9.299	

^a расстояние Cd-bdc-X-Cd;

^b расстояние Cd-bmip-Cd.

Соединения **10** и **11·H₂O** являются термически стабильными. Так для МОКП **10** (рис. 62) на термограммах наблюдается потеря массы 5%, что соответствует остаточным количествам растворителя в полостях. Для МОКП **11·H₂O** (рис. 63) данный показатель чуть выше и составляет 6.7%. Вторая ступень для обоих соединений наблюдается при температурах около 350 градусов, что говорит о стабильности образцов в обычных условиях применения сорбентов (0–100 °C).

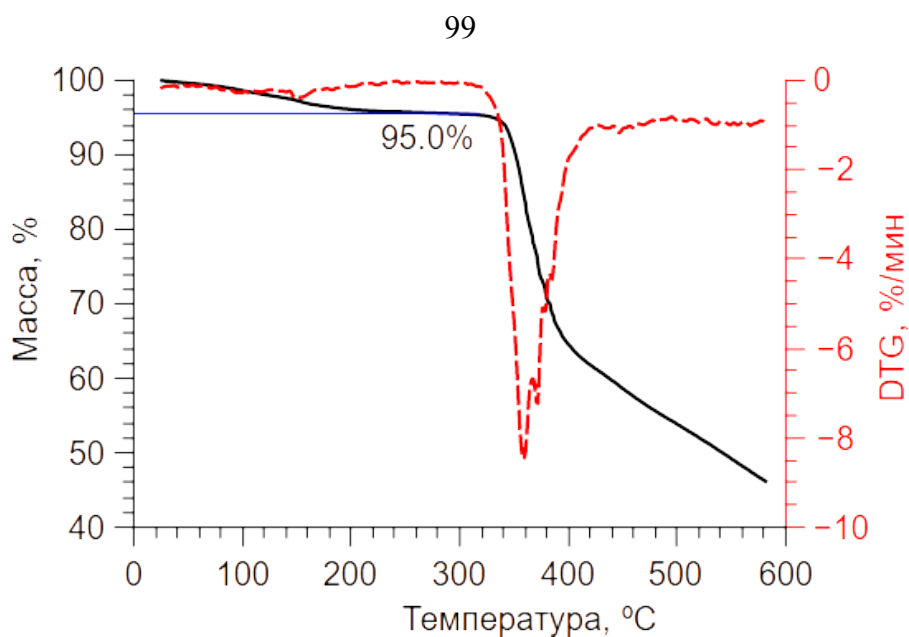


Рисунок 62. Термограмма МОКП 10.

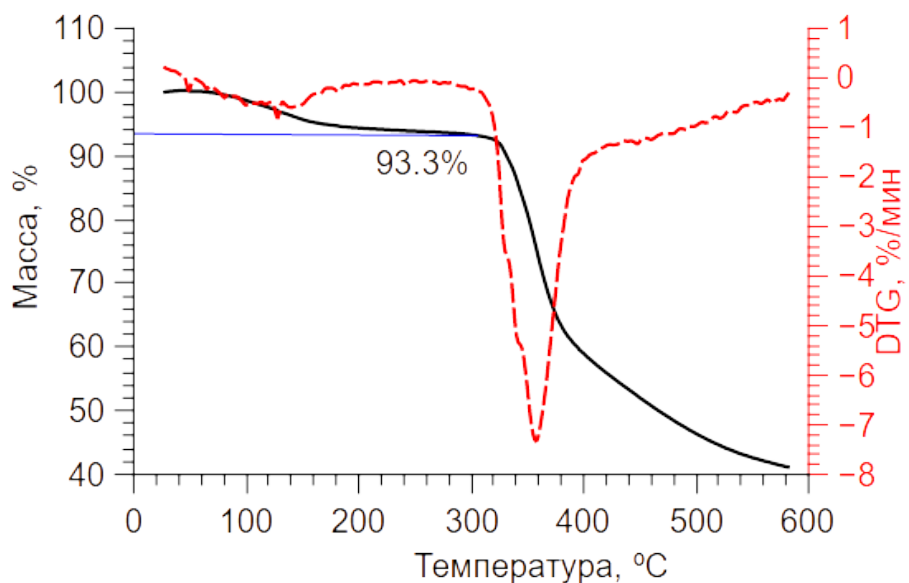


Рисунок 63. Термограмма МОКП 11.

Для соединений **10**, **11·H₂O** были исследованы люминесцентные свойства. Данные МОКП аналогично цинковым МОКП **3**, **4**, характеризуются зависимостью длины волны люминесценции от длины волны возбуждения (рис. 64а, 64б). МОКП **11·H₂O** является белым эмиттером с координатами цветности (0.30; 0.33) при длине волне возбуждения 360 нм (рис. 64г). Для соединения **10** квантовый выход составил 9.2 %. Значительное уменьшение квантового выхода по сравнению с близким по составу цинковым аналогом **3** связано с переходом от цинка к кадмию и, в целом, является закономерным [86].

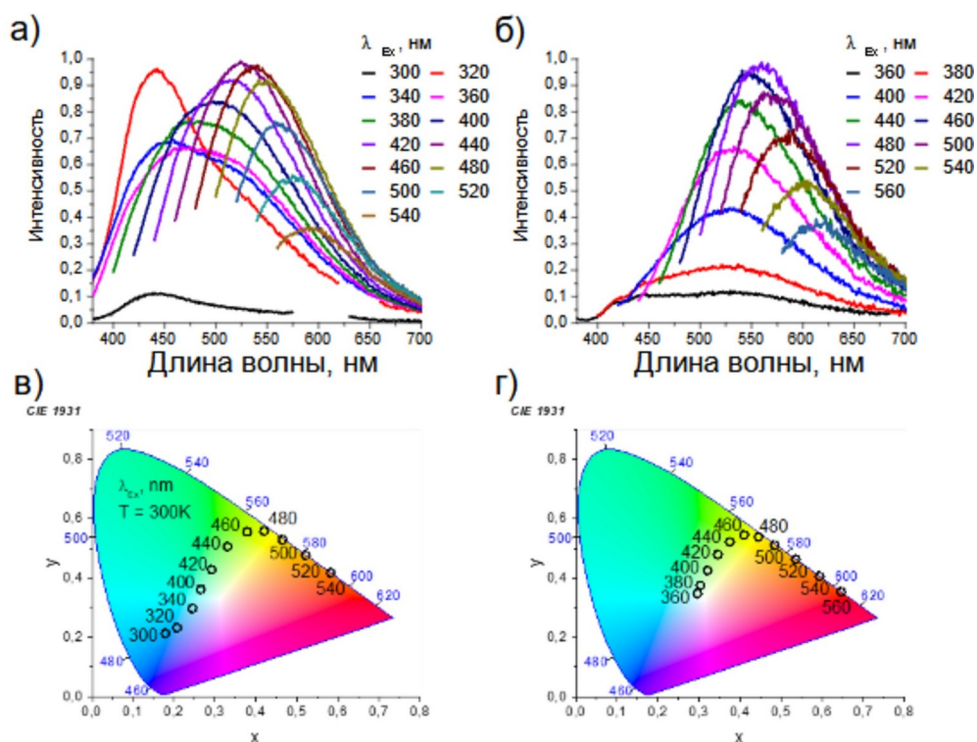


Рисунок 64. Спектры люминесценции соединений **10** (а) и **11·H₂O** (б); диаграммы цветности соединений **10** (в) и **11·H₂O** (г).

Высокая подвижность каркаса, возможность перехода из непористой фазы в пористую (рис. 65) ведет к потенциальному использованию данных МОКП для сорбции и разделения газов. По результатам низкотемпературной адсорбции углекислого газа (рис. 66) соединения **10** и **11** имеют площадь поверхности 250 м²/г и 100 м²/г соответственно.

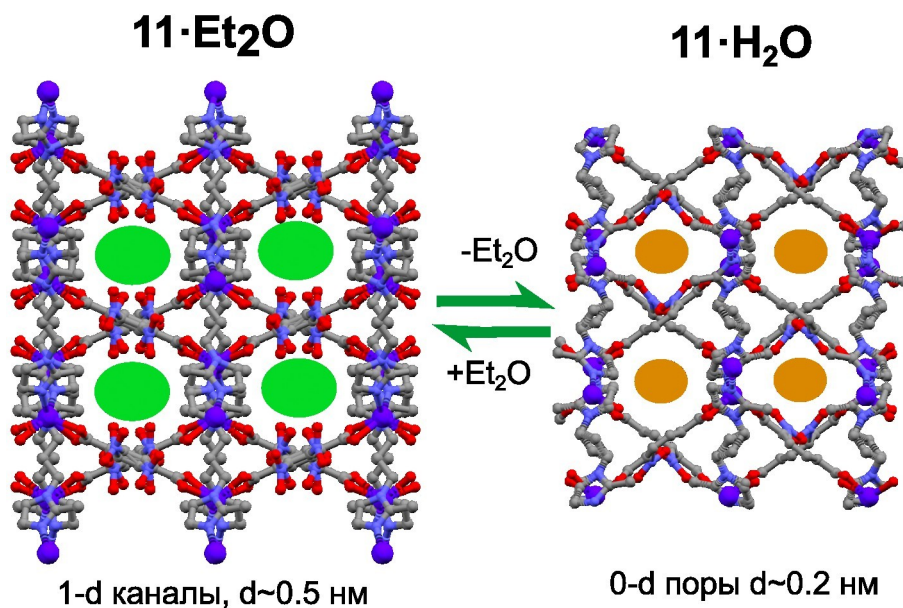


Рисунок 65. Переход из не пористой фазы **11·H₂O** в пористую **11·Et₂O**, с образованием одномерных каналов.

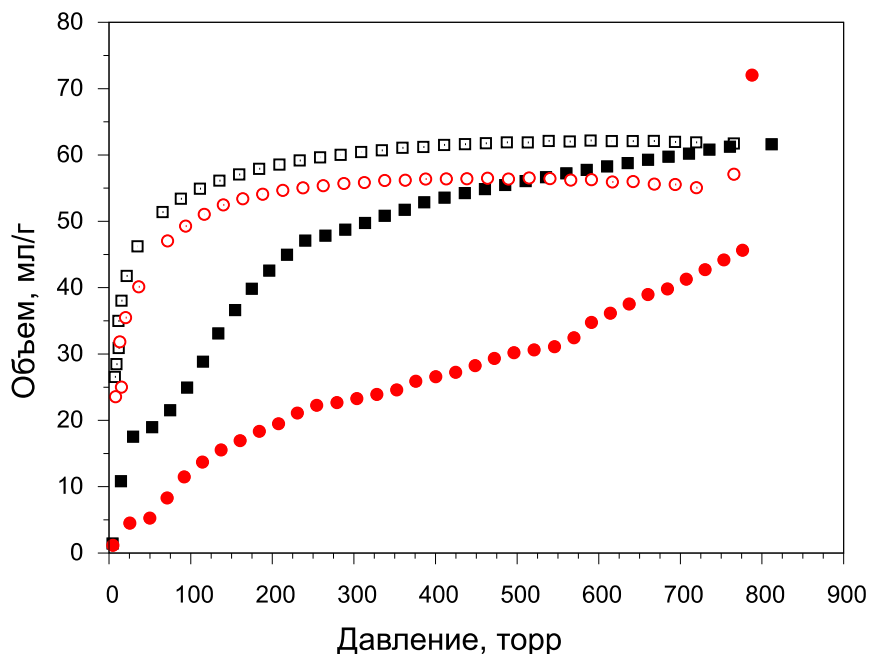


Рисунок 66. Изотермы низкотемпературной адсорбции углекислого газа (195 К) для соединения **10** (черные квадраты) и **11** (красные круги).

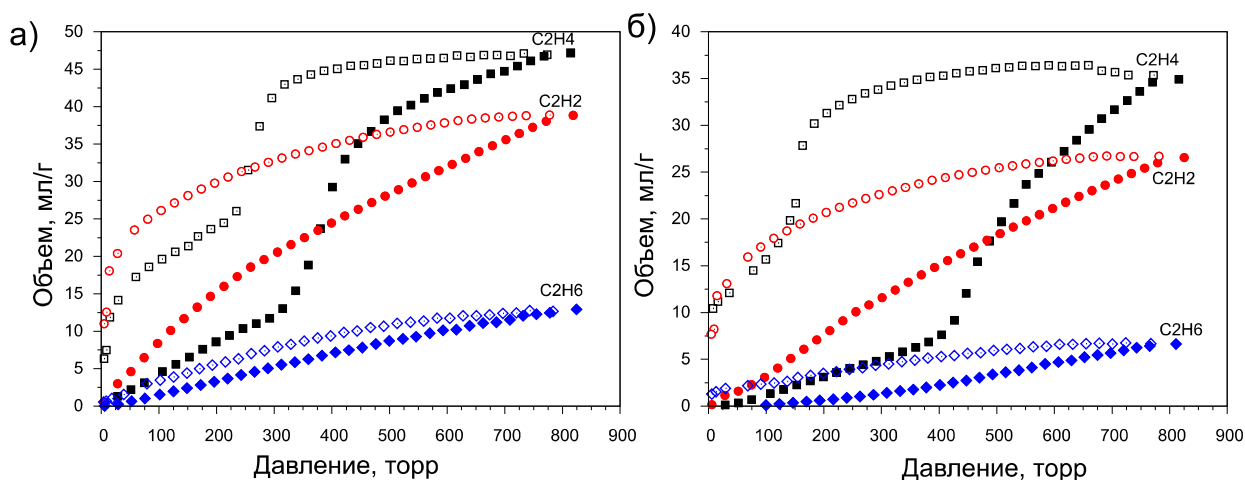


Рисунок 67. Изотермы адсорбции ацетилена, этилена и этана на соединениях **10**(а) и **11** (б).

Полученные изотермы адсорбции C_2 -углеводородов (рис. 67), показывают наличие эффекта открытия окон. Так для этилена изотерма имеет вид S-образной кривой с ярко выраженным гистерезисом, характерным для данного эффекта — изменение структуры происходит при давлении газа около 450 торр при 0 °С. Благодаря этому количество сорбированного этилена составляет 48 мл/г и 35 мл/г для соединений **10** и **11** соответственно. Менее выраженный эффект наблюдается для ацетилена, что проявляется на изотермах адсорбции–десорбции в виде широкого гистерезиса. Однако, сложно утверждать, что в случае адсорбции ацетилена происходит перестройка между двумя определёнными фазами

или состояниями. По-видимому, в данном случае имеет место плавное, непрерывное изменение геометрии каркаса при адсорбции газа благодаря взаимодействию его π -системы с каркасом.

Бензол, благодаря своей π -системе, должен проявлять ещё более сильное взаимодействие с каркасом. Тогда как циклогексан, являясь предельным углеводородом, с меньшей вероятностью может вызывать трансформацию каркаса и проникать внутрь полостей. Согласно проведённым измерениям циклогексан практически не адсорбируется: емкость для **10** и **11** составила всего 0.025 ммоль/г и 0.017 ммоль/г, в то время как емкость по бензолу для **10** и **11** составила 2.25 ммоль/г и 1.03 ммоль/г (рис. 68). Такие показатели являются одними из наилучших в сравнении с литературой [10], что позволяет рассматривать серию МОКП **10** и **11** для селективного разделения бензола и циклогексана.

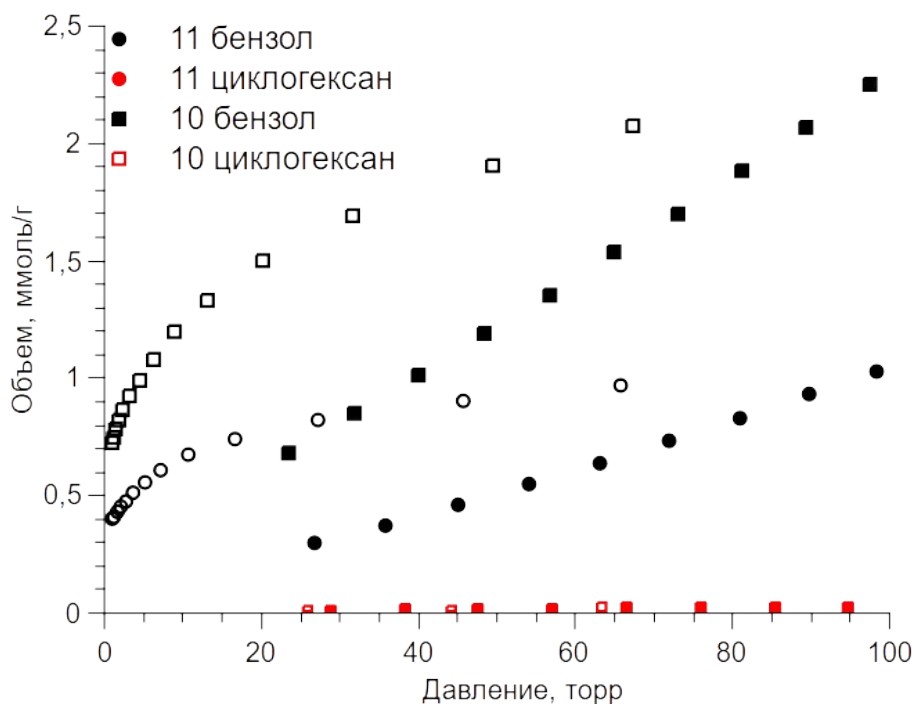


Рисунок 68. Изотермы адсорбции паров бензола и циклогексана на соединениях **10** и **11**.

3.3 Координационные полимеры на основе нитро- и бромтерeftалевых кислот и полиядерных вторичных строительных блоков

Как было показано ранее (стр. 82) переход от моноядерных строительных блоков к полиядерным вторичным строительным блокам может приводить к препятствованию взаимопрорастания, что в свою очередь может вести к повышению доступного свободного объема, а более жесткие структурные фрагменты — к повышению стабильности структуры.

Поэтому логичным шагом в данной работе был переход к полиядерным строительным блокам.

3.3.1 Координационные полимеры на основе полиядерных вторичных строительных блоков кадмия

Замена растворителя в синтезе соединений **10·DMF** и **11·DMF** на смесь DMF и EtOH приводит к получению совершенно другого продукта. Один — трехмерный взаимопроросший каркас с индивидуальными металлическими центрами, второй не взаимопроросший МОКП, основанный на Cd₃-фрагментах. Реакция в чистом ДМФА дает соединения **10·DMF** и **11·DMF**, тогда как добавление значительного количества этанола в реакционную смесь дает МОКП **12** ([Cd₃(bdc-Br)₃(bmip)₂]) и **13** ([Cd₃(bdc-NO₂)₃(bmip)₂]) [125]. Из-за большего размера молекул DMF может формироваться каркас с большим размером полостей. Тогда как при использовании смеси растворителей образуются плотные слои, соединенные между собой лигандом bmip.

Соединение **12** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе *C2/c*. Независимая часть структуры **12** содержит два катиона кадмия. Cd₂ находится в октаэдрическом координационном окружении из шести атомов кислорода шести карбоксилатных групп. Расстояния Cd–O лежат в диапазоне 2.205(3)–2.353(3) Å. В структуре **12** присутствуют два типа бромтерефталатных лигандов. Один из них располагается в частной позиции на центре инверсии, другой располагается в позиции общего типа. Атом брома в обоих бромтерефталатах разупорядочен по двум позициям (0.5 / 0.5 и 0.75 / 0.25). Координационное окружение Cd₁ содержит два атома азота двух лигандов bmip, и пять атомов кислорода трех карбоксилатных групп, две из которых координируются бидентатно. Фрагмент лиганда bmip разупорядочен по двум ориентациям с относительными весами 0.643(8) / 0.357(8). Расстояния Cd–N лежат в диапазоне 2.278(4)–2.297(6) Å, расстояния Cd–O — в диапазоне 2.343(3)–2.573(4) Å. Координационное число Cd₁ можно описать как 5 + 2. Катион Cd₂ и два катиона Cd₁ объединяются посредством мостиковых карбоксилатных групп в трехядерный координационный фрагмент {Cd₃(bmip)₄(μ-RCOO-κ¹,κ¹)₂(μ-RCOO-κ¹,κ²)₄} (рис. 69). Такие трехядерные фрагменты соединяются между собой посредством мостиковых лигандов bdc-Br с образованием полимерных слоев, параллельных плоскости *bc*. (рис. 41a) Соседние слои соединяются между собой мостиковыми лигандами bmip, образуя трехмерный металл–органический каркас (рис. 70б), содержащий только небольшие изолированные полости (6% объема элементарной ячейки, рассчитано по программе Mercury).

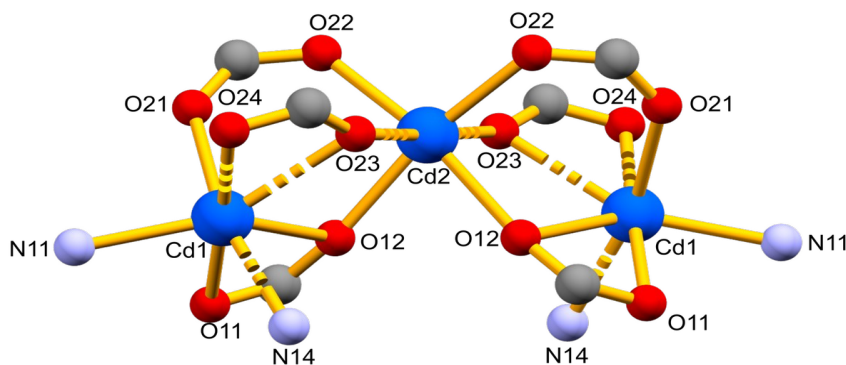


Рисунок 69. Структура трехъядерного фрагмента $\{Cd_3(COO)_6L^N_4\}$ в структуре **12**, **13**.

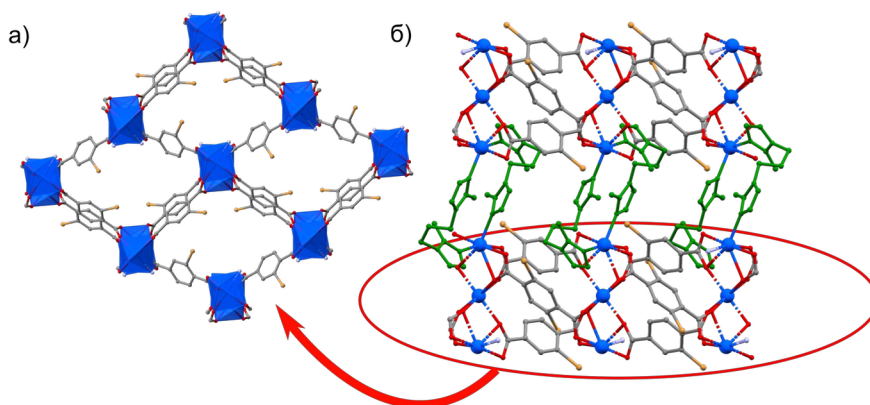


Рисунок 70. а) плоскость, образованная жесткими карбоксилатными лигандами и строительным блоком Cd_3 (синий), б) трехмерная структура каркаса $[Cd_3(bdc-Br)_3(bmir)_2]$, объединенные плоскости (а) с помощью гибкого лиганда $bmir$ (зеленый).

Соединение **13** изоструктурно соединению **12**. Отличия заключаются в том, что вместо бромтерефталата в структуре **13** присутствует нитротерефталат. При этом нитрогруппа разупорядочена только у одного из двух лигандов $bdc-NO_2^{2-}$, расположенного в частной позиции на центре инверсии. Также в структуре **13** не наблюдается разупорядочения нейтрального лиганда $bmir$. Расстояния $Cd2-O$ находятся в диапазоне 2.177(3)–2.347(3) Å. Расстояния $Cd1-O$ лежат в диапазоне 2.332(3)–2.675(3) Å, а расстояния $Cd1-N$ составляют 2.273(3) и 2.287(4) Å. Структура **13**, так же как и **12**, является плотной, и

объем свободного пространства, рассчитанный по программе Mercury, составляет только 4%.

Таблица с кристаллографическими данными находится в приложении (табл. П5).

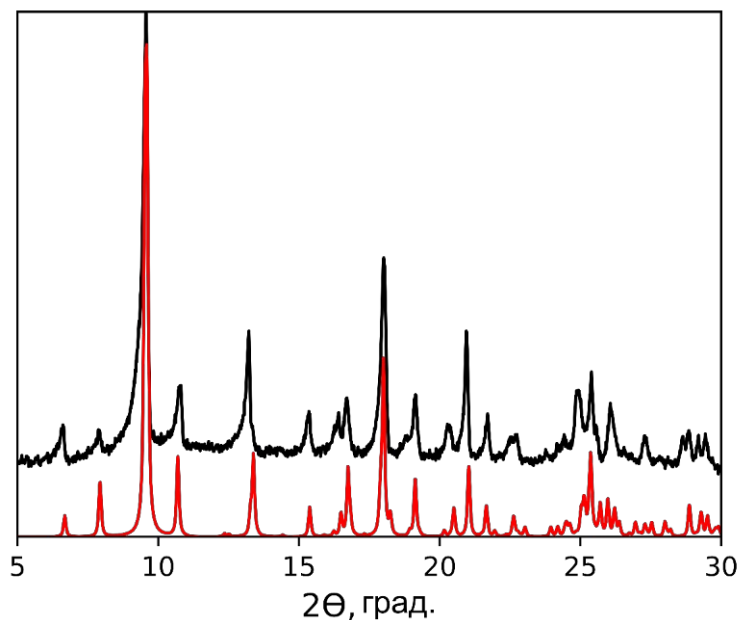


Рисунок 71. Рентгенограмма $[Cd_3(bdc-Br)_3(btir)_2]$ (**12**) полученная (черный), рассчитанная из монокристалльного эксперимента (красный).

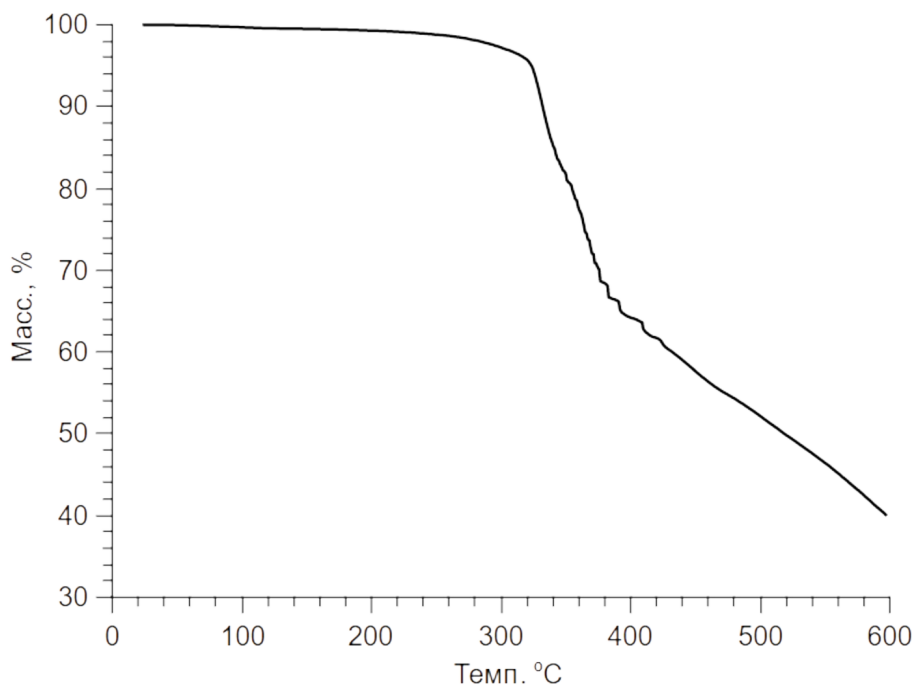


Рисунок 72. ТГ-кривая соединения **12**.

Полученные соединения были охарактеризованы методами РФА (рис. 71), ИК-спектроскопии, ТГ-анализа, СНН-анализа. Было показано, что фаза, полученных

соединений соответствует данным, полученным методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Данные термического анализа показали, что соединения стабильны до температур вплоть до 300 °С (рис. 72).

В литературе описан другой МОКП [88], близкий по структуре — $[\text{Cd}_3(\text{bdc})_3(\text{bmip})_2]$ (Соединение **В**), полученный при использовании незамещенной терефталевой кислоты. Соединения **12**, **13** и **В** являются изоретикулярными, кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$ и построены из схожих трехъядерных неорганических строительных блоков. Эти соединения имеют одинаковую топологию каркасов $4^{24}\cdot6^4$. Однако, заметно различаются объемы элементарных ячеек: $5367(3) \text{ \AA}^3$ для **12**, $5479.87(12) \text{ \AA}^3$ для **13** и $6220.0(9) \text{ \AA}^3$ для **В**. Такие структурные изменения влияют на сорбционные свойства: каркас **В** является перманентно пористым с доступным объемом 32.4 %. Хотя зачастую функционализация является благоприятным фактором для улучшения сорбционных характеристик, в ряде случаев может наблюдаться и негативные эффекты. Во-первых, происходит увеличение массы лиганда, а вместе с ним и увеличение массы каркаса, таким образом при равных размерах полостей будет наблюдаться уменьшение сорбции на грамм адсорбента, более того, компактная конформация гибкого лиганда ведет к уменьшению размера элементарной ячейки, что также ведет к увеличению плотности соединения. Во-вторых, функционализация ведет к увеличению стерических затруднений в структуре МОКП — атомы брома в бромтерефталевой кислоте перекрывают поры, делая их недоступными для молекул адсорбата.

Для соединения **12** были исследованы фотофизические свойства. В спектре возбуждения наблюдаются две широкие полосы (рис. 73). Наблюдаемые максимумы относятся к поглощению бромтерефталата (325 нм) и 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (375 нм). При обеих длинах волн образец демонстрирует синее излучение с широкой полосой эмиссии с максимумом 440 нм при длине волны возбуждения 325 нм и с максимумом 450 нм при длине волны возбуждения 375 нм. Комплексы $\text{Cd}(\text{II})$ с электронной конфигурацией d^{10} не являются редокс-активными, для них не реализуется механизм переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) или от лиганда к металлу (LMCT). Таким образом реализуется лиганд-центрированная люминесценция наблюдаемая эмиссия может быть отнесена к внутрелигандным переходам $\pi^* \rightarrow \pi$ и/или $\pi^* \rightarrow n$ в органических лигандах [121]. Квантовый выход для **12** составил 19% при $\lambda_{\text{em}} = 375 \text{ нм}$. Довольно высокое значение квантового выхода может быть результатом более высокой механической стабильности (жесткости) непористого каркаса **12**. Действительно, плотная жесткая структура препятствует возможным колебаниям органических линкеров и каркаса в целом, тем самым уменьшая вероятность релаксации

фотовозбужденного электронного состояния через последовательные колебательные состояния.

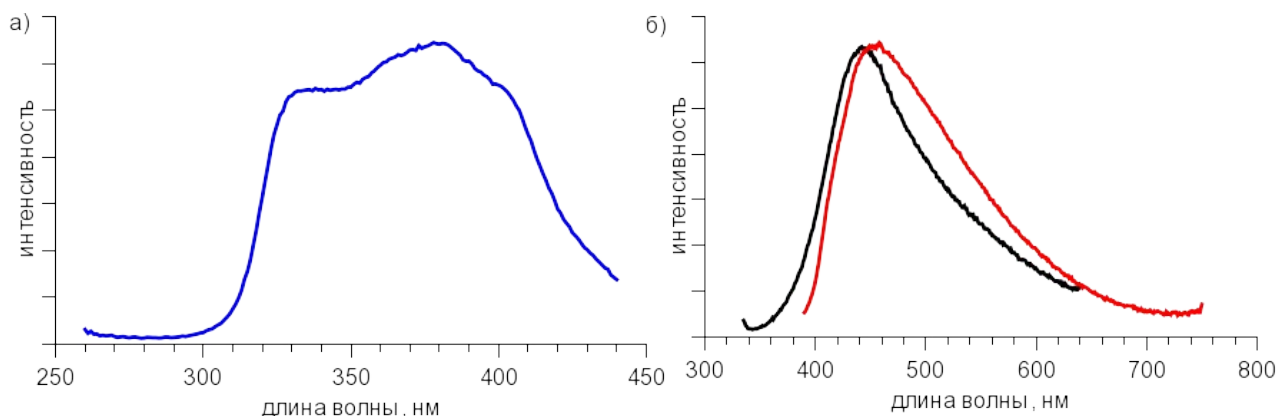


Рисунок 73. Спектры твердотельного возбуждения (слева) при 450 нм; Спектры твердотельного излучения $\lambda_{ex} = 325$ нм (черный) и $\lambda_{ex} = 375$ нм (красный) (справа).

3.3.2 Координационные полимеры на основе полиядерных вторичных строительных блоков меди

В представленных выше системах наблюдалось образование моноядерных строительных блоков, не обладающих достаточной конформационной жесткостью, что не позволило получить высокопористые соединения. Из литературы известно, что для МОКП на основе Cu(II) всегда происходит образование полиядерных медных кластеров, обладающих заметно более высокой конформационной жесткостью. Подавляющее большинство медных МОКП образованы строительными блоками типа «китайский фонарик». Такие строительные блоки, из-за их большей жесткости должны предавать каркасам на основе меди стабильность, а также препятствовать взаимопрорастанию. В системе медь, замещенный терефталат и *bmip* были получены два изоретикулярных и перманентно пористых МОКП: **14** и **15**.

Соединения **14** ($[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-Br})_5(\text{bmip})_2] \cdot 5\text{DMF}$) и **15** ($[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc-NO}_2)_5(\text{bmip})_2] \cdot 5\text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) изоструктурны. Независимая часть обеих структур содержит три катиона Cu(II). Катионы Cu2 и Cu3 находятся в квадратно-пирамидальном координационном окружении. В основании координационного полиэдра Cu2 располагаются два атома кислорода мостиковых OH-групп (в транс-положении друг к другу), один атом кислорода COO-группы 2-бромтерефталата и один атом азота лиганда *bmip*. В вершине пирамиды располагается атом кислорода карбоксилатной группы. В основании координационного полиэдра Cu3 располагаются два атома кислорода COO-групп 2-бромтерефталата (в транс-положении друг к другу), один аква-лиганд и одна OH-группа. В вершине пирамиды также располагается карбоксилатный атом кислорода. Катионы Cu2 и Cu3 связываются между

собой посредством двух μ_3 -мостиковых ОН-групп и четырех мостиковых СОО-групп с образованием четырехъядерного координационного фрагмента $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{N}})_2(\text{RCOO-}\kappa^1)_2\}$ (Ф1). Cu1 находится в квадратно-пирамидальном координационном окружении, образованном четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп 2-бромтерефталатов (основание пирамиды) и атомом азота лиганда bmir (вершина пирамиды). Два катиона Cu1 связываются друг с другом посредством мостиковых СОО-групп с образованием биядерного координационного фрагмента $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-RCOO})_4(\text{L}^{\text{N}})_2\}$ (Ф2) по типу «китайского фонарика». Расстояния Cu–O лежат в диапазоне 1.949(3)–2.241(4) Å для **14** и в диапазоне 1.945(3)–2.240(3) Å для **15**, а длины связей Cu–N составляют 1.975(5) и 2.090(6) Å для **14** и 1.962(3)–2.130(3) Å для **15**.

В структурах **14** и **15** каждый фрагмент Ф1 соединяется через терефталатные лиганды с тремя такими же Ф1 и одним Ф2, еще 2 связи с двумя Ф2 осуществляются посредством N-донорных лигандов bmir. (рис. 74). Каждый фрагмент Ф2 соединяется через два терефталатных лиганда, находящихся в *транс*-положении, с двумя такими же Ф2, и еще через два терефталатных лиганда с двумя Ф1. Дополнительно Ф2 соединяется с двумя Ф1 через два N-донорных лиганда bmir (рис. 74). Таким образом получается металл–органический каркас с топологией *tcj-4,8-Pnna*, содержащий одномерные каналы (рис. 75), в которых располагаются гостевые молекулы растворителя. Дополнительные кристаллографические данные можно найти в приложении (табл. П6).

Полученные соединения были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, ТГ-анализа, СНН-анализа. Было показано, что фаза, полученных соединений соответствует данным, полученным методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа (рис. 76). Данные термического анализа (рис. 77) хорошо согласуются с данными элементного анализа. Так, при повышении температуры вплоть до 200 °С — соединения теряют 9.8 % и 5.0% для соединений **14** и **15** соответственно. Эти значения соответствуют потере 2 молекул ДМФА и 4,2 молекул воды для соединения **14**, и 4 молекул воды для соединения **15**. Примечательно то, что часть молекул воды, удаляющихся при этой температуре соответствует координированным молекулам воды во фрагменте $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_2\text{-RCOO-}\kappa^1, \kappa^1)_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L}^{\text{N}})_2(\text{RCOO-}\kappa^1)_2\}$. Удаление координированных молекул воды ведет к частичной аморфизации образца (рис. 78) и снижению адсорбционных характеристик, поэтому для сохранения структуры в качестве температуры активации выбиралась температура 80 °С, соответствующая началу первой ступени удаления растворителя на термограммах. Полученные соединения остаются стабильными в воде в течение нескольких дней (рис. 79).

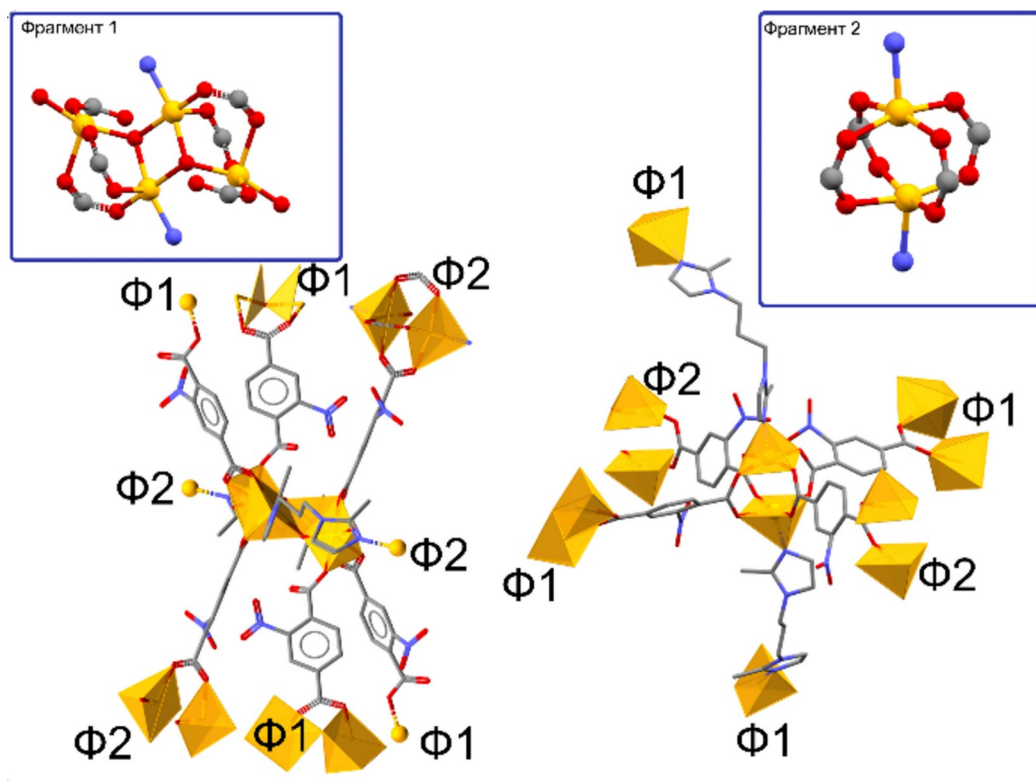


Рисунок 74. Фрагмент 1 ($\Phi 1$): Строительный блок $\{Cu_4(\mu_3-OH)_2(\mu_2-RCOO-\kappa^1, \kappa^1)_4(H_2O)_2(L^N)_2(RCOO-\kappa^1)_2\}$, Фрагмент 2 ($\Phi 2$): Строительный блок $\{Cu_2(\mu-RCOO)_4(L^N)_2\}$, И связность фрагментов между собой в структуре (основной рисунок) в соединениях **14**, **15**.

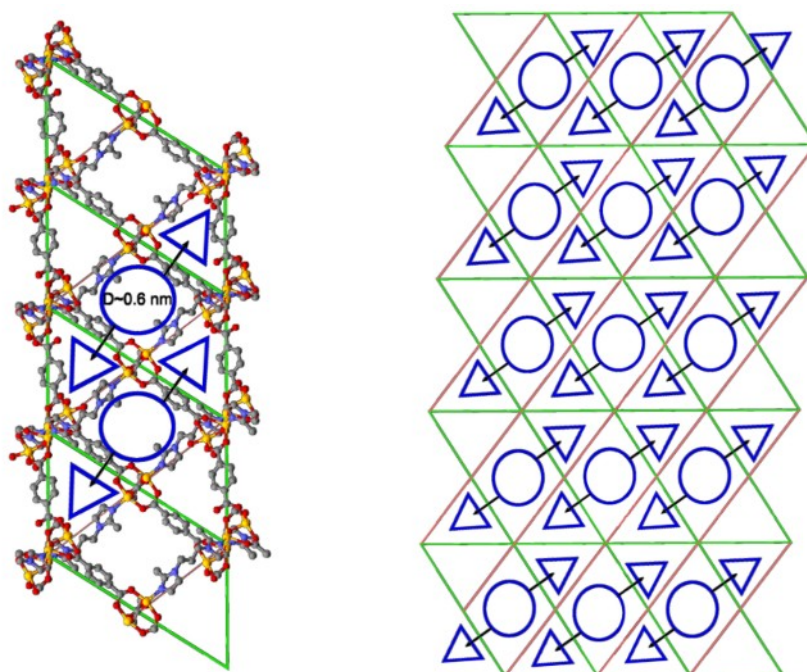


Рисунок 75. Вид на соединение **15** в плоскости ac (слева). Синим кругом обозначены 1-мерные каналы в соединении **15**, синими треугольниками — «карманы», отходящие вглубь от основного канала. Топология **tcj-4,8-Pnna** соединения **15** (справа) (зеленым обозначены карбоксилатные лиганды, красным — $btir$)

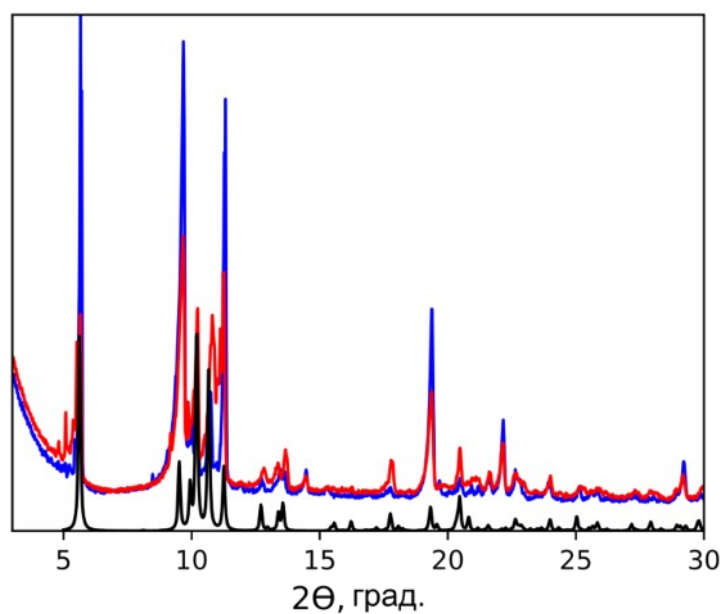


Рисунок 76. Рентгенограммы соединений **14** (синий) **15** (красный) теоретическая (черный).

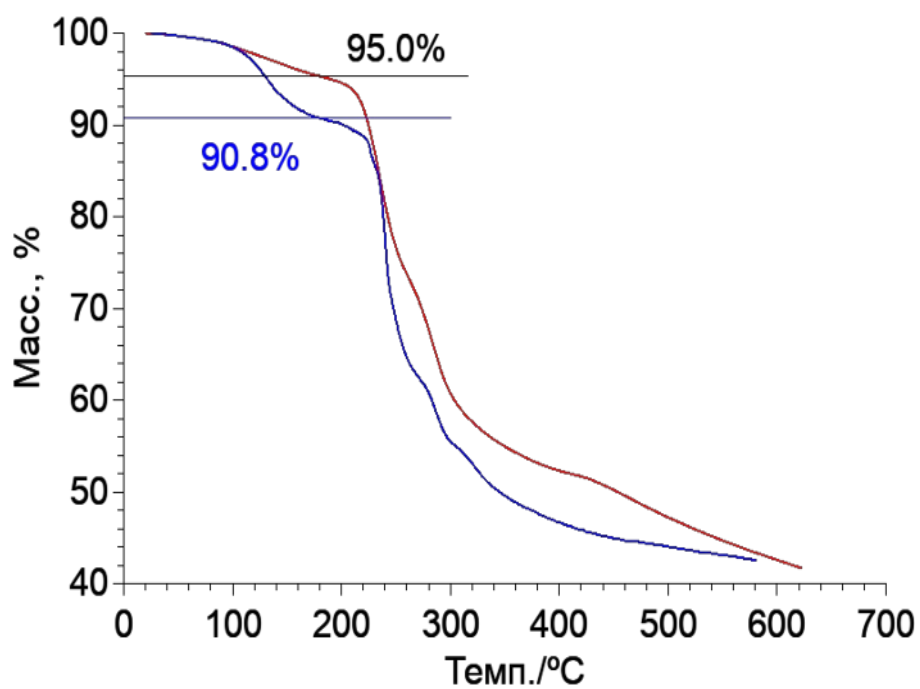


Рисунок 77. Термограмма соединений **14** (синий), **15** (красный).

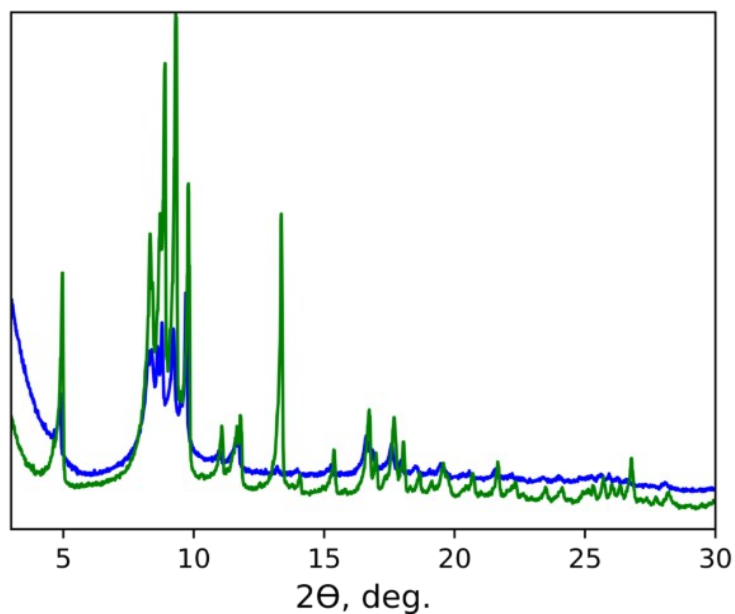


Рисунок 78. Рентгенограмма соединения **15** до (зеленый) и после (синий) активации при 100 °С.

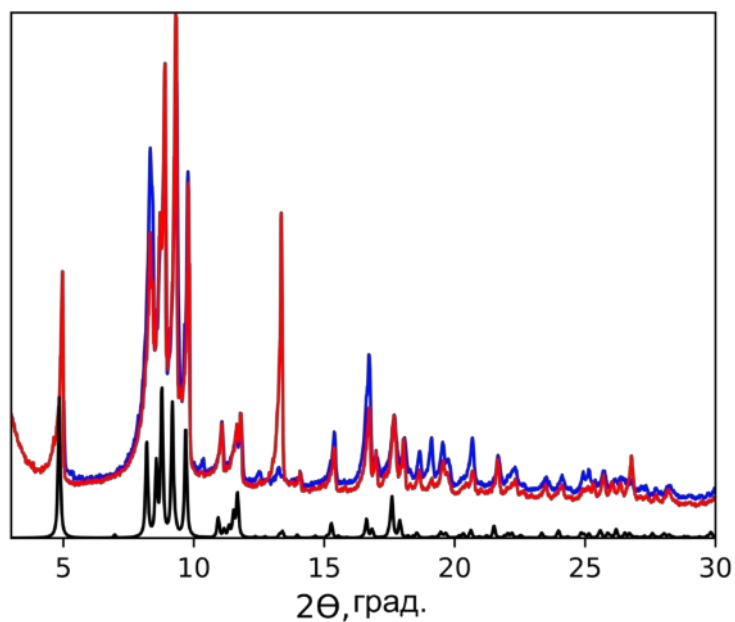


Рисунок 79. Рентгенограмма соединений **14** (синий) и **15** (красный) после выдерживания в воде. **Теоретическая** дифрактограмма на рисунке обозначена черным.

Активированные при 80 °С **14** и **15** использовали для исследования структурных характеристик методом низкотемпературной адсорбции. Изотермы адсорбции углекислого газа для этих соединений относятся к I типу, характерному для микропористых соединений. Полученные изотермы (рис. 80) использовались для расчета площади поверхности. Площадь

поверхности БЭТ, рассчитанная по изотерме адсорбции CO_2 , составила 425 и 500 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно, что хорошо согласуется с расчетами в программе Zeo++ [126], [127].

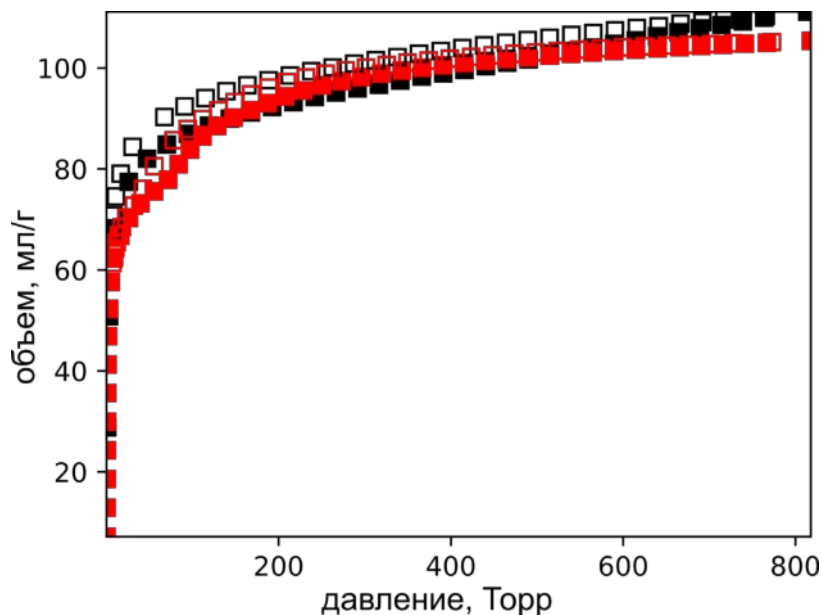


Рисунок 80. Изотермы низкотемпературной адсорбции углекислого газа **14** (черный), **15** (красный).

Наличие основных центров (неподеленных электронных пар) в структуре полученных МОКП наряду с наличием π -систем — ведет к потенциальной возможности использования материалов для сорбции и разделения ненасыщенных углеводородов, и углекислого газа. Для исследования селективного разделения были получены изотермы адсорбции углеводородных газов (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_4) и диоксида углерода при температурах 273 К и 298 К. Данные по количеству сорбируемого газа приведены в таблице 6, а изотермы адсорбции на рисунке 81. В экспериментальном диапазоне давлений не наблюдается насыщение газом (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2) исследуемых каркасов. Видно, что количество сорбируемых газов выше для соединения **14**. Поскольку площадь поверхности для него выше, а функциональные центры близки по своей природе, такое поведение изотерм ожидаемо. Для определения потенциальных пар для селективного разделения газов по полученным изотермам были рассчитаны теплоты адсорбции методом вириального уравнения. Полученные данные представлены в табл. 6 и на рис. 82. Так для ненасыщенных углеводородов C_2H_2 и C_2H_4 наблюдаются высокие теплоты адсорбции (39 и 45 кДж/моль для соединения **15**). Что говорит о специфичных взаимодействиях данных газов с каркасом.

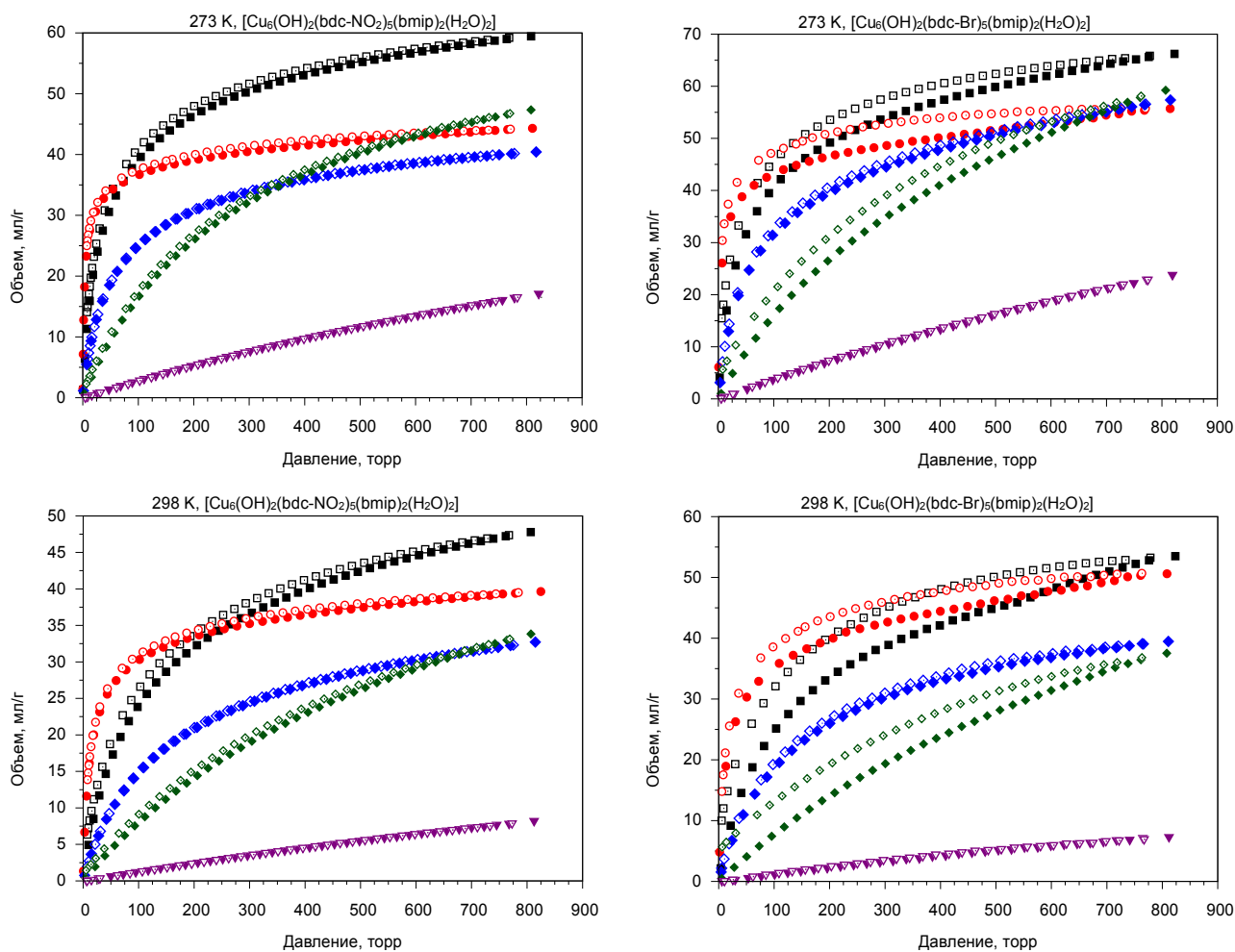


Рисунок 81. Изотермы адсорбции при 273 К (сверху) и 298 К снизу; ацетилен (черный), этилен (красный), этан (синий), углекислый газ (зеленый), метан (фиолетовый).

Таблица 6. Сорбция газов на полученных соединениях $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-NO_2)_5(bmp)_2]$ и $[Cu_6(OH)_2(H_2O)_2(bdc-Br)_5(bmp)_2]$.

	15			14		
	273 К, мл(н.у)/г	298 К, мл(н.у)/г	Q_{st} , кДж/моль	273 К, мл(н.у)/г	298 К, мл(н.у)/г	Q_{st} , кДж/моль
C ₂ H ₂	59	48	38	66	54	42
C ₂ H ₄	44	40	44.5	56	51	45
C ₂ H ₆	41	33	34	57	40	40
CO ₂	47	34	24	59	37	22
CH ₄	15	8	25	23	7	35

Анализ кристаллической структуры показывает, что каркас не содержит координационно ненасыщенных металлических сайтов. Тем не менее, неподеленная электронная пара присутствует на нитро- и бром- группе в терефталат-анионе, что должно благотворно влиять на сорбцию таких газов, как C₂H₂, C₂H₄, CO₂, благодаря кислотно-основному взаимодействию между адсорбатом и адсорбентом [62]. Ещё одним возможным

сайтом для сорбции газов может являться π -система гибкого лиганда btpir и терефталатных лигандов[59], [63]. Которая должна благотворно сказываться на сорбции таких газов как (C_2H_2 , C_2H_4).

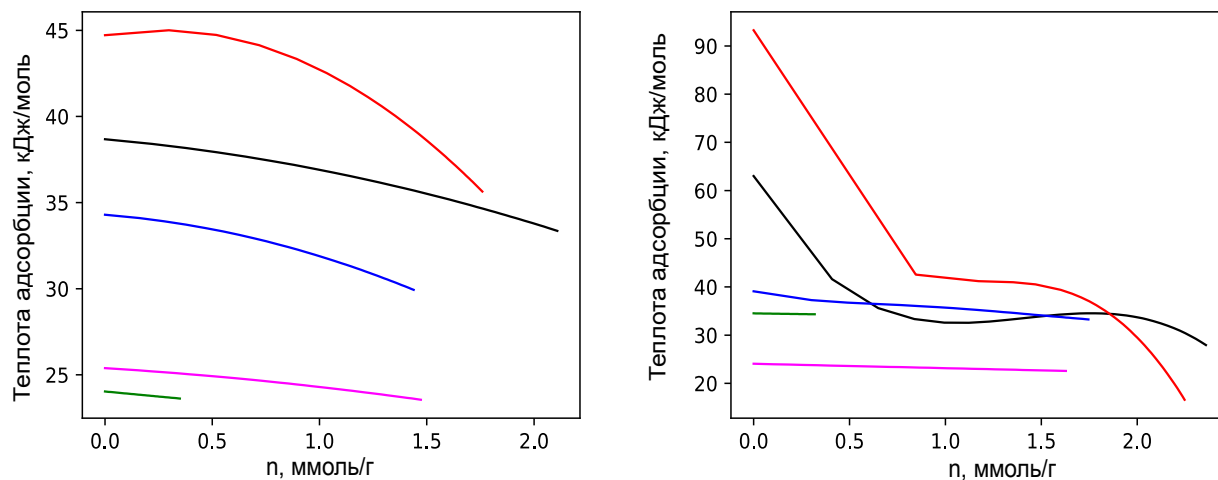


Рисунок 82. Теплоты адсорбции МОКП 15 (слева), 14 (справа): ацетилен (черный), этилен (красный), этан (синий), углекислый газ (розовый), метан (зеленый).

Для обоснования высокой теплоты адсорбции углеводородов C_2H_2 и C_2H_4 проводились квантово-химические расчёты взаимодействий C_2H_2 и C_2H_4 с поверхностью пористого каркаса 15. Используя вычислительный подход, основанный на расширенных методах квантовой химии с сильной связью (хТВ), уровень теории GFN1-хТВ//GFN-FF; [111], [109], [110], [128], было обнаружено, что обе молекулы C_2H_2 и C_2H_4 предпочтительно локализованы внутри «кармана», образованного двумя bdc-NO_2^{2-} и одним btpir лигандами (рис. 83). В частности, при физической адсорбции в пористом каркасе оба исследуемых углеводорода устанавливают короткие контакты с бензольными кольцами лиганда bdc-NO_2^{2-} , водородами лиганда btpir и электроотрицательным атомом кислорода NO_2 -группы, что приводит к образованию водородной связи (рис. 83). В отличие от C_2H_2 близкое расположение карбоксилатной группы позволяет C_2H_4 образовывать вторую водородную связь с коротким расстоянием $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ($r = 2.53 \text{ \AA}$), что вносит значительный вклад в его энергию адсорбции. Действительно, теплота адсорбции C_2H_4 на 7.8 кДж/моль больше, чем C_2H_2 , в наиболее энергетически предпочтительном сайте адсорбции за счет большего числа коротких межатомных контактов «гость-хозяин» (среднее значение $r(\text{X}_{\text{гость}} \cdots \text{Y}_{\text{хозяин}}) = 2.67 \text{ \AA}$ для C_2H_4 против 2.81 \AA для C_2H_2 рис. 83).

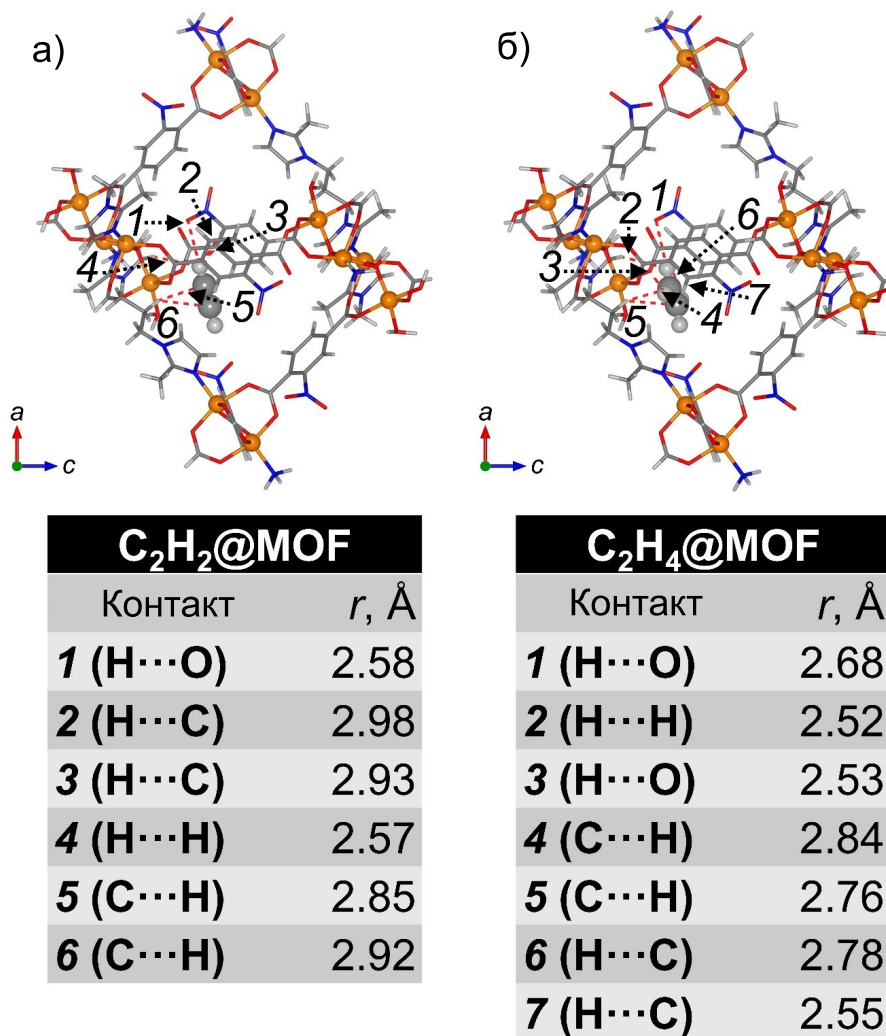


Рисунок 83. Расчетные межатомные расстояния (*r*, Å) кратчайших контактов $X_{\text{гость}} \cdots Y_{\text{хозяин}}$ (красные пунктирные линии) для молекул C_2H_2 (а) и C_2H_4 (б), адсорбированных на наиболее энергетически предпочтительных центрах адсорбции внутри соединения **15**. Цветовой код: Си (оранжевый), О (красный), N (синий), С (серый), Н (светло-серый).

Кроме того, аналогичные результаты по адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 на соединении **15** были получены при моделировании GCMC с использованием экспериментальной температуры (298 К) и реалистичной структурой хозяина. Рассматриваемые гостевые молекулы занимают одни и те же позиции. Заполнение каркаса начинается с вышеупомянутых карманов, что согласуется с предыдущими расчетами, затем следует заселение более слабых адсорбционных мест вблизи NO_2 -групп внутри пор разного типа. Рассчитано, что энергия взаимодействия одиночной молекулы C_2H_4 с пористым каркасом на 6.0 кДж/моль больше, чем C_2H_2 , что хорошо согласуется с соответствующим экспериментальным значением ($\Delta Q_{\text{ст}}(298 \text{ К}) = 6.5 \text{ кДж/моль}$). Кроме того, предпочтительная физическая сорбция C_2H_4 по сравнению с C_2H_2 в **15** не зависит от газовой нагрузки. Таким образом, способность C_2H_4

образовывать больше нековалентных контактов с поверхностью хозяина по сравнению с C_2H_2 приводит к более высокому сродству к МОКП **15** для C_2H_4 с точки зрения термодинамики, что объясняет более высокую теплоту адсорбции.

Разница в теплоте адсорбции и значительная разница в емкостях адсорбции позволяет рассматривать данные соединения как потенциальные материалы для селективной адсорбции и разделения газовых смесей. Были рассчитаны селективности для смесей газов C_2 -углеводороды/метан [129]. Разделение таких смесей имеет огромный интерес, поскольку чистый метан используется в качестве топлива [130] (имеет высокую удельную энергию горения 55.7 кДж/г), а более тяжёлые углеводороды являются важными стартовыми соединениями для различных цепочек производства ценных органических продуктов [131]. Используемые в настоящее время технологии разделения C_2 -углеводородов и метана, основанные на физических принципах (фракционная перегонка сжиженного природного газа) являются низкоэффективными, технологически сложными и экономически затратными. Применение адсорбционных технологий может позволить уменьшить операционные затраты на сам процесс, а также существенно упростить оборудование и его обслуживание. Необходимость отделения углекислого газа от углеводородов обусловлена медленной коррозией труб при транспортировке газа, содержащего примеси CO_2 [3], [112], что является значимой потенциальной угрозой безопасности транспорта газа.

Селективность адсорбции бинарных газовых смесей C_2 -углеводородов (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) относительно CH_4 (50:50) при 273 К и давлении 1 бар рассчитывалась с использованием теории идеальных адсорбированных растворов (IAST [132]) и программного пакета `ruiaist` [116]. Для расчётов IAST применялось численное интегрирование изотерм адсорбции и расчёт давления распространения газа на поверхности адсорбента (spreading pressure). Таким образом, в исследованных парах коэффициент селективности составил $2.4 \cdot 10^2$, $1.9 \cdot 10^3$, $5.7 \cdot 10^1$ соответственно для соединения **14**, и $2.6 \cdot 10^3$, $3.0 \cdot 10^4$, $9.7 \cdot 10^1$ соответственно для соединения **15** в тех же условиях.

Несмотря на среднюю емкость по C_2 -углеводородам в сравнении с литературными данными, соединения **14** и **15** показывают высокую селективность адсорбции этих газов. Для сравнения коэффициент селективности адсорбции C_2H_2/CH_4 NOTT-300 $\sim 10^3$, а Fe-MOF-74 $\sim 2 \cdot 10^2$, что сопоставимо с коэффициентами селективности соединений **15** и **14** соответственно [130].

Полные данные для коэффициентов селективности представлены в таблице 7. Исходя из полученных данных соединение **15** было выбрано для проведения экспериментов по

разделению газов в потоке. Согласно литературным данным, для эффективного разделения достаточно коэффициента селективности больше 8 [133]. Таким образом, можно ожидать хорошую селективность отделения C_2 -углеводородов (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) от CH_4 в потоке.

Кривые проскока были получены для оценки эффективности разделения смесей C_2 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) относительно CH_4 в соотношении 1/1 при общей скорости потока газа 10 мл/мин. Как показано на рис. 85, при пропускании газовых смесей CH_4/C_2H_6 , CH_4/C_2H_4 и CH_4/C_2H_2 сначала через адсорбционный слой элюируется газообразный CH_4 , в то время как C_2 углеводороды не появлялись до 54 мин, 54 мин и 48 мин соответственно. По кривым проскока производительность отделения CH_4 , чистотой не ниже 99.9%, из газовых смесей 1:1 CH_4/C_2H_6 , CH_4/C_2H_4 и CH_4/C_2H_2 составляла 17, 21 и 22 ммоль/г соответственно (табл. 8). Что превышает наивысшие литературные значения [134], [130] При этом на тройной смеси (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4), в соотношении 1:1:1 производительность получения чистого метана составляет 13 ммоль/г, что показывает потенциальную возможность очистки метана от всех C_2 -углеводородов в один шаг.

Таким образом, была показана потенциальная возможность применения соединения **15** в качестве высокоэффективной мембраны для отделения C_2 -углеводородов от метана, что является важной промышленной задачей [135], [136].

Таблица 7. Коэффициенты селективности для соединений **14** и **15** при температурах 273 К и 298 К.

Газовая смесь (1/1)	14		15	
	273 К	298 К	273 К	298 К
C_2H_4/C_2H_2	2	2.6	1.8	2.3
C_2H_4/C_2H_6	4.3	6.3	11.1	9.8
C_2H_4/CO_2	10.3	18	15.4	17.5
C_2H_4/CH_4	$1.9 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^6$
C_2H_2/C_2H_6	2	2	4.3	3
C_2H_2/CO_2	4.6	4.8	6.7	5.3
C_2H_2/CH_4	$2.4 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$
C_2H_6/CO_2	2.5	2.6	1.9	1.9
C_2H_6/CH_4	$5.7 \cdot 10^1$	$2.1 \cdot 10^3$	$9.7 \cdot 10^1$	$2.5 \cdot 10^2$
CO_2/CH_4	7.4	$3.0 \cdot 10^1$	$4.5 \cdot 10^1$	$2.3 \cdot 10^1$

Таблица 8. Производительность динамического разделения газов на соединении **15**.

Производительность	$CH_4-C_2H_6$ (50/50)	$CH_4-C_2H_4$ (50/50)	$CH_4-C_2H_2$ (50/50)	$C_2H_4/C_2H_2/CH_4$ (1/1/1)
q (ммоль/г)	17	21	22	13

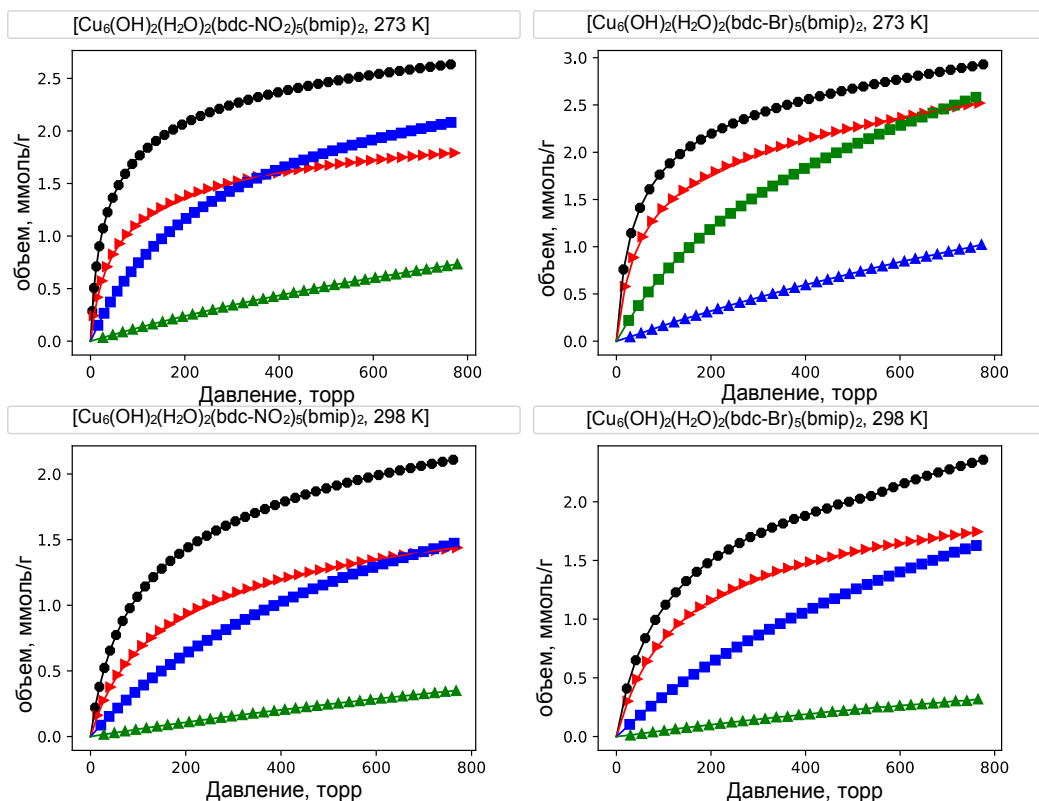


Рисунок 84. Изохоры соединений 14 и 15 интерполированные *ruia*ст 273 К (сверху) и 298 К снизу; ацетилен (черный), этилен (красный), этан (синий), метан (зеленый).

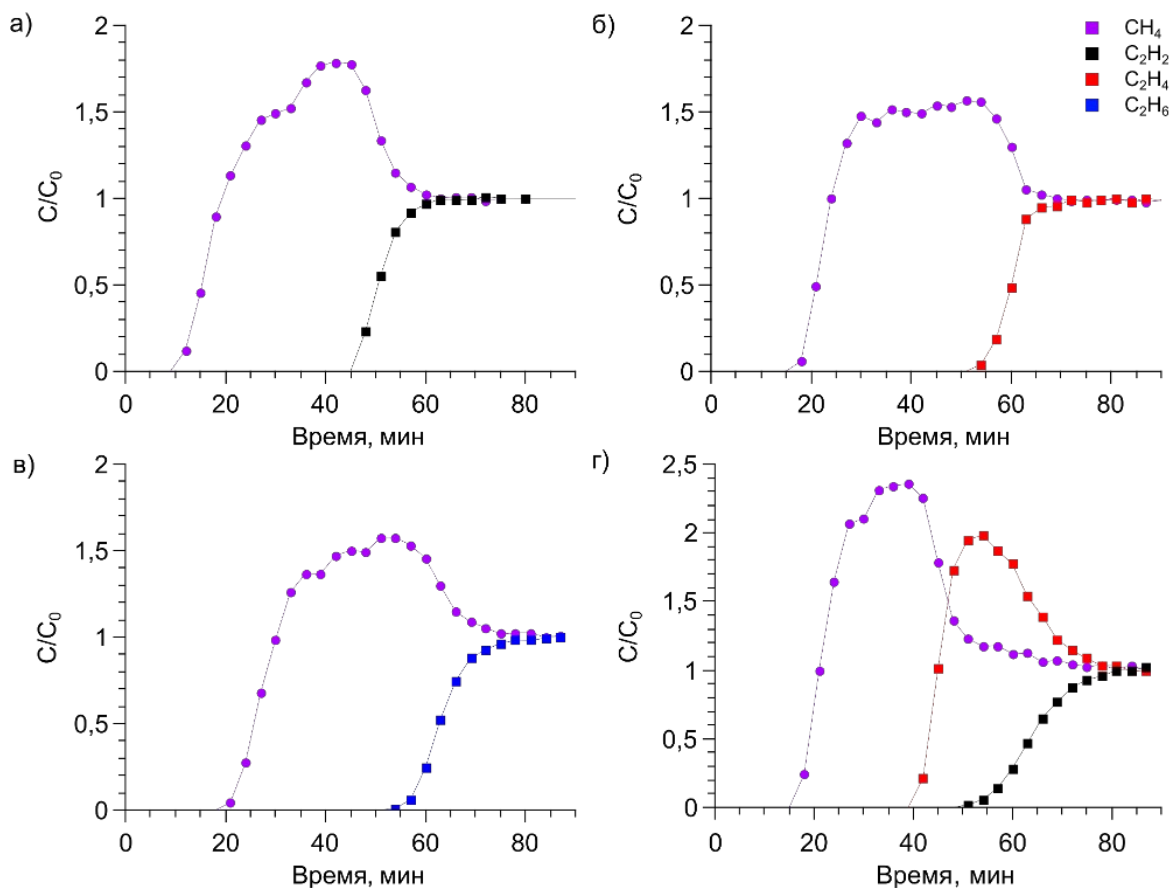


Рисунок 85. Кривые проскока на соединении 15.

Заключение

На начало настоящей работы было известно около 20 соединений на основе 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана (bmip). В результате проведённого исследования количество соединений с определённой кристаллической структурой удвоилось. Гибкий N-донорный лиганд 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропан представляет из себя высокоподвижный линкер, способный принимать различные конформации. В результате проведённого исследования показано, что конформационная лабильность лиганда позволяет получать как гибкие МОКП, обладающие эффектом открытия окон, так и перманентнопористые МОКП с высокой удельной площадью поверхности. Конформационная лабильность лиганда является важнейшим фактором, обеспечивающим гибкость образованных им металл–органических каркасов. Однако также важное значение имеет координационное окружение неорганических строительных блоков, моно- или бидентатный способ координации карбоксилатных лигандов, возможность изменения валентных углов. Эти факторы обуславливают как сложности синтеза новых МОКП связанные с получением качественных монокристаллов, так и потенциально огромное структурное многообразие МОКП на основе гибких лигандов. Модифицированный карбоксилатный лиганд, имеющий в своем строении функциональную группу позволяет изменять свойства каркаса. В рамках данной работы было показано, что увеличение нуклеарности вторичных строительных блоков приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП. Полученные МОКП демонстрируют селективную адсорбцию и разделение газов и паров, благодаря особому строению каркасов и наличию функциональных групп внутри него.

Перспективой развития темы, помимо возможности получения новых МОКП, является изучение влияния заместителей в гибком N-донорном и жёстких карбоксилатных лигандах на строение получаемых каркасов: изменение степени взаимопрорастания, размерности координационного полимера, а также влияние на их структурные и функциональные свойства: каталитические, люминесцентные, адсорбционные, в том числе и возможность проявления эффекта открытия окон. Получение и исследование свойств соединений, демонстрирующих селективную адсорбцию и разделение промышленно важных смесей, является актуальной задачей, направленной на повышение энергоэффективности промышленных процессов разделения, снижение энергетических и финансовых затрат на эти процессы, их технологическое упрощение. Разделение смесей некоторых соединений (например, пропан и пропилен) с очень близкими геометрическими и термодинамическими

характеристиками является исключительно трудной задачей, которая может быть решена, например, за счёт разницы давлений открытия окон дышащими МОКП.

Возможности изменения структуры при внешних воздействиях (адсорбции газов, паров, замена растворителя, облучение светом и т. п.) могут быть использованы для создания сенсоров различного типа или метаматериалов.

Результаты и выводы

1. Получено 20 новых МОКП на основе двух типов лигандов: структурно гибкого 1,3-бис(2-метилимидазолил)пропана и жёстких дикарбоксилатов — анионов изофталевой, 2-нитротерефталевой и 2-бромтерефталевой кислот. Строение 13 МОКП установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Неорганическими строительными блоками выступают моно- и полиядерные металлоцентры. На тип образующегося строительного блока оказывает влияние как природа используемого катиона, так и состав растворителя. Показано, что увеличение нуклеарности неорганического строительного блока в целом приводит к большей структурной жёсткости и перманентно пористым МОКП с высокой площадью удельной поверхности.
2. Установлено, что МОКП Zn(II) и Cd(II) на основе моноядерных вторичных строительных блоков и лиганда *bmip* являются лабильными и легко претерпевают структурные перестройки при замене или удалении гостевых молекул, при этом некоторые из трансформаций протекают с сохранением монокристаллов, несмотря на изменение степени взаимопрорастания каркасов. Установлены структуры и модели структур некоторых супрамолекулярных изомеров, образующихся при замене растворителя. Показано, что высокая структурная лабильность для соединений $[Cd(bdc-X)(bmip)]$ ($X = NO_2, Br$) приводит к проявлению эффекта открытия окон при адсорбции этилена, а также к высокой селективности адсорбции бензола по отношению к циклогексану.
3. Исследованы фотофизические свойства синтезированных координационных полимеров Zn(II) и Cd(II) и выявлены следующие закономерности:
 - показано, что МОКП на основе изофталевой и 2-бромтерефталевой кислоты обладают высокими квантовыми выходами люминесценции, достигающих 39.8% для $[Zn_4(iph)_4(bmip)_2]$.
 - показано, что положение максимумов полос в спектрах эмиссии МОКП на основе моноядерных строительных блоков и нитро- или бромтерефталевой кислот сильно зависит от длины волны возбуждения;
 - МОКП $[Zn_{0.6}Co_{0.4}(bdc-NO_2)(bmip)]$ при длине волны возбуждения фотолюминесценции 400 нм и $[Cd(bdc-NO_2)(bmip)] \cdot 0.1DMF \cdot H_2O$ при длине волны

возбуждения 360 нм являются белыми эмиттерами с цветовыми координатами (0.31; 0.34) и (0.30; 0.33) по CIE1931 соответственно.

4. На основе Cu(II) получены перманентно пористые МОКП $[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{bdc-X})_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bmir})_2] \cdot n\text{G}$ ($X = \text{Br}, \text{NO}_2$; $G = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}$), содержащих два типа неорганических строительных блоков: тетраядерный и биядерный. Для этих соединений исследованы газосорбционные и газоразделительные свойства по отношению к C_2 -углеводородам и метану. С помощью расчётов предсказана высокая селективность адсорбции для бинарных газовых смесей этан/метан, этилен/метан, ацетилен/метан. Экспериментально подтверждена высокая эффективность разделения в потоке бинарных газовых смесей, а также тройной газовой смеси этилен/ацетилен/метан.

Список литературы

1. Hailian Li, Charles E. Davis, Thomas L. Groy, Douglas G. Kelley, and O. M. Yaghi, Coordinatively Unsaturated Metal Centers in the Extended Porous Framework of $Zn_3(BDC)_3 \cdot 6CH_3OH$ (BDC) 1,4-Benzenedicarboxylate // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 7863, No. 3 - P. 2186–2187.
2. M. Fujita, S. Washizu, K. Ogura, and Y. J. Kwon, Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 116, No. 3 - P. 1151–1152. doi: 10.1021/ja00082a055.
3. A. Luna-Triguero, J. M. Vicent-Luna, R. M. Madero-Castro, P. Gómez-Álvarez, and S. Calero, Acetylene Storage and Separation Using Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2019. - V. 11, No. 34 - P. 31499–31507. doi: 10.1021/acsami.9b09010.
4. E. Brenna and F. Parmeggiani, Biotechnological production of flavors // *Ind. Biotechnol. Prod. Process.* - 2016. - P. 271–308. doi: 10.1002/9783527807833.
5. Y. He, W. Zhou, G. Qian, and B. Chen, Methane storage in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - V. 43, No. 16 - P. 5657–5678. doi: 10.1039/c4cs00032c.
6. D. Britt, D. Tranchemontagne, and O. M. Yaghi, Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* - 2008. - V. 105, No. 33 - P. 11623–11627. doi: 10.1073/pnas.0804900105.
7. M. Ding, R. W. Flaig, H. L. Jiang, and O. M. Yaghi, Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials // *Chem. Soc. Rev.* - 2019. - V. 48, No. 10 - P. 2783–2828. doi: 10.1039/c8cs00829a.
8. H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li, and H. C. Zhou, Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks // *Mater. Today* - 2018. - V. 21, No. 2 - P. 108–121. doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.006.
9. A. A. Sopianik, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, M. O. Barsukova, D. N. Dybtsev, and V. P. Fedin, Exceptionally effective benzene/cyclohexane separation using a nitro-decorated metal-organic framework // *Chem. Commun.* - 2020. - V. 56, No. 59 - P. 8241–8244. doi: 10.1039/d0cc03227a.
10. Soumya Mukherjee, Debobroto Sensharma, Omid T. Qazvini, Subhajt Dutta, Lauren K. Macreadie, Sujit K. Ghosh, Ravichandar Babarao, Advances in adsorptive separation of benzene and cyclohexane by metal-organic framework adsorbents // *Coord. Chem. Rev.* - 2021. - V. 437 P. 213852. doi: 10.1016/j.ccr.2021.213852.
11. M. Wagemann, N. Radzik, A. Krzyżak, and A. Adams, Screening metal–organic frameworks for separation of binary solvent mixtures by compact nmr relaxometry // *Molecules* - 2021. - V. 26, No. 12 - doi: 10.3390/molecules26123481.
12. Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* - 2015. - V. 87, No. 9–10 - P. 1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117.

13. Y. Liu, W. Xuan, and Y. Cui, Engineering homochiral metal-organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis and enantioselective separation // *Adv. Mater.* - 2010. - V. 22, No. 37 - P. 4112–4135. doi: 10.1002/adma.201000197.
14. Marta Viciano-Chumillas, Marta Mon, Jesus Ferrando-Soria, Avelino Corma, Antonio Leyva-Pérez, Donatella Armentano, and Emilio Pardo, Metal-Organic Frameworks as Chemical Nanoreactors: Synthesis and Stabilization of Catalytically Active Metal Species in Confined Spaces // *Acc. Chem. Res.* - 2020. - doi: 10.1021/acs.accounts.9b00609.
15. Stuart R. Batten, Neil R. Champness, Xiao-Ming Chen, Javier Garcia-Martinez, Susumu Kitagawa, Lars Öhrström, Michael O’Keeffe, Myunghyun Paik Suh, and Jan Reedijk, Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* - 2013. - V. 85, No. 8 - P. 1715–1724. doi: 10.1351/PAC-REC-12-11-20.
16. H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, and K. Kim, 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, No. 12 - P. 3521–3529. doi: 10.1002/chem.200401201.
17. S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. I. Noro, Functional porous coordination polymers // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2004. - V. 43, No. 18 - P. 2334–2375. doi: 10.1002/anie.200300610.
18. R. E. Morris and L. Brammer, Coordination change, lability and hemilability in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* - 2017. - V. 46, No. 17 - P. 5444–5462. doi: 10.1039/c7cs00187h.
19. Z. Liu, L. Zhang, and D. Sun, Stimuli-responsive structural changes in metal-organic frameworks // *Chem. Commun.* - 2020. - V. 56, No. 66 - P. 9416–9432. doi: 10.1039/d0cc03197f.
20. F. Millange, C. Serre, and G. Férey, Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr^{III} hybrid inorganic–organic microporous solids: Cr^{III}(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x // *Chem. Commun.* - 2002. - V. 8 P. 822–823. [Online]. Available: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2002/cc/b201381a>.
21. S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, and G. Férey, A new isorecticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology // *Chem. Commun.* - 2006. - No. 3 - P. 284–286. doi: 10.1039/b512169h.
22. H. J. Choi and M. Dinca, Broadly hysteretic H₂ adsorption in the microporous metal - organic framework Co (1,4-benzenedipyrazolate) // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - V. 130 P. 7848–7850..
23. D. N. Dybtsev, H. Chun, and K. Kim, Rigid and flexible: A highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2004. - V. 43, No. 38 - P. 5033–5036. doi: 10.1002/anie.200460712.
24. D. Bousquet, F. X. Coudert, A. G. J. Fossati, A. V. Neimark, A. H. Fuchs, and A. Boutin, Adsorption induced transitions in soft porous crystals: An osmotic potential approach to multistability and intermediate structures // *J. Chem. Phys.* - 2013. - V. 138, No. 17 - doi: 10.1063/1.4802888.
25. A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, Flexible metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - V. 43, No. 16 - P. 6062–6096. doi: 10.1039/c4cs00101j.

26. F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J. M. Grenèche, I. Margiolaki, and G. Férey, Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks // *Chem. Commun.* - 2008. - No. 39 - P. 4732–4734. doi: 10.1039/b809419e.
27. G. F. Franck Millange, Christian Serre, Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr^{III} hybrid inorganic–organic microporous solids: Cr^{III}(OH)·{O₂C–C₆H₄–CO₂}·{HO₂C–C₆H₄–CO₂H}_x // *R. Soc. Chem.* - 2000. - V. 601, No. 2 - P. 51–56.
28. John P. S. Mowat, Valerie R. Seymour, John M. Griffin, Stephen P. Thompson, Alexandra M. Z. Slawin, David, Fairen-Jimenez Tina Düren, Sharon E. Ashbrook and Paul A. Wright, A novel structural form of MIL-53 observed for the scandium analogue and its response to temperature variation and CO₂ adsorption // *Dalt. Trans.* - 2012. - V. 41, No. 14 - P. 3937–3941. doi: 10.1039/c1dt11729g.
29. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, and A. Vimont, XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga) // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* - 2009. - No. 12 - P. 2241–2249. doi: 10.1039/b817563b.
30. D. Riou and K. Barthelet, A Breathing Hybrid Organic ± Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic // 2002. - No. 2 - P. 281–284..
31. Pablo Serra-Crespo, Elena Gobechiya, Enrique V. Ramos-Fernandez, Jana Juan-Alcañiz, Alberto Martinez-Joaristi, Eli Stavitski, Christine E. A. Kirschhock, Johan A. Martens, Freek Kapteijn, and Jorge Gascon, Interplay of metal node and amine functionality in NH₂-MIL-53: Modulating breathing behavior through intra-framework interactions // *Langmuir* - 2012. - V. 28, No. 35 - P. 12916–12922. doi: 10.1021/la302824j.
32. Ryotaro Matsuda, Ryo Kitaura, Susumu Kitagawa, Yoshiki Kubota, Tatsuo C. Kobayashi, Satoshi Horike, and Masaki Takata., Guest shape-responsive fitting of porous coordination polymer with shrinkable framework // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 126, No. 43 - P. 14063–14070. doi: 10.1021/ja046925m.
33. Qiang Chen, Ze Chang, Wei-Chao Song, Han Song, Hai-Bin Song, Tong-Liang Hu, and Xian-He Bu, A controllable gate effect in cobalt(II) organic frameworks by reversible structure transformations // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2013. - V. 52, No. 44 - P. 11550–11553. doi: 10.1002/anie.201306304.
34. C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surblé, N. Audebrand, and G. Férey, Very large swelling in hybrid frameworks: A combined computational and powder diffraction study // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - V. 127, No. 46 - P. 16273–16278. doi: 10.1021/ja054900x.
35. R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, and S. Kitagawa, A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption: [Cu₂(pzdc)₂(dpyg)]_n (pzdc= Pyrazine-2,3-dicarboxylate; dpyg=1,2-Di(4-pyridyl)glycol) // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2002. - V. 41, No. 1 - P. 133–135. doi: 10.1002/1521-3773(200210)41:1<133::aid-anie133>3.0.co;2-r.
36. O. J. García-Ricard, J. C. Silva-Martínez, and A. J. Hernández-Maldonado, Systematic evaluation of textural properties, activation temperature and gas uptake of Cu₂(pzdc)₂L [L = dipyridyl-based ligands] porous coordination pillared-layer networks // *Dalt. Trans.* - 2012. - V. 41, No. 29 - P. 8922–8930. doi: 10.1039/c2dt30749a.
37. R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2003. - V. 42, No. 4 - P. 428–431. doi: 10.1002/anie.200390130.

38. T. K. Maji, R. Matsuda, and S. Kitagawa, A flexible interpenetrating coordination framework with a bimodal porous functionality // *Nat. Mater.* - 2007. - V. 6, No. 2 - P. 142–148. doi: 10.1038/nmat1827.
39. J. P. Zhang, Y. Y. Lin, W. X. Zhang, and X. M. Chen, Temperature- or guest-induced drastic single-crystal-to-single-crystal transformations of a nanoporous coordination polymer // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - V. 127, No. 41 - P. 14162–14163. doi: 10.1021/ja054913a.
40. Sang Beom Choi, Hiroyasu Furukawa, Hye Jin Nam, Duk-Young Jung, Young Ho Jhon, Allan Walton, David Book, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi, and Jaheon Kim, Reversible interpenetration in a metal-organic framework triggered by ligand removal and addition // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2012. - V. 51, No. 35 - P. 8791–8795. doi: 10.1002/anie.201202925.
41. E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov, and D. M. Proserpio, Underlying nets in three-periodic coordination polymers: Topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database // *CrystEngComm* - 2011. - V. 13, No. 12 - P. 3947–3958. doi: 10.1039/c0ce00636j.
42. K. M. Choi, H. J. Jeon, J. K. Kang, and O. M. Yaghi, Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133, No. 31 - P. 11920–11923. doi: 10.1021/ja204818q.
43. Yonghwi Kim, Tao Yang, Gyeongwon Yun, Mohammad Bagher Ghasemian, Jaehyoung Koo, Eunsung Lee, Sung June Cho, and Kimoon Kim, Hydrolytic Transformation of Microporous Metal-Organic Frameworks to Hierarchical Micro- and Mesoporous MOFs // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2015. - V. 54, No. 45 - P. 13273–13278. doi: 10.1002/anie.201506391.
44. J. Koo, I. C. Hwang, X. Yu, S. Saha, Y. Kim, and K. Kim, Hollowing out MOFs: Hierarchical micro- and mesoporous MOFs with tailorable porosity via selective acid etching // *Chem. Sci.* - 2017. - V. 8, No. 10 - P. 6799–6803. doi: 10.1039/c7sc02886e.
45. Kui Shen, Lei Zhang, Xiaodong Chen, Lingmei Liu, Daliang Zhang, Yu Han, Junying Chen, Jilan Long, Rafael Luque, Yingwei Li, Banglin Chen, Ordered macro-microporous metal-organic framework single crystals // *Science.* - 2018. - V. 359, No. 6372 - P. 206–210. doi: 10.1126/science.aao3403.
46. A. S. Nizovtsev, M. R. Ryzhikov, and S. G. Kozlova, Structural flexibility of DABCO. Ab initio and DFT benchmark study // *Chem. Phys. Lett.* - 2017. - V. 667 P. 87–90. doi: 10.1016/j.cplett.2016.11.042.
47. S. P. Gabuda, S. G. Kozlova, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, and V. P. Fedin, Quantum rotations and chiral polarization of qubit prototype molecules in a highly porous metal-organic framework: ¹H NMR T 1 study // *J. Phys. Chem. C* - 2011. - V. 115, No. 42 - P. 20460–20465. doi: 10.1021/jp206725k.
48. S. G. Kozlova, I. V. Mirzaeva, and M. R. Ryzhikov, DABCO molecule in the M₂(C₈H₄O₄)₂·C₆H₁₂N₂ (M=Co, Ni, Cu, Zn) metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* - 2018. - V. 376 P. 62–74. doi: 10.1016/j.ccr.2018.07.008.
49. S. Pakhira, Rotational dynamics of the organic bridging linkers in metal-organic frameworks and their substituent effects on the rotational energy barrier // *RSC Adv.* - 2019. - V. 9, No. 65 - P. 38137–38147. doi: 10.1039/c9ra01288e.
50. Florian Moreau, Daniil I. Kolokolov, Alexander G. Stepanov, Timothy L. Easund, Anne Dailly, William Lewis, Alexander J. Blake, Harriott Nowell, Matthew J. Lennox, Elena Besley, Sihai Yanga, and Martin Schröder, Tailoring porosity and rotational dynamics in a

series of octacarboxylate metal-organic frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* - 2017. - V. 114, No. 12 - P. 3056–3061. doi: 10.1073/pnas.1615172114.

51. H. Q. Yin, X. Y. Wang, and X. B. Yin, Rotation Restricted Emission and Antenna Effect in Single Metal-Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* - 2019. - V. 141, No. 38 - P. 15166–15173. doi: 10.1021/jacs.9b06755.
52. A. Gonzalez-Nelson, F. X. Coudert, and M. A. van der Veen, Rotational dynamics of linkers in metal-organic frameworks // *Nanomaterials* - 2019. - V. 9, No. 3 - doi: 10.3390/nano9030330.
53. Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, and H. C. Zhou, Luminescent sensors based on metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* - 2018. - V. 354 P. 28–45. doi: 10.1016/j.ccr.2017.06.007.
54. Libo Li, Rui-Biao Lin, Xiaoqing Wang, Wei Zhouc, Litao Jia, Jinping Lia, Banglin Chen, Kinetic separation of propylene over propane in a microporous metal-organic framework // *Chem. Eng. J.* - 2018. - V. 354, No. August - P. 977–982. doi: 10.1016/j.cej.2018.08.108.
55. B. Joarder, S. Mukherjee, A. K. Chaudhari, A. V. Desai, B. Manna, and S. K. Ghosh, Guest-Responsive Function of a Dynamic Metal-Organic Framework with a π Lewis Acidic Pore Surface // *Chem. - A Eur. J.* - 2014. - V. 20, No. 47 - P. 15303–15308. doi: 10.1002/chem.201402855.
56. Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe, and Omar M. Yaghi, ZIFs - first synthesis // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* - 2006. - V. 103, No. 27 - P. 10186–10191. doi: 10.1073/pnas.0602439103.
57. L. Xu, B. Liu, F. K. Zheng, G. C. Guo, and J. S. Huang, Blue fluorescence of three metal-organic zinc polymers containing tetrazine units and asymmetric ligand of btc^{3-} // *J. Solid State Chem.* - 2005. - V. 178, No. 11 - P. 3396–3404. doi: 10.1016/j.jssc.2005.08.024.
58. M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, and R. J. T. Houk, Luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - V. 38, No. 5 - P. 1330–1352. doi: 10.1039/b802352m.
59. R. Lyndon, K. Konstas, B. P. Ladewig, P. D. Southon, P. C. J. Keper, and M. R. Hill, Dynamic photo-switching in metal-organic frameworks as a route to low-energy carbon dioxide capture and release // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2013. - V. 52, No. 13 - P. 3695–3698. doi: 10.1002/anie.201206359.
60. L. P. Xue, X. H. Chang, L. F. Ma, and L. Y. Wang, Four d^{10} metal coordination polymers based on bis(2-methylimidazole) spacers: Syntheses, interpenetrating structures and photoluminescence properties // *RSC Adv.* - 2014. - V. 4, No. 105 - P. 60883–60890. doi: 10.1039/c4ra10331a.
61. R. M. Hoi, N. Kobayashi, and P. S. Myunghyun, Porous metal-organic framework with coordinatively unsaturated Mn^{II} sites: sorption properties for various gases // *Inorg. Chem.* - 2006. - V. 45, No. 21 - P. 8672–8676. doi: 10.1021/ic0611948.
62. Thien D. Duong, Sergey A. Sapchenko, Ivan da Silva, Harry G. W. Godfrey, Yongqiang Cheng, Luke L. Daemen, Pascal Manuel, Mark D. Frogley, Gianfelice Cinque, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Sihai Yang and Martin Schroder, Observation of binding of carbon dioxide to nitro-decorated metal-organic frameworks // *Chem. Sci.* - 2020. - V. 11, No. 20 - P. 5339–5346. doi: 10.1039/c9sc04294f.

63. Shubo Geng, En Lin, Xia Li, Wansheng Liu, Ting Wang, Zhifang Wang, Debobroto Sensharma, Shaza Darwish, Yassin H. Andaloussi, Tony Pham, Peng Cheng, Michael J. Zaworotko, Yao Chen, and Zhenjie Zhang, Scalable Room-Temperature Synthesis of Highly Robust Ethane-Selective Metal–Organic Frameworks for Efficient Ethylene Purification // *J. Am. Chem. Soc.* - 2021. - V. 143, No. 23 - P. 8654–8660. doi: 10.1021/jacs.1c02108.
64. S. Ma, X. Sen Wang, D. Yuan, and H. C. Zhou, A coordinatively linked Yb metal-organic framework demonstrates high thermal stability and uncommon gas-adsorption selectivity // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2008. - V. 47, No. 22 - P. 4130–4133. doi: 10.1002/anie.200800312.
65. S. Takamizawa, E. I. Nakata, and H. Yokoyama, Synthesis of novel copper (II) benzoate pyrazine and its phase transition induced by CO₂ adsorption // *Inorg. Chem. Commun.* - 2003. - V. 6, No. 6 - P. 763–765. doi: 10.1016/S1387-7003(03)00078-9.
66. S. Takamizawa, Y. Takasaki, and R. Miyake, Single-crystal membrane for anisotropic and efficient gas permeation // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - V. 132, No. 9 - P. 2862–2863. doi: 10.1021/ja910492d.
67. J. Van Den Bergh, C. Gücüyener, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, J. Gascon, and F. Kapteijn, Understanding the anomalous alkane selectivity of ZIF-7 in the separation of light alkane/alkene mixtures // *Chem. - A Eur. J.* - 2011. - V. 17, No. 32 - P. 8832–8840. doi: 10.1002/chem.201100958.
68. Yongwei Chen, Zhiwei Qiao, Daofei Lv, Chongxiong Duan, Xuejiao Sun, Houxiao Wu, Renfeng Shi, Qibin Xia, Zhong Li, Efficient adsorptive separation of C₃H₆ over C₃H₈ on flexible and thermoresponsive CPL-1 // *Chem. Eng. J.* - 2017. - V. 328 P. 360–367. doi: 10.1016/j.cej.2017.07.044.
69. S. Shimomura, S. Horike, R. Matsuda, and S. Kitagawa, Guest-specific function of a flexible undulating channel in a 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane dimer-based porous coordination polymer // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129, No. 36 - P. 10990–10991. doi: 10.1021/ja073505z.
70. J. P. Zhang and X. M. Chen, Exceptional framework flexibility and sorption behavior of a multifunctional porous cuprous triazolate framework // *J. Am. Chem. Soc.* - 2008. - V. 130, No. 18 - P. 6010–6017. doi: 10.1021/ja800550a.
71. J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - V. 38, No. 5 - P. 1477–1504. doi: 10.1039/B802426J.
72. K. A. Kovalenko, A. S. Potapov, and V. P. Fedin, Micro- and mesoporous metal-organic frameworks for hydrocarbon separation // *Russ. Chem. Rev.* - 2022. - V. 91, No. 4 - P. RCR5026. doi: 10.1070/RCR5026.
73. J. Peng, H. Wang, D. H. Olson, Z. Li, and J. Li, Efficient kinetic separation of propene and propane using two microporous metal organic frameworks // *Chem. Commun.* - 2017. - V. 53, No. 67 - P. 9332–9335. doi: 10.1039/c7cc03529b.
74. H. M. Wen *et al.*, Fine-tuning of nano-traps in a stable metal-organic framework for highly efficient removal of propyne from propylene // *J. Mater. Chem. A* - 2018. - V. 6, No. 16 - P. 6931–6937. doi: 10.1039/c8ta00598b.

75. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* - 2012. - V. 112, No. 2 - P. 1126–1162. doi: 10.1021/cr200101d.
73. S. Roy, A. Chakraborty, and T. K. Maji, Lanthanide-organic frameworks for gas storage and as magneto-luminescent materials // *Coord. Chem. Rev.* - 2014. - V. 273–274 P. 139–164. doi: 10.1016/j.ccr.2014.03.035.
74. L. K. Cadman, M. F. Mahon, and A. D. Burrows, The effect of metal distribution on the luminescence properties of mixed-lanthanide metal-organic frameworks // *Dalt. Trans.* - 2018. - V. 47, No. 7 - P. 2360–2367. doi: 10.1039/c7dt04583b.
75. Wen Dong, Ya-Qiu Sun, Bin Yu, Hui-Bo Zhou, Hai-Bin Song, Zhan-Quan Liu, Qing-Mei Wang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan and Peng Cheng, Synthesis, crystal structures and luminescent properties of two supramolecular assemblies containing [Au(CN)₂]⁻ building block // *New J. Chem.* - 2004. - V. 28, No. 11 - P. 1347–1351. doi: 10.1039/b403329a.
76. R. Haldar, S. Bhattacharyya, and T. K. Maji, Luminescent metal–organic frameworks and their potential applications // *J. Chem. Sci.* - 2020. - V. 132, No. 1 - P. 1–25. doi: 10.1007/s12039-020-01797-y.
77. R. Haldar, K. Prasad, A. Hazra, and T. K. Maji, Adaptive and Guest Responsive Supramolecular Porous Framework: Solvent Modulated Energy Transfer toward Fingerprint Sensing // *Cryst. Growth Des.* - 2019. - V. 19, No. 3 - P. 1514–1517. doi: 10.1021/acs.cgd.8b01840.
78. Anjian Lan, Kunhao Li, Haohan Wu, David H. Olson, Thomas J. Emge, Woosok Ki, Maochun Hong, and Jing Li, A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2009. - V. 48, No. 13 - P. 2334–2338. doi: 10.1002/anie.200804853.
79. Chun-Yi Sun, Xin-Long Wang, Xiao Zhang, Chao Qin, Peng Li, Zhong-Min Su, Dong-Xia Zhu, Guo-Gang Shan, Kui-Zhan Shao, Han Wu & Jing Li, Efficient and tunable white-light emission of metal-organic frameworks by iridium-complex encapsulation // *Nat. Commun.* - 2013. - V. 4 P. 1–8. doi: 10.1038/ncomms3717.
80. Ming-Sheng Wang, Sheng-Ping Guo, Yan Li, Li-Zhen Cai, Jian-Ping Zou, Gang Xu, Wei-Wei Zhou, Fa-Kun Zheng, and Guo-Cong Guo, A direct white-light-emitting metal-organic framework with tunable yellow-to-white photoluminescence by variation of excitation light // *J. Am. Chem. Soc.* - 2009. - V. 131, No. 38 - P. 13572–13573. doi: 10.1021/ja903947b.
81. Y. Yang, A mini-review: Emerging all-solid-state energy storage electrode materials for flexible devices // *Nanoscale* - 2020. - V. 12, No. 6 - P. 3560–3573. doi: 10.1039/c9nr08722b.
82. B. Manna, A. V. Desai, and S. K. Ghosh, Neutral N-donor ligand based flexible metal-organic frameworks // *Dalt. Trans.* - 2016. - V. 45, No. 10 - P. 4060–4072. doi: 10.1039/c5dt03443d.
83. Marina O. Barsukova, Sergey A. Sapchenko, Konstantin A. Kovalenko, Denis G. Samsonenko, Andrei S. Potapov, Danil N. Dybtsev, and Vladimir P. Fedin, Exploring the multifunctionality in metal-organic framework materials: How do the stilbenedicarboxylate and imidazolyl ligands tune the characteristics of coordination polymers? // *New J. Chem.* - 2018. - V. 42, No. 8 - P. 6408–6415. doi: 10.1039/c8nj00494c.
84. M. Alhamami, H. Doan, and C. H. Cheng, A review on breathing behaviors of metal-organic-frameworks (MOFs) for gas adsorption // *Materials (Basel)*. - 2014. - V. 7, No. 4 - P. 3198–3250. doi: 10.3390/ma7043198.

85. Jing-Tao Shi, Ke-Fen Yue, Bo Liu, a Chun-sheng Zhou,ab Yong-Liang Liu, Zhi-Guo Fang and Yao-Yu Wang, Two porous metal–organic frameworks (MOFs) based on mixed ligands: synthesis, structure and selective gas adsorption // *CrystEngComm* - 2014. - V. 16, No. 15 - P. 3097. doi: 10.1039/c3ce41557k.
86. F. Haque, A. Halder, S. Ghosh, A. Maiti, and D. Ghoshal, Coligand-Rigidity Induced Interpenetration in Flexible Bis-imidazolyl Type Linker Based Mixed Ligand Metal-Organic Frameworks // *Cryst. Growth Des.* - 2019. - V. 19, No. 9 - P. 5152–5160. doi: 10.1021/acs.cgd.9b00531.
87. Da-Shuai Zhang, Yong-Zheng Zhang, Jun Gao, Hui-Ling Liu, Hui Hu, Long-Long Geng, Xiuling Zhang and Yun-Wu Li, Structure modulation from unstable to stable MOFs by regulating secondary N-donor ligands // *Dalt. Trans.* - 2018. - V. 47, No. 39 - P. 14025–14032. doi: 10.1039/c8dt02858c.
88. J. F. Lu and Z. H. Liu, Two interpenetrating 3D MOFs constructed by bis(imidazole) and V-shape carboxylate co-ligands: synthesis, structure, gas adsorption and photoluminescent properties // *J. Coord. Chem.* - 2016. - V. 69, No. 17 - P. 2553–2562. doi: 10.1080/00958972.2016.1216107.
89. J. F. Lu and Z. H. Liu, A Novel 3D Metal Coordination Polymer Based on Tetranuclear Zinc Cluster Building Blocks: Syntheses, Structures and Photoluminescent Property // *J. Clust. Sci.* - 2016. - V. 27, No. 2 - P. 573–582. doi: 10.1007/s10876-015-0950-2.
90. Jun Wang, Lu Lu, Jiang-Rong He, Wei-Ping Wu, Chunhua Gong, Liqing Fang, Ying Pan, Ashok Kumar Singh Abhinav Kumar, Photocatalytic performances of two new Cd(II) and Zn(II)-based coordination polymers // *J. Mol. Struct.* - 2019. - V. 1182, No. II - P. 79–86. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.01.038.
91. L. P. Xue, Z. H. Li, L. F. Ma, and L. Y. Wang, Crystal engineering of cadmium coordination polymers decorated with nitro-functionalized thiophene-2,5-dicarboxylate and structurally related bis(imidazole) ligands with varying flexibility // *CrystEngComm* - 2015. - V. 17, No. 33 - P. 6441–6449. doi: 10.1039/c5ce01248a.
92. Muhammad Altaf, Muhammad Mansha Chohan, Manzar Sohail, Anvarhusein A. Isab, Nisar Ullah, Safyan Akram Khan, Muhammad Sher, Hellen Stoeckli-Evans, Synthesis, structures and photoluminescence properties of mixed ligand divalent metal-organic frameworks // *New J. Chem.* - 2017. - V. 41, No. 8 - P. 2980–2986. doi: 10.1039/c7nj00188f.
93. Hong-Jun Hao, Fu-Jing Liu, Hai-Feng Su, Zhan-Hui Wang, Dan-Feng Wang, Rong-Bin Huang and Lan-Sun Zheng, Syntheses, structures and fluorescence of two coordination complexes of Zn(ii) and 1,3-bis(2-methylimidazolyl)propane: Solvent effect // *CrystEngComm* - 2012. - V. 14, No. 20 - P. 6726–6731. doi: 10.1039/c2ce25673h.
94. Lu Lua, Jiangrong Hea, Jun Wang, Wei-Ping Wu, Baohong Lib, Amita Singh, Abhinav Kumar, Luminescent sensing and photocatalytic degradation in a new 3D Zn(II)-based highly luminescent metal–organic framework // *J. Mol. Struct.* - 2019. - V. 1179, No. Ii - P. 612–617. doi: 10.1016/j.molstruc.2018.10.099.
95. E. H. Zhou, W. Hu, Q. Ding, L. Li, Z. Liao, and J. C. Jin, Photocatalytic decontamination of methyl violet by a 3D twofold interpenetrating metal–organic framework // *Inorg. Chem. Commun.* - 2020. - V. 120, No. June - P. 108155. doi: 10.1016/j.inoche.2020.108155.
96. CrysAlisPro 1.171.38.46. Rigaku Oxford Diffraction: The Woodlands, TX, USA, 2015 //.
97. G. M. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* - 2015. - V. 71, No. Md - P. 3–8. doi: 10.1107/S2053229614024218.

98. A. L. Spek, PLATON SQUEEZE: A tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* - 2015. - V. 71 P. 9–18. doi: 10.1107/S2053229614024929.
99. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, and D. M. Proserpio, Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro // *Cryst. Growth Des.* - 2014. - V. 14, No. 7 - P. 3576–3586. doi: 10.1021/cg500498k.
100. M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, and O. M. Yaghi, The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets // *Acc. Chem. Res.* - 2008. - V. 41, No. 12 - P. 1782–1789. doi: 10.1021/ar800124u.
101. A. P. Shevchenko and V. A. Blatov, Simplify to understand: how to elucidate crystal structures? // *Struct. Chem.* - 2021. - V. 32, No. 2 - P. 507–519. doi: 10.1007/s11224-020-01724-4.
102. E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko, and V. A. Blatov, Topological Databases: Why Do We Need Them for Design of Coordination Polymers? // *Cryst. Growth Des.* - 2019. - V. 19, No. 5 - P. 2604–2614. doi: 10.1021/acs.cgd.8b01721.
103. L. Czepirski and J. JagieŁŁo, Virial-type thermal equation of gas-solid adsorption // *Chem. Eng. Sci.* - 1989. - V. 44, No. 4 - P. 797–801. doi: 10.1016/0009-2509(89)85253-4.
104. A. Nuhnen and C. Janiak, A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption: Via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs // *Dalt. Trans.* - 2020. - V. 49, No. 30 - P. 10295–10307. doi: 10.1039/d0dt01784a.
105. S. Spicher, D. Abdullin, S. Grimme, and O. Schiemann, Modeling of spin–spin distance distributions for nitroxide labeled biomacromolecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2020. - V. 22, No. 42 - P. 24282–24290. doi: 10.1039/D0CP04920D.
106. S. Grimme, Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations // *J. Chem. Theory Comput.* - 2019. - V. 15, No. 5 - P. 2847–2862. doi: 10.1021/ACS.JCTC.9B00143.
107. S. Spicher and S. Grimme, Robust Atomistic Modeling of Materials, Organometallic, and Biochemical Systems // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2020. - V. 59, No. 36 - P. 15665–15673. doi: 10.1002/ANIE.202004239.
108. Christoph Bannwarth, Eike Caldeweyher, Sebastian Ehlert, Andreas Hansen, Philipp Pracht, Jakob Seibert, Sebastian Spicher, Stefan Grimme, Extended tight-binding quantum chemistry methods // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* - 2021. - V. 11, No. 2 - P. e1493. doi: 10.1002/WCMS.1493.
109. M. Fischer, F. Hoffmann, and M. Fröba, New Microporous Materials for Acetylene Storage and C₂H₂/CO₂ Separation: Insights from Molecular Simulations // *ChemPhysChem* - 2010. - V. 11, No. 10 - P. 2220–2229. doi: 10.1002/CPHC.201000126.
110. C. E. Wilmer, K. C. Kim, and R. Q. Snurr, An extended charge equilibration method // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2012. - V. 3, No. 17 - P. 2506–2511. doi: 10.1021/JZ3008485.
111. D. Dubbeldam, A. Torres-Knoop, and K. S. Walton, On the inner workings of monte carlo codes // *Mol. Simul.* - 2013. - V. 39, No. 14–15 - P. 1253–1292. doi: 10.1080/08927022.2013.819102.
112. G. Fraux, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F. X. Coudert, On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior // *Adsorption* - 2018. - V. 24, No. 3 - P. 233–241. doi: 10.1007/s10450-018-9942-5.

113. C. M. Simon, B. Smit, and M. Haranczyk, PyIAST: Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package // *Comput. Phys. Commun.* - 2016. - V. 200 P. 364–380. doi: 10.1016/j.cpc.2015.11.016.
114. M. Viciano-Chumillas, X. Liu, A. Leyva-Pérez, D. Armentano, J. Ferrando-Soria, and E. Pardo, Mixed component metal-organic frameworks: Heterogeneity and complexity at the service of application performances // *Coord. Chem. Rev.* - 2022. - V. 451 P. 214273. doi: 10.1016/j.ccr.2021.214273.
115. X. Wu, M. Niknam Shahrak, B. Yuan, and S. Deng, Synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework ZIF-7 for CO₂ and CH₄ separation // *Microporous Mesoporous Mater.* - 2014. - V. 190 P. 189–196. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.02.016.
116. Nagy L. Torad, Ming Hu, Yuichiro Kamachi, Kimiko Takai, Masataka Imura, Masanobu Naito and Yusuke Yamauch, Facile synthesis of nanoporous carbons with controlled particle sizes by direct carbonization of monodispersed ZIF-8 crystals // *Chem. Commun.* - 2013. - V. 49, No. 25 - P. 2521–2523. doi: 10.1039/c3cc38955c.
120. P. V. Burlak, D. G. Samsonenko, K. A. Kovalenko, and V. P. Fedin, Synthesis, structure and luminescent properties of Zn(II) metal–organic frameworks constructed by flexible and rigid ligands // *Polyhedron* - 2022. - V. 222 P. 115880. doi: 10.1016/J.POLY.2022.115880.
117. S. Roy, G. Mahata, and K. Biradha, Cocrystal and salts of 2,2',6,6'-tetracarboxybiphenyl with bis(pyridyl) derivatives: Eight-fold interpenetrated diamondoid and layered networks // *Cryst. Growth Des.* - 2009. - V. 9, No. 12 - P. 5006–5008. doi: 10.1021/cg901132g.
118. D. Yan, Y. Chen, Y. Yang, Z. Guo, and J. Guo, Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of Two Copper(II) Metal-Organic Frameworks Modulated by Auxiliary Ligands // *Inorg. Chem.* - 2022. - V. 61, No. 3 - P. 1360–1367. doi: 10.1021/ACS.INORGCHEM.1C02854.
119. F. Dai, X. Wang, Y. Wang, Z. Liu, and D. Sun, Sequential Solid-State Transformations Involving Consecutive Rearrangements of Secondary Building Units in a Metal–Organic Framework (MOF) // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2020. - V. 59, No. 50 - P. 22372–22377. doi: 10.1002/ANIE.202010549.
120. L. H. Cao, Y. Yang, X. H. Tang, X. Wang, and Z. Yin, Substituent Controlled Framework Transformation Based on Solvent-Assisted Linker Exchange // *Cryst. Growth Des.* - 2022. - V. 22, No. 1 - P. 37–42. doi: 10.1021/ACS.CGD.1C00949.
125. P. V. Burlak, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, and V. P. Fedin, Cadmium(II)-Organic Frameworks Containing the 1,3-Bis(2-methylimidazolyl)propane Ligand // *Russ. J. Coord. Chem. Khimiya* - 2022. - V. 48, No. 8 - P. 504–509. doi: 10.1134/S1070328422080024.
126. T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, and M. Haranczyk, Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* - 2012. - V. 149, No. 1 - P. 134–141. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.08.020.
127. R. L. Martin, B. Smit, and M. Haranczyk, Addressing challenges of identifying geometrically diverse sets of crystalline porous materials // *J. Chem. Inf. Model.* - 2012. - V. 52, No. 2 - P. 308–318. doi: 10.1021/ci200386x.
128. C. Bannwarth, S. Ehlert, and S. Grimme, GFN2-xTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole

Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions // *J. Chem. Theory Comput.* - 2019. - V. 15, No. 3 - P. 1652–1671. doi: 10.1021/ACS.JCTC.8B01176.

129. F. S. Tang, R. B. Lin, R. G. Lin, J. C. G. Zhao, and B. Chen, Separation of C₂ hydrocarbons from methane in a microporous metal-organic framework // *J. Solid State Chem.* - 2018. - V. 258 P. 346–350. doi: 10.1016/j.jssc.2017.11.001.
130. L. Wang, W. Sun, S. Duttwyler, and Y. Zhang, Efficient adsorption separation of methane from CO₂ and C₂–C₃ hydrocarbons in a microporous closo-dodecaborate [B₁₂H₁₂]²⁻ pillared metal-organic framework // *J. Solid State Chem.* - 2021. - V. 299, No. March - P. 122167. doi: 10.1016/j.jssc.2021.122167.
131. Zhenzhen Xu, Xiaohong Xiong, Jianbo Xiong, Rajamani Krishna, Libo Li, Yaling Fan, Feng Luo & Banglin Chen, A robust Th-azole framework for highly efficient purification of C₂H₄ from a C₂H₄/C₂H₂/C₂H₆ mixture // *Nat. Commun.* - 2020. - V. 11, No. 1 - P. 1–9. doi: 10.1038/s41467-020-16960-9.
132. G. Fraux, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F. X. Coudert, On the use of the IAST method for gas separation studies in porous materials with gate-opening behavior // *Adsorption* - 2018. - V. 24, No. 3 - P. 233–241. doi: 10.1007/s10450-018-9942-5.
133. Jingui Duan, Masakazu Higuchi, Rajamani Krishna, Tomokazu Kiyonaga, Yosuke Tsutsumi, Yohei Sato, Yoshiki Kubota, Masaki Takata and Susumu Kitagawa, High CO₂/N₂/O₂/CO separation in a chemically robust porous coordination polymer with low binding energy // *Chem. Sci.* - 2013. - V. 5, No. 2 - P. 660–666. doi: 10.1039/C3SC52177J.
134. Jiyan Pei, Kai Shao, Jia-Xin Wang, Hui-Min Wen, Yu Yang, Yuanjing Cui, Rajamani Krishna, Bin Li, and Guodong Qian, A Chemically Stable Hofmann-Type Metal–Organic Framework with Sandwich-Like Binding Sites for Benchmark Acetylene Capture // *Adv. Mater.* - 2020. - V. 32, No. 24 - P. 1–7. doi: 10.1002/adma.201908275.
135. J. R. Li, R. J. Kuppler, and H. C. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - V. 38, No. 5 - P. 1477–1504. doi: 10.1039/b802426j.
136. Yabing He, Zhangjing Zhang, Shengchang Xiang, Hui Wu, Frank R. Fronczek, Wei Zhou, Rajamani Krishna, Michael O’Keeffe, and Banglin Chen, High separation capacity and selectivity of C₂ hydrocarbons over methane within a microporous metal-organic framework at room temperature // *Chem. - A Eur. J.* - 2012. - V. 18, No. 7 - P. 1901–1904. doi:10.1002/chem.201103927.

Благодарности

Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров за помощь в работе и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Коваленко Константину Александровичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций; Самсоненко Д. Г. за помощь в расшифровке структурных данных; центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов.

Приложения

Таблица П1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1 и 2.

	1	2
Брутто-формула	$C_{19}H_{20}N_4O_4Zn$	$C_{71}H_{85}N_{14}O_{21.5}Zn_4$
M , г/моль	433.76	1740.00
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1$	$P2_1/n$
a , Å	9.2129(5)	18.9300(3)
b , Å	15.0755(7)	15.1215(4)
c , Å	13.7734(8)	28.1503(6)
β	91.930(4)	100.3221(19)
V , Å ³	1911.89(18)	7927.6(3)
Z	4	4
D (выч.), г/см ³	1.507	1.458
μ , мм ⁻¹	1.318	1.276
$F(000)$	896	3604
Размер кристалла, мм	$0.55 \times 0.47 \times 0.02$	$0.55 \times 0.14 \times 0.06$
Область сканирования по θ , град.	2.00–25.35	1.96–28.95
Диапазон индексов hkl	$-10 \leq h \leq 11, -18 \leq k \leq 18,$ $-16 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 25, -15 \leq k \leq 19,$ $-37 \leq l \leq 38$
N_{hkl} измеренных / независимых	11063 / 7634	42776 / 17817
R_{int}	0.0359	0.0282
Рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	6703	14024
Добротность по F^2	0.995	1.041
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0414, wR_2 = 0.0987$	$R_1 = 0.0394, wR_2 = 0.0978$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0477, wR_2 = 0.1005$	$R_1 = 0.0573, wR_2 = 0.1054$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	0.795 / -0.407	0.729 / -0.42

Таблица П2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 4 и 6.

	4	6
Химическая формула	C ₁₉ H ₁₈ N ₅ O ₆ Zn	C ₁₉ H ₁₉ CoN ₅ O ₆
<i>M_r</i>	477.75	472.32
Кристаллическая система, пространственная группа	Орторомбическая, <i>Ibca</i>	Орторомбическая, <i>Ibca</i>
Температура (К)	140	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	17.6280 (6), 15.8038 (8), 15.6293 (14)	15.828 (3), 15.959 (3), 17.449 (3)
β (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4354.2(5)	4407,6 (14)
<i>Z</i>	8	8
<i>F</i> (000)	1960	1944
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1.870	1.424
№. рефлексов для измерения ячейки	2068	3931
Диапазон θ (°) для измерения ячейки	2.2–27.2	3.0–29.0
μ (мм ⁻¹)	1.17	1.10
Размер кристалла (мм)	0.75 × 0.17 × 0.12	0.10 × 0.05 × 0.05
<i>T_{мин}</i> , <i>T_{макс}</i>	0.662, 1.000	0.796, 1.000
Количество измеряемых, независимых и наблюдаемых рефлексов [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8336, 2068, 1681	13806, 2003, 980
<i>R_{int}</i>	0.018	0.096
θ значения (°)	θ _{max} = 25.7, θ _{min} = 2.3	θ _{max} = 28.5, θ _{min} = 3.3
(sin θ/λ) _{макс} (Å ⁻¹)	0.610	0.602
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	<i>h</i> = -19→21, <i>k</i> = -18→19, <i>l</i> = -19→13	<i>h</i> = -19→19, <i>k</i> = -19→19, <i>l</i> = -20→20
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.057, 0.194, 1.12	0.085, 0.302, 1.00
(Δ/σ) _{макс}	0.001	< 0.001
Δρ _{макс} / Δρ _{мин} (e Å ⁻³)	0.54/ -0.29	0.40/ -0.33

Таблица ПЗ. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $10\cdot\text{DMF}$ и $10\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

	$10\cdot\text{DMF}$	$10\cdot\text{Et}_2\text{O}$
Химическая формула	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{BrCdN}_7\text{O}_7$	$\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{BrCdN}_4\text{O}_8$
M_r	778.98	856.17
Кристаллическая система, пространственная группа	Тетрагональная, $P4_32_12$	Орторомбическая, $Ccca$
Температура (К)	150	100
a, b, c (Å)	16.7026(4), 16.7026(4), 32.8712(7)	15.0176(4), 20.1178(4), 16.2076(4)
β (°)	90	90
V (Å ³)	9170.3(5)	4896.7(2)
Z	8	8
$F(000)$	3168	3552
D_x (Mg m ⁻³)	1.128	2.323
№. рефлексов для измерения ячейки	7214	9917
Диапазон θ (°) для измерения ячейки	2.4–25.7	2.5–26.4
μ (мм ⁻¹)	1.39	2.61
Размер кристалла (мм)	$0.27 \times 0.22 \times 0.21$	$0.20 \times 0.10 \times 0.10$
$T_{\text{мин}}, T_{\text{макс}}$	0.626, 1.000	0.682, 0.745
Количество измеряемых, независимых и наблюдаемых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	21770, 8381, 6508	23872, 2224, 1844
R_{int}	0.033	0.021
θ значения (°)	$\theta_{\text{max}} = 25.4, \theta_{\text{min}} = 2.2$	$\theta_{\text{max}} = 25.3, \theta_{\text{min}} = 2.1$
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}}$ (Å ⁻¹)	0.602	0.602
Диапазон h, k, l	$h = -20 \rightarrow 16, k = -20 \rightarrow 9, l =$ $-39 \rightarrow 37$	$h = -18 \rightarrow 18, k = -23 \rightarrow 24, l =$ $-18 \rightarrow 19$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.036, 0.094, 0.97	0.067, 0.199, 1.19
$(\Delta/\sigma)_{\text{макс}}$	0.003	< 0.001
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$ (e Å ⁻³)	0.28/ -0.21	3.42/ -1.21

Таблица П4. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **11·DMF**, **11·Et₂O**, **11·H₂O**.

	11·DMF	11·Et₂O	11·H₂O
Химическая формула	C ₂₈ H ₄₀ CdN ₈ O ₉	C ₁₉ H ₂₃ CdN ₅ O ₈	C ₁₉ H ₁₉ CdN ₅ O ₆
<i>M</i> _r	745.08	561.82	525.79
Кристаллическая система, пространственная группа	Тетрагональная, <i>P4₃2₁2</i>	Орторомбическая, <i>Ccca</i>	Орторомбическая, <i>Pbam</i>
Температура (К)	130	140	150
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	16.6066 (2), 16.6066 (2), 32.7084 (5)	14.9713 (5), 20.0379 (6), 16.2674 (5)	16.948 (1), 18.0554 (10), 15.6652 (10)
β (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	9020.3 (3)	4880.1 (3)	4793.6 (5)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>F</i> (000)	3072	2272	2112
<i>D_x</i> (Mg m ⁻³)	1.097	1.529	1.457
№. рефлексов для измерения ячейки	27113	3706	5954
Диапазон θ (°) для измерения ячейки	2.1–27.9	2.5–28.2	2.4–20.3
μ (мм ⁻¹)	0.53	0.95	0.95
Размер кристалла (мм)	0.42 × 0.31 × 0.25	0.20 × 0.19 × 0.12	0.17 × 0.16 × 0.08
<i>T</i> _{мин} , <i>T</i> _{макс}	0.953, 1.000	0.958, 1.000	0.638, 0.745
Количество измеряемых, независимых и наблюдаемых рефлексов [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	56850, 8245, 7676	8911, 2700, 2031	21031, 2274, 1361
<i>R</i> _{int}	0.026	0.017	0.030
θ значения (°)	θ _{макс} = 25.4, θ _{мин} = 2.2	θ _{макс} = 28.6, θ _{мин} = 2.0	θ _{макс} = 25.4, θ _{мин} = 1.7
(sin θ/λ) _{макс} (Å ⁻¹)	0.602	0.673	0.602
Диапазон <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	<i>h</i> = -20→19, <i>k</i> = -20→19, <i>l</i> = -39→39	<i>h</i> = -11→20, <i>k</i> = -21→24, <i>l</i> = -20→13	<i>h</i> = -20→20, <i>k</i> = -21→21, <i>l</i> = -18→18
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.024, 0.069, 1.10	0.035, 0.101, 1.06	0.178, 0.608, 1.19
(Δ/σ) _{макс}	0.003	0.001	0.001
Δ _{макс} / Δ _{мин} (e Å ⁻³)	0.38/ -0.18	1.07/ -0.34	2.69/ -0.89

Таблица П5. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 12 и 13.

	12	13
Химическая формула	$C_{46}H_{45}Br_3Cd_3N_8O_{14}$	$C_{46}H_{45}Cd_3N_{11}O_{20}$
M_r	1510.83	1409.13
Кристаллическая система, пространственная группа	Моноклинная, $C2/c$	Моноклинная, $C2/c$
Температура (К)	100	150
a, b, c (Å)	26.455 (5), 12.276 (6), 16.530 (4)	27.6407 (4), 11.82254 (15), 16.7692 (2)
β (°)	91.097 (8)	90.1829 (13)
V (Å ³)	5367 (3)	5479,87 (12)
Z	4	4
$F(000)$	2952	2808
D_x (Mg m ⁻³)	1.870	1.708
№. рефлексов для измерения ячейки	11334	11617
Диапазон θ (°) для измерения ячейки	2.0–31.0	2.8–28.6
μ (мм ⁻¹)	4.58	1.24
Размер кристалла (мм)	0.11 × 0.10 × 0.09	0.27 × 0.24 × 0.08
$T_{мин}, T_{макс}$	0.942, 1.000	0.851, 1.000
Количество измеряемых, независимых и наблюдаемых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	36064, 6069, 5926	17163, 6218, 5734
R_{int}	0.032	0.018
θ значения (°)	$\theta_{макс} = 31.0, \theta_{мин} = 2.0$	$\theta_{макс} = 28.9, \theta_{мин} = 1.9$
$(\sin \theta/\lambda)_{макс}$ (Å ⁻¹)	0.649	0.679
Диапазон h, k, l	$h = -34 \rightarrow 34, k = -15 \rightarrow 15, l = -21 \rightarrow 21$	$h = -36 \rightarrow 32, k = -14 \rightarrow 15, l = -22 \rightarrow 11$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.044, 0.103, 1.17	0.042, 0.110, 1.05
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0133P)^2 + 59.6463P]$ где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0518P)^2 + 34.2944P]$ где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{макс}$	0.001	0.001
$\Delta r_{макс}/ \Delta r_{мин}$ (e Å ⁻³)	0.93/ -1.04	1.69/ -0.88

Таблица Пб. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 14 и 15.

	14	15
Брутто-формула	$C_{77}H_{88}Br_5Cu_6N_{13}O_{29}$	$C_{68}H_{75}Cu_6N_{15}O_{40}$
M , г/моль	2440.39	2123.67
Сингония	мониклинная	мониклинная
Пр. группа	$C2/c$	$C2/c$
a , Å	36.727(10)	36.5769(9)
b , Å	10.796(6)	10.7598(2)
c , Å	25.301(4)	25.4188(5)
α , град.	90	90
β , град.	94.005(10)	94.173(2)
γ , град.	90	90
V , Å ³	10007(6)	9977.3(4)
Z	4	4
D (выч.), г/см ³	1.620	1.414
μ , мм ⁻¹	4.404	1.343
$F(000)$	4888	4328
Размер кристалла, мм	$0.04 \times 0.04 \times 0.01$	$0.23 \times 0.13 \times 0.07$
Область сканирования по θ , град.	1.80–28.92	2.23–25.68
Диапазон индексов hkl	$-45 < h < 44, -13 < k < 14,$ $-31 < l < 31$	$-45 < h < 35, -13 < k < 14,$ $-29 < l < 31$
N_{hkl} измеренных / независимых	35310 / 9418	22999 / 9416
R_{int}	0.0401	0.0294
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	8192	7776
Добротность по F^2	1.043	1.055
R -факторы [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0633, wR_2 = 0.1818$	$R_1 = 0.0506, wR_2 = 0.1562$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0701, wR_2 = 0.1865$	$R_1 = 0.0628, wR_2 = 0.1644$
Остаточная электронная плотность (max / min), e/Å ³	1.905 / -2.045	1.447 / -0.590