

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

На правах рукописи

ЗАГУЗИН Александр Сергеевич

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ  
КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор РАН Адонин Сергей Александрович

Новосибирск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Введение.....	5
1 Обзор литературы .....	10
1.1 Галогенная связь.....	10
1.1.1 Определение галогенной связи.....	10
1.1.1.1 Типы контактов галоген-галоген.....	12
1.1.1.2 Особенности галогенной связи.....	13
1.1.1.3 Природа галогенной связи.....	14
1.1.1.4 Электростатическая составляющая ГС.....	15
1.1.2 Физико-химические методы изучения галогенной связи .....	16
1.1.3 Применение супрамолекулярных систем с ГС .....	19
1.2 Металл-органические координационные полимеры с иодзамещенными поликарбоксилатными линкерами.....	23
1.2.1 МОКП с 2-иодтерефталатными лигандами.....	25
1.2.2 МОКП с 2,5-дииодтерефталатными лигандами.....	28
1.2.3 МОКП с 5-иодизофталатными лигандами.....	29
1.2.4 МОКП с 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоксилатными лигандами .....	44
1.2.5 МОКП с 2,3,5,6-тетраиодтерефталатами .....	45
1.3 Заключение.....	48
2 Экспериментальная часть .....	50
2.1 Оборудование и реактивы. ....	50
2.2 Синтез иодзамещенных лигандов.....	52
2.3 Синтез металл-органических координационных полимеров.....	55
3 Результаты и обсуждение.....	68
3.1 Синтез и строение металл-органических координационных полимеров. ....	68
3.1.1 Строение металл-органических координационных полимеров с 2- иодтерефталатными линкерами .....	70
3.1.2 Строение металл-органических координационных полимеров с 5-иодизофталат- анионом.....	80
3.1.3 Строение металл-органических координационных полимеров с 2,5- дииодтерефталат-анионами .....	82
3.1.4 Строение МОКП с анионами 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты .....	90
3.1.5 Строение металл-органических координационных полимеров с анионами 4,8- дииодонафталин-2,6-дикарбоновой кислоты.....	94
3.2 Функциональные свойства металл-органических координационных полимеров .....	96
3.2.1 Сорбция и разделение смесей .....	96
3.2.2 Люминесцентные свойства .....	103

Основные результаты и выводы .....	111
Заключение .....	112
Список литературы .....	113
Благодарности.....	131

## Список сокращений и условных обозначений

- БЭТ** – модель адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера
- ВС** – водородная связь
- ГС** – галогенная связь
- ИК** – инфракрасная спектроскопия
- КР** – спектроскопия комбинационного рассеяния света
- МОКП** – металл-органический координационный полимер
- МОК, МОФ** – металл-органический каркас
- РСА** – рентгеноструктурный анализ
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- ЯМР** – ядерный магнитный резонанс
- bipy** – 4,4'-бипиридил
- bpe** – 1,2-бис(4-пиридил)этан
- bpen** – 1,2-бис(4-пиридил)этилен
- bimb** – 1,4-бис(имидазол-1-ил)-бутан
- CHN** – элементный C,H,N-анализ
- dabco** – 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан
- DMA** – N,N-диметилацетамид
- DMF, ДМФА** – N,N-диметилформамид
- DMSO** – диметилсульфоксид
- H<sub>2</sub>bdc** – терефталевая кислота
- H<sub>2</sub>(2-I-bdc)** – 2-иодтерефталевая кислота
- H<sub>2</sub>(2,5-I-bdc)** – 2,5-дииодтерефталевая кислота
- H<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdc)** – 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновая кислота
- H<sub>2</sub>(I-ipa)** – 5-иодизофталевая кислота
- H<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-ndc)** – 4,8-дииоднафталин-2,6-дикарбоновая кислота
- ThioTerPy** – 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридин
- FurTerPy** – 4'-(фуран-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридин
- LMCT** – перенос заряда с лиганда на металл
- QY** – квантовый выход

# ВВЕДЕНИЕ

---

## Актуальность темы

Металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) представляют собой перспективный класс соединений, которые состоят из неорганических «строительных блоков» (катионов металлов либо кластерных ядер), связанных между собой органическими лигандами (линкерами). Эта тематика особенно интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий [1–4]. Ежегодное количество публикаций по данной теме, согласно международным базам данных Scopus и Web of Science, исчисляется тысячами и продолжает неуклонно расти. Столь высокий интерес исследователей вызван, в первую очередь, наличием у МОКП разнообразных функциональных свойств и, соответственно, возможностью их применения в различных областях химии и материаловедения. Прежде всего это связано с высокими показателями пористости и площади поверхности некоторых из трехмерных каркасов, благодаря которым МОКП рассматриваются с точки зрения перспективных сорбентов для процессов хранения и разделения газов и различных сложных смесей. Помимо этого, МОКП могут обладать оптическими, сенсорными, магнитными, каталитическими и другими свойствами.

Важным преимуществом МОКП является возможность получения соединений с заданными свойствами. Этого можно достичь за счет использования различных «строительных блоков» (как органических, так и неорганических). Важнейшую роль здесь играет выбор линкерных лигандов с той или иной геометрией, стерическими особенностями и функциональными группами. Именно они в значительной степени определяют не только строение (топологию каркаса) в целом, но и специфические особенности поведения пор и сорбционные характеристики трехмерных МОКП. Это связано с тем, что они, будучи способными к образованию нековалентных взаимодействий, обуславливают селективность взаимодействия (в т.ч. сорбции) МОКП с теми или иными органическими либо неорганическими субстратами, что влияет на такие характеристики, как селективность разделения, активность в качестве сенсоров и т.д.

Следует отметить, что ключевую роль в этих процессах, как правило, играют «классические» нековалентные взаимодействия – водородная связь (ВС) и, обычно в несколько меньшей степени,  $\pi$ -стекинг. Однако в последнее время все большее внимание уделяется контактам иных видов, в частности, галогенной связи (ГС), которая, как было показано в ряде работ [5–8], также способна вносить существенный вклад в определение целевых характеристик МОКП. Предполагается, что особенно сильно этот эффект может проявляться при

взаимодействии МОКП с галогенсодержащими соединениями (в варианте сорбции либо сенсорики, т.е. распознавания субстратов с физико-химическим откликом, например, люминесцентным). Учитывая же, что многие из этих веществ широко используются или использовались в промышленности (например, перхлорированные бифенилы, 1,2-дихлорэтан и др.) и при этом являются опасными промышленными загрязнителями, разработка веществ, способных селективно удалять их из смесей, а также выступать в роли сенсоров, является, без сомнения, актуальной задачей.

Среди множества линкеров, способных к образованию ГС, особое место занимают иодсодержащие ароматические карбоновые кислоты, отличающиеся сравнительной простотой синтеза и доступностью. Таким образом, настоящая работа направлена на разработку методов синтеза металл-органических координационных полимеров с соответствующими анионами, установление их строения и изучение сорбционных и люминесцентных свойств.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на все преимущества использования иодзамещенных дикарбоновых кислот для получения металл-органических координационных полимеров, способных к образованию ГС, на сегодняшний день такой подход получил недостаточное развитие. Хотя каждая из тематик по отдельности (МОКП и ГС) является «горячей точкой» современной химии, работ, которые бы попытались систематически объединить эти два направления, очень мало. Работы, посвященные ГС в химии МОКП вообще, исчисляются единицами [9–11], хотя опубликованные данные говорят о перспективности этого направления.

### **Цели и задачи**

Целью работы является получение новых металл-органических координационных полимеров на основе иодзамещенных дикарбоновых кислот, установление их строения и изучение их физико-химических свойств.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- получение 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой, 5-иодизофталевой, 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой и 4,8-дииоднафталин-2,6-дикарбоновой кислот;
- получение новых МОКП с использованием вышеупомянутых кислот и определение их кристаллических структур;
- нахождение условий, позволяющих получить однофазные образцы новых МОКП, изучение их стабильности;

- исследование сорбционных свойств пористых МОКП по отношению к органическим субстратам и диiodу,
- исследование фотолюминесцентных свойств.

## Научная новизна

Синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 30 новых металл-органических координационных полимеров, 29 из которых содержат в своем составе анионы иодзамещенных кислот.

Изучена селективность сорбции органических субстратов из смесей для ряда МОКП на основе Zn(II), моно- и диiodтерефталатных линкеров. Показано, что координационный полимер  $[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco]$  значительно превосходит изоструктурный неиодированный  $[Zn_2(bdc)_2dabco]$  в скорости сорбции диiodа.

Методом РСА определено наличие галогенной связи в МОКП на основе Zn(II) и 2,5-диiodтерефталата, которая связывает атомы иода лиганда с атомами О гостевых молекул ДМФА. Показано, что эти нековалентные взаимодействия могут играть роль в стабилизации структур.

Изучены фотолюминесцентные свойства серии образцов  $[Ln_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$ , показана зависимость интенсивности и квантового выхода люминесценции МОКП от природы добавляемого аналита, в частности, тушение и разгорание люминесценции в присутствии нитро- и хлораренов, соответственно.

## Теоретическая и практическая значимость работы

Разработка методов синтеза МОКП и установление их строения вносят вклад в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии.

Полученные данные по селективному разделению промышленно важной смеси бензол\циклогексан на координационном полимере  $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe]$  сопоставимы с наилучшими результатами известными в литературе и представляют большой интерес для получения циклогексана путем гидрирования бензола.

Зависимость интенсивности и квантового выхода люминесценции серии образцов  $[Ln_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$  от добавляемого аналита показывает возможную перспективность применения данных материалов в разработке сенсоров для детекции токсичных и взрывоопасных веществ.

## Методология и методы исследования

Данная работа выполнена в области синтетической химии комплексных соединений. Основной частью работы является получение и характеристика новых МОКП комплексом физико-химических методов. Рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристаллов проводился для установления строения полученных соединений. Для установления точного состава и подтверждения чистоты полученных соединений были проведены рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), элементный анализ (ЭА), ИК- и КР-спектроскопия. Для анализа результатов сорбционных экспериментов была проведена спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах  $^1\text{H}$ . Были получены спектры люминесценции и определены квантовые выходы.

## Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза и данные о строении новых металл-органических координационных полимеров;
- результаты изучения сорбционных характеристик серии образцов МОКП на основе  $\text{Zn(II)}$ , содержащих анионы 2-иодтерефталевой и 2,5-дииодтерефталевой кислот;
- результаты изучения фотолюминесцентных характеристик образцов серии  $[\text{Ln}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$  в присутствии различных аналитов.

## Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно проводились все описанные в экспериментальной части синтеза, пробоподготовка и интерпретация данных РФА и ЭА, ИК-спектроскопии, ТГА, сорбционных экспериментов. Интерпретация спектров люминесценции проводилась совместно с к.х.н. М.И. Рахмановой. Интерпретация спектров КР проводилась совместно с д.х.н. Б.А. Колесовым. Обсуждение полученных результатов и подготовка текстов публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

## Апробация работы

Полученные в ходе работы результаты представлены на 6 конференциях: XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (2021, Туапсе), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (2022, Москва), XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2022, Москва), XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (2022, Томск), XIX Международная конференция «Спектроскопия



координационных соединений» (2022, Туапсе), VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (2022, Новосибирск).

### **Публикации**

Результаты работы представлены в 5 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых международными системами научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы 6 докладов на российских и зарубежных конференциях.

### **Степень достоверности результатов исследований**

Экспериментальные данные получены с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, они согласуются между собой и воспроизводимы. Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, а также были опубликованы в рецензируемых журналах, то есть получили положительную оценку научной общественности, что также свидетельствует о признании их достоверности.

### **Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.**

Результаты, полученные в ходе работы, соответствуют области исследования специальности 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».

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 131 странице, содержит 105 рисунков и 7 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (197 источников).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в рамках гранта РФФИ №21-73-20019.

# 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

---

## 1.1 ГАЛОГЕННАЯ СВЯЗЬ

Первым соединением, описанным в литературе и, как можно судить с современных позиций, основанным на галогенной связи (ГС), по-видимому, является аддукт  $\text{NH}_3 \cdots \text{I}_2$ . В работе 1814 г. [12] сообщалось об образовании жидкости с металлическим блеском при реакции диiodа с сухим газообразным аммиаком. Точный состав данной жидкости был установлен лишь спустя 50 лет, когда то же вещество было получено в чистом виде при добавлении диiodа к водному раствору аммиака [13]. Позднее подобные соединения были описаны для  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$  [14].

Прогресс в области физико-химических методов анализа, в особенности, РСА, позволил в течение XX века накопить множество эмпирических данных о «необычных» взаимодействиях с участием атомов галогена в веществах, относящихся к различным классам. Со структурной точки зрения все примеры отличались необычно короткими расстояниями галоген  $\cdots$  X, где X = галоген, халькоген, пниктоген; в ряде случаев наличие таких контактов существенно влияло на спектральные характеристики (в частности, КР). До конца XX века этот феномен хотя и привлекал внимание исследователей, но не имел теоретического объяснения.

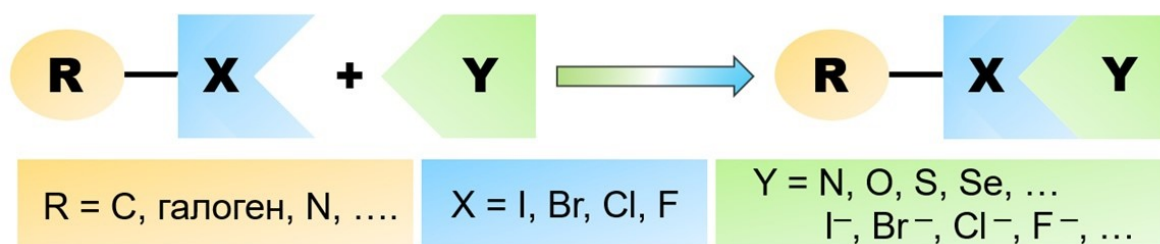
Ситуация изменилась благодаря работам Хассела и Малликена [15] ученым удалось значительно продвинуться в понимании природы взаимодействия, приводящего к образованию таких комплексов. В следующих разделах кратко описываются особенности ГС (включая ее современное определение), а также ряд примеров, демонстрирующих способность данного типа нековалентных взаимодействий влиять на различные физико-химические свойства, а иногда и предопределять их.

На данный момент опубликован ряд обзорных статей на тему ГС [16–26]. Они были использованы для написания этой части литературного обзора.

### 1.1.1 Определение галогенной связи

В 2009 году ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) начал проект, целью которого являлось «всестороннее изучение межмолекулярных взаимодействий с участием галогенов как электрофильных частиц и их классификация». Рекомендация ИЮПАК, определяющая эти взаимодействия как ГС, была выпущена в 2013 году [27]. Это определение гласит: «галогенная связь возникает, когда есть признаки взаимодействия между электрофильной областью, связанной с атомом галогена и нуклеофильной областью той же или другой молекулы». Таким образом, ГС представляет собой контакт  $\text{R}-\text{X} \cdots \text{Y}$ , где  $\text{R}-\text{X}$  – это донор ГС, X – галоген с электрофильной областью, R (R = C, галоген, N и др.) – группа, ковалентно связанная с X. В некоторых случаях X может образовывать сразу несколько ГС. Акцептором ГС

является Y (Y = N, O, S, Cl, F, π-система, анионы и др.), который представляет собой нуклеофильный центр (Рис. 1).



**Рис. 1.** Схематическое изображение ГС.

Признаками наличия ГС могут быть как экспериментальные, так и теоретические (расчетные) данные. Ниже приведены некоторые из них:

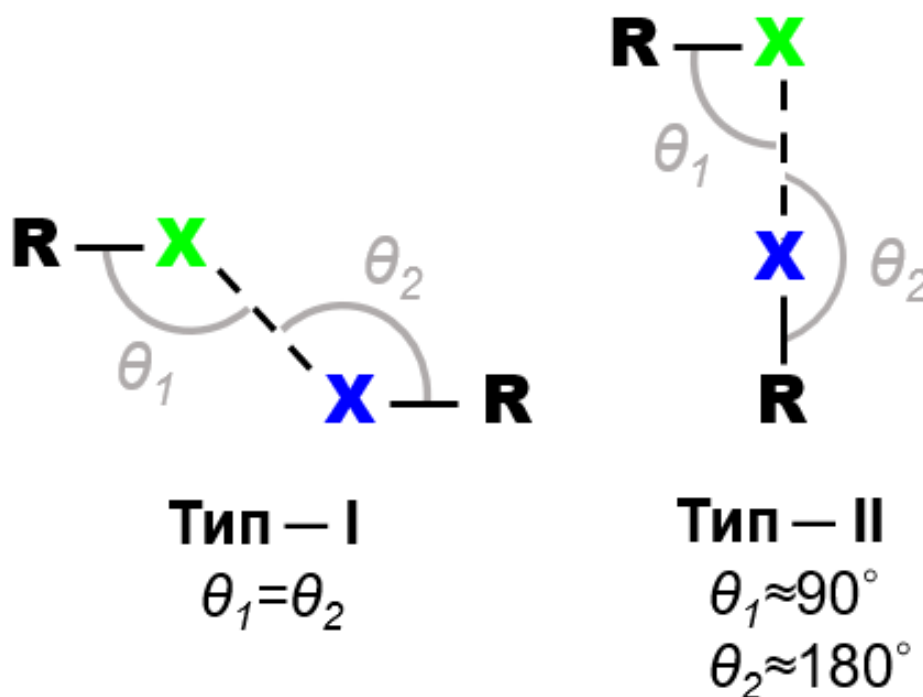
- Межатомное расстояние между X и Y меньше, чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов (часто используются ван-дер-Ваальсовы радиусы по Бонди [28]),
- Длина ковалентной связи R—X, участвующей в образовании ГС, нередко увеличивается в сравнении с таковой для не связанного фрагмента R—X,
- Угол R—X⋯Y должен быть близок к 180°, т.е. акцептор галогенной связи Y контактирует с X вдоль направления связи R—X,
- Прочность галогенной связи уменьшается по мере увеличения электроотрицательности X и уменьшения электроноакцепторной способности R,
- Силы, участвующие в образовании ГС, в основном электростатические, но важную роль играют поляризация и перенос заряда. Роль различных сил может варьироваться в каждом конкретном случае,
- Положение наблюдаемых полос поглощения в спектрах комбинационного рассеяния и в ИК-спектрах как для R—X, так и для Y подвержено влиянию ГС. Также могут наблюдаться и новые полосы поглощения, связанные с образованием ГС,
- Полосы поглощения УФ-видимой области донора галогенной связи R—X обычно сдвигаются в сторону более коротких длин волн,
- Галогенная связь X⋯Y обычно влияет на спектры ЯМР (например, на значения химического сдвига) всех ядер (R, X, Y) как в растворе, так в твердой фазе,
- В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) ГС проявляется следующим образом: пики энергии связи X на спектре сдвигаются в сторону более низких энергий по сравнению с несвязанным X.

Ещё до появления рекомендации ИЮПАК в литературе встречались такие термины, как «фторная связь» [29, 30], «хлорная связь» [31, 32], «бромная связь» [33] и «иодная связь» [34, 35], соответственно. Их использовали для обозначения специфических взаимодействий при участии одного из атомов галогенов в качестве электрофильного центра. Они представляют собой частные случаи ГС.

Сходство между ГС и гораздо более распространенной и привычной ВС заключается, таким образом, в роли положительного центра (акцептора электронной плотности, кислоты Льюиса, электрофила), которую играют атомы галогена и водорода, соответственно.

#### 1.1.1.1 Типы контактов галоген-галоген

В 1963 году Сакурай с соавт. [36] отметили, что контакты  $R-X \cdots X-R$  могут существовать в двух различных геометриях. Дальнейшие работы развили эту идею и определили классификацию, которая используется до сих пор [37]. Контакты первого типа подразумевают симметричные взаимодействия, где  $\theta_1 = \theta_2$ . Ко второму типу относятся изогнутые взаимодействия, где  $\theta_1 \approx 180^\circ$  и  $\theta_2 \approx 90^\circ$  (Рис. 2).



**Рис. 2.** Короткие контакты галоген-галоген первого типа (слева) и второго типа (справа). X – атом галогена, R – C, N, O, галоген и др. Второй тип относится к ГС.

Существует как геометрическое, так и химическое различие между двумя типами взаимодействий. Контакты типа I проявляются у всех галогенов, являются эффектом упаковки и не относятся к галогенной связи, согласно определению ИЮПАК. Взаимодействия типа II

возникают между электрофильными частями двух галогенов и, собственно, представляют собой ГС.

Авторы [38] проанализировали значительный массив информации из Кембриджской базы данных (CSD) на предмет наличия коротких контактов  $X \cdots X$  в депонированных на тот момент структурах и выяснили, что контакты второго типа наиболее характерны для иод-, наименее – для хлорсодержащих фрагментов. Кроме того, анализ расстояний  $I \cdots I$  показал, что самые короткие из них, значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, характерны для контактов первого типа, в то время как для ГС нередки расстояния, близкие к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов. Такое поведение можно объяснить электростатической природой ГС, которая позволяет формировать контакты  $X \cdots X$  на больших расстояниях. В то же время контакты I типа, являющиеся дисперсионными силами, действуют на более коротких расстояниях. В зависимости от X и Y, участвующих в образовании ГС ( $R-X \cdots Y$ ), она может иметь различные энергии – от 10 кДж/моль в слабых контактах (например,  $N \cdots Cl$  [39]) до 150 кДж/моль в случае сильных взаимодействий ( $I_2 \cdots I$  [40]). В ряде случаев образование ГС довлеет над другими нековалентными взаимодействиями (например  $\pi$ -стэкингом, диполь-дипольным взаимодействием и др.).

#### 1.1.1.2 Особенности галогенной связи

Как уже упоминалось выше, донорная способность галогена при образовании ГС изменяется в ряду  $I > Br > Cl \gg F$ . Это связано с областью положительного потенциала на атоме галогена – так называемой  $\sigma$ -дыркой. Эта область увеличивается с поляризуемостью атома галогена и уменьшается с возрастанием электроотрицательности [41]. Атом фтора является самым слабым донором ГС, хотя в некоторых случаях он все же может её образовывать – например, если он связан с другим атомом фтора, или с O, N, C и другими сильными электроноакцепторными заместителями.

При рассмотрении ГС важно учитывать не только донорную способность галогена, но и его размер (Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов галогенов по Бонди – 1,47, 1,75, 1,85 и 1,98 Å для F, Cl, Br и I, соответственно) [42]. В отличие от ВС, ГС гораздо более чувствительна к стерическим затруднениям (Ван-дер-ваальсов радиус атома водорода составляет 1,20 Å). Существуют примеры [43], когда бромсодержащий «строительный блок» дает более стабильное соединение с ГС по сравнению с иодсодержащим, поскольку преимущество большей поляризуемости атома иода нивелируется недостатками, возникающими из-за геометрических соображений.

Как правило, сила ГС может регулироваться путем введения заместителей, повышающих электроноакцепторную способность атома, ковалентно связанного с галогеном. Такие заместители усиливают  $\sigma$ -дырку на атоме галогена, причем чем ближе электроноакцепторный атом к атому галогена, тем сильнее эффект. Например, в случае галогенаренов частичное или полное замещение атомов водорода атомами фтора или нитрогруппами приводит к увеличению размера и положительного потенциала  $\sigma$ -дырки на атоме галогена [44]. Подход, связанный с возможностью регулирования силы ГС, очень важен для супрамолекулярной химии. С его помощью можно создавать иерархические супрамолекулярные системы, которые подразумевают многоэтапный и последовательный синтез. Так, вначале может быть получен более структурно простой продукт посредством более сильных взаимодействий, который, в свою очередь, будет являться строительным блоком для последовательного процесса самосборки с помощью более слабых взаимодействий [45].

Ещё одной отличительной особенностью ГС является ее гидрофобность. Типичный донор галогенной связи (I, Br) гораздо менее гидрофилен, чем типичный донор ВС (-OH, -NH<sub>2</sub>). Эта разница дает ряд дополнительных возможностей для супрамолекулярного дизайна и его приложений. Так, например, адсорбция лекарственного средства и его доставка до цели нередко требует проникновения через клеточную мембрану. Атомы галогена вводят в лекарственные средства в том числе для того, чтобы повысить их липофильность и, соответственно, улучшить способность проникать через мембрану. С другой стороны, для хорошей растворимости лекарственного вещества в воде как раз может быть полезно присутствие -OH и -NH-групп. Галогенную связь можно рассматривать как гидрофобный аналог водородной связи. Например, 1,2-диiodтетрафторэтан нерастворим в воде, а этиленгликоль смешивается с водой в любых соотношениях. Сбалансированная комбинация нековалентных взаимодействий различных типов в работе с супрамолекулярными системами рассматривается в том числе и как один из способов направленного дизайна лекарственных препаратов [18].

### 1.1.1.3 Природа галогенной связи

Подход к описанию ГС с использованием концепции  $\sigma$ -дырки, который широко используется в литературе, хорошо объясняет поведение атомов галогенов как электрофилов. Однако существуют случаи, когда данной модели может быть недостаточно. Для более полного описания силы и направленности галогенной связи использовались также концепции переноса заряда, электростатическое, дисперсионное и поляризационное взаимодействия и др. Были предложены различные теоретические методы разложения энергии связи на различные компоненты и количественной оценки каждой из них [46, 47]. Однако в других работах [48] опровергается валидность такого подхода, поскольку полная энергия связи является физической

наблюдаемой величиной. Разложение же её на составляющие имеет лишь теоретическое значение, и эти составляющие не могут быть определены независимо друг от друга. Тем не менее, всестороннее изучение ГС необходимо для лучшего понимания ее природы. Далее более детально будет рассмотрен электростатический аспект ГС, так как, несмотря на развитие других подходов, он занимает главенствующую роль в ее описании.

#### 1.1.1.4 Электростатическая составляющая ГС

Это представление о ГС основывается на распределении электронной плотности атома галогена. В основном состоянии свободного атома галогена распределение его электронной плотности сферически симметрично, а электростатический потенциал  $V(r)$ , создаваемый вокруг атома галогена, положителен, поскольку вклад от ядра преобладает над электронами. Электростатический потенциал  $V(r)$  – это физическое свойство системы, которое оказалось достаточно удобной моделью для описания нековалентных взаимодействий. Его можно определить расчетным и экспериментальным путем (с помощью дифракционных методов). Обычно  $V(r)$  вычисляется на поверхности молекулы, так как именно этот, внешний, потенциал  $V_S(r)$  доступен соседним молекулам. При образовании атомами галогенов ковалентных связей происходит перераспределение электронной плотности и электростатический потенциал становится анизотропным [49, 50]. Электронная плотность атома уменьшается вдоль направления ковалентной связи, и увеличивается в перпендикулярном ей направлении. Таким образом, «форма атомов» становится сплюснутой с меньшим радиусом вдоль ковалентной связи, как изображено на Рис. 3.



Рис.3. Схематичное изображение распределения электронной плотности атома галогена.

В результате на поверхности галогена образуется область положительного электростатического потенциала, именуемая  $\sigma$ -дыркой [51]. Её можно рассматривать как локальный дефицит электронного заряда напротив  $\sigma$ -связи.

Наличие положительной  $\sigma$ -дырки объясняет электрофильное поведение атомов галогенов. Её строго определенная локализация объясняет направленность галогенной связи, а величина  $\sigma$ -дырки может быть связана с силой ГС. Как положение, так и величина  $\sigma$ -дырки могут значительно отличаться и между разными галогенами, и между разными соединениями одного и того же галогена. Это происходит из-за влияния поляризуемости и электроотрицательности атома галогена, а также зависит от электроноакцепторной способности фрагмента, связанного с галогеном (чем она выше, тем сильнее выражена  $\sigma$ -дырка и прочнее ГС).

### 1.1.2 Физико-химические методы изучения галогенной связи

Задолго до «повторного открытия» галогенной связи в конце 1990-х годов, несколькими физико-химическими методами (ИК, ЯМР и др.) была обнаружена способность хлора и более тяжелых галогенов вступать в специфические взаимодействия с атомами, обладающими неподелённой электронной парой. По мере роста интереса к ГС увеличивалось и число соответствующих опубликованных результатов исследований. Дальнейшее развитие аналитических методов позволило продвинуться в понимании природы галогенной связи, её геометрических и термодинамических особенностей. Ниже представлены примеры, когда с помощью физико-химических методов удается обнаружить и описать ГС.

#### 1.1.2.1 ИК- и КР-спектроскопия

Наблюдение за колебательными сдвигами при образовании комплексов является эффективным инструментом для обнаружения ГС. ИК- и спектроскопия комбинационного рассеяния, наряду с рентгеновской дифракцией и ЯМР-спектроскопией, являются наиболее часто используемыми методами изучения ГС. ИК спектроскопия чаще всего используется для определения удлинения связи, поскольку контакт  $R-X \cdots Y-R'$  ( $Y$  = основание Льюиса;  $X = I, Br$  или  $Cl$ ) слабый, целесообразно обсуждать спектры комплексов в смысле изменений в связях  $R-X$  и  $Y-R'$ . Взаимодействия между основаниями Льюиса и различными дигалогенами широко изучались с помощью ИК- и КР- спектроскопии. В этих работах [52–54] были выявлены некоторые общие закономерности. К ним можно отнести:

- сходство между изменениями в спектре при образовании ГС  $R-I \cdots Y$  и соответствующими изменениями в комплексах с  $BC$ ;
- появление в спектрах новых полос при образовании ГС из-за нарушения распределения симметрии заряда;



- Контакты  $Cl \cdots I$  сильнее и приводят к образованию более прочных комплексов, чем  $Br \cdots I$ .

Дальнейшие исследования были направлены на определение геометрических изменений, происходящих в растворе в соединениях с ГС, в частности, для трийодид-аниона. Так, с помощью КР-спектроскопии было показано, что этот анион демонстрирует бóльшую асимметрию в спиртах, чем в воде [55], в то время как другие исследования показали, что степень симметричности меняется в зависимости от растворителя в порядке ацетонитрил > этилацетат > этанол. Предполагается, что полярные протонные растворители обладают более сильным эффектом дестабилизации симметрии молекулы [56].

На серии ИК спектров комплекса диметилацетамида с диодом было показано появление второй полосы валентных колебаний  $C=O$  со сдвигом в красную область на  $43 \text{ см}^{-1}$ , в то время как валентная связь  $C-N$  сместилась в синюю область на  $70 \text{ см}^{-1}$  [57]. Эти результаты говорят о преимущественном взаимодействии иода с атомами кислорода, а не азота, что подтверждается также и данными РСА. Энтальпия связывания в данном комплексе составляет до  $-5,1$  ккал/моль. Сравнение этих результатов с таковыми для комплекса диоида и ацетона подтверждает важность индуктивного эффекта диметиламиногруппы, который увеличивает основность карбонильного кислорода и, таким образом, приводит к более стабильному комплексу.

В работе [58] были изучены колебательные спектры  $CF_3-X$  ( $X = I, Br$ ) в смесях с несколькими основаниями Льюиса. Было выявлено несколько важных особенностей, в частности, для триметиламиновых комплексов:

- появление низкочастотной полосы около  $100 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям контакта  $X \cdots N$ ;
- смещение в красную область полосы  $C-X$  на  $260 \text{ см}^{-1}$  (в случае  $X = I$ ) и на  $330 \text{ см}^{-1}$  ( $X = Br$ ) с повышением ее интенсивности;
- увеличение частоты симметричного изгиба  $C-N-C$  и растяжения  $C-N$  триметилamina в областях  $400$  и  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ , соответственно;

Таким образом, благодаря использованию таких спектроскопических методов, как ИК и КР, можно обнаружить галогенную связь, её влияние на контактирующие молекулы и, в некоторых случаях, даже предсказать её силу.

### 1.1.2.2 Методы рентгеновской дифракции

Рентгеновский анализ монокристаллов дает прямую информацию о геометрических особенностях отдельных молекул и их взаимном расположении в кристалле. Поэтому

неудивительно, что этот метод с самого начала играл ключевую роль в определении способности атомов галогенов взаимодействовать с донорами электронов. С помощью РСА можно определить как расстояние между донором и акцептором ГС, так и соответствующие углы. Несмотря на общее влияние упаковки, наблюдается закономерность: ГС тем сильнее, чем короче расстояние между атомами и угол ближе к  $180^\circ$  [59]. Анализ Кембриджской базы структурных данных (CSD) показал, что  $\sigma$ -дырка на атоме галогена контактирует преимущественно вдоль оси неподелённой пары  $n$ -донора электронной плотности. В случае контакта галогена с  $\pi$ -системой, связь направлена вдоль локальной оси симметрии  $\pi$ -орбитали.

В работе [18] были проанализированы наиболее часто встречающиеся доноры и акцепторы ГС. Три наиболее часто встречающихся типа акцепторов – это гетероатомы с неподелённой электронной парой ( $n$ -доноры),  $\pi$ -системы ( $\pi$ -доноры) и анионы.

Азотные функциональные группы выступают в роли акцептора ГС чаще всего. Атомы азота в  $sp^3$ -гибридном состоянии в циклических и ациклических, ароматических или алифатических аминах часто образуют сильную ГС. В структурных базах данных в большинстве представлены галогенные связи с третичными аминами [60], хотя также встречаются вторичные и первичные [61]. Среди ароматических аминов доминирует пиридин и его производные, которые чаще всего дают кристаллические продукты с ГС [62, 63]. Атомы азота в пятичленных циклах выступают в качестве акцепторов ГС реже, чем в шестичленных.

Точно так же, как гибридизация углерода, связанного с галогеном, влияет на донорную способность ГС, так и гибридизация азота влияет на его способность быть акцептором ГС. Поэтому  $sp$ -гибридизованный атом азота цианогруппы [64] может быть акцептором ГС, но значительно более слабым, чем  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизованные атомы азота. Атомы кислорода и серы тоже могут быть акцепторами галогенной связи, однако, сила ГС с участием азота в качестве акцептора, как правило, выше.

Атомы галогенов в галогенидах металлов могут выступать в роли акцепторов ГС [65], а благодаря низкой электроотрицательности металлов электронодонорная способность атома галогена увеличивается. Фактически атом галогена, связанный с металлом, действует как донор электронной плотности по отношению к электрофильному галогену, который связан с атомом углерода.

Образование галогенных связей с различными  $\pi$ -системами, например, двойными или тройными связями [66] и ароматическими фрагментами [67], было выявлено с помощью РСА. В принципе, любые системы, обладающие  $\pi$ -электронами, могут быть акцепторами ГС. Однако они участвуют в образовании такого взаимодействия только в отсутствие других более эффективных

акцепторов, например, атомов азота, кислорода и т.д. Это подтверждает, что  $\pi$ -системы являются менее эффективными акцепторами, чем большинство гетероатомов, содержащих неподеленные электронные пары. Это можно объяснить не столь выраженной локализацией электронной плотности в  $\pi$ -системе.

### 1.1.3 Применение супрамолекулярных систем с ГС

ГС способна влиять на разнообразные физико-химические свойства, в том числе люминесцентные, оптические, магнитные и др., в ряде случаев предопределяя их появление. Это может быть использовано в материаловедении. Ниже рассмотрен ряд примеров, как ГС может выступать в роли эффективного «инструмента».

#### 1.1.3.1 Хранение и разделение веществ

Хранение и разделение являются важными процессами, для которых широко используются различные материалы, в частности, пористые. Супрамолекулярное связывание, вернее, его специфичность играет здесь зачастую решающую роль. Как правило, для органических соединений наибольший вклад при этом вносит ВС, однако ГС также может существенно сказываться на селективности процессов, особенно в случае галогенсодержащих соединений. Один из первых подобных примеров был показан в работе [68]: авторы разделяли рацемическую смесь 1,2-дибромгексафторпропана с помощью бромида спартеина. В результате, благодаря образованию галогенных связей  $C-Br \cdots Br$  удалось выделить S-энантиомер.

Диодперфторалканы ( $I(CF_2)_mI$ , DIPFA) представляют собой класс ключевых промежуточных веществ в синтезе различных фторсодержащих соединений, включая промышленно важные полимеры. В работе [69] был представлен метод их эффективного разделения. Смесь  $DIPFA_m$  и диоида бис-(триметиламмоний)алкана  $((CH_3)_3N(CH_2)_nN(CH_3)_3 \cdot 2I$ , BTMAA) очень быстро кристаллизуется из раствора с образованием галогенных связей между атомом иода и иодид-анионом  $C-I \cdots I$ . При этом было установлено, что микрокристаллические порошки иодидных солей органических катионов могут избирательно и обратимо сорбировать DIPFA из газовой фазы, даже несмотря на отсутствие пористости. В ходе сорбции происходит обратимое изменение кристаллической решетки, в ходе которой появляется пространство для DIPFA. Также изменение в структуре солей BTMAA было показано при сорбции диоида, который включается в структуру в форме дискретного аниона  $I_4^{2-}$  [70].

Авторами [71] было показано, что комплексы  $[CuCl_2(3-Xpy)_2]$  реагируют с безводным газообразным HCl с образованием кристаллических солей  $(3-XpyN)_2[CuCl_4]$  ( $X = Cl, Br$ ;  $py =$  пиридин). Поглощение газообразного HCl вызывает изменение координационной сферы металла. Дальнейшие исследования показали, что главную роль в этом процессе играет изменение системы ВС и ГС. Реакции являются обратимыми, кроме того, данные комплексы

Cu(II) показали хорошую чувствительность к хлороводороду в диапазоне 200–20000 ppm. Эти же авторы расширили упомянутые выше исследования, подвергнув комплекс  $[\text{CuBr}_2(3\text{-Vpny})_2]$  воздействию паров водного HBr. Полученная кристаллическая соль  $(3\text{-VpnyH})_2[\text{CuBr}_4]$  имела другую кристаллическую структуру по сравнению с ее аналогом  $(3\text{-VpnyH})_2[\text{CuCl}_4]$ .

### 1.1.3.2 Каталитические свойства

Относительно недавно начали появляться работы, в которых доноры галогенной связи были использованы в качестве невалентных катализаторов. Так, описано [72] восстановление 2-фенилхинолина эфиром, катализируемое галогеноперфторалканами (рис. 4).

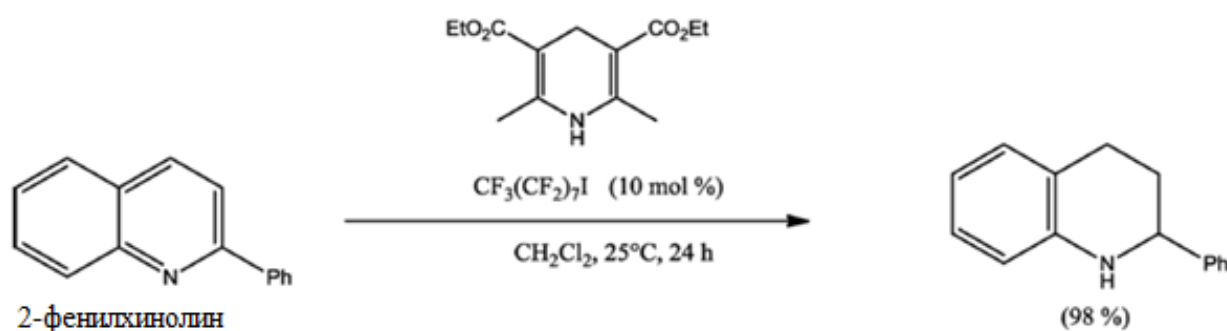
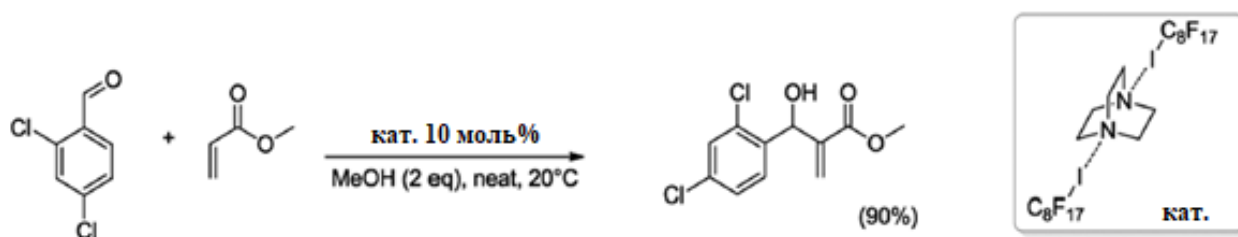


Рис. 4. Схема реакции восстановления 2-фенилхинолина в присутствии 1-иодперфтороктана [72].

На основании данных ЯМР на  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$  было показано, что активация субстрата для восстановления происходит через образование ГС между атомами I или Br катализатора и атомом азота в хинолине. В этих экспериментах были испытаны бром- и иодперфторалканы разной длины; выходы в реакциях достигают 98%. Более длинные перфторалканы дают более высокие выходы, а для катализаторов с аналогичной длиной алкильной цепи более высокие конверсии достигаются для иодзамещенных соединений. Эти выводы отлично согласуются с представлениями о ГС. Аналогичные реакции были проведены в присутствии иных акцепторов ГС; при этом также наблюдался каталитический процесс.

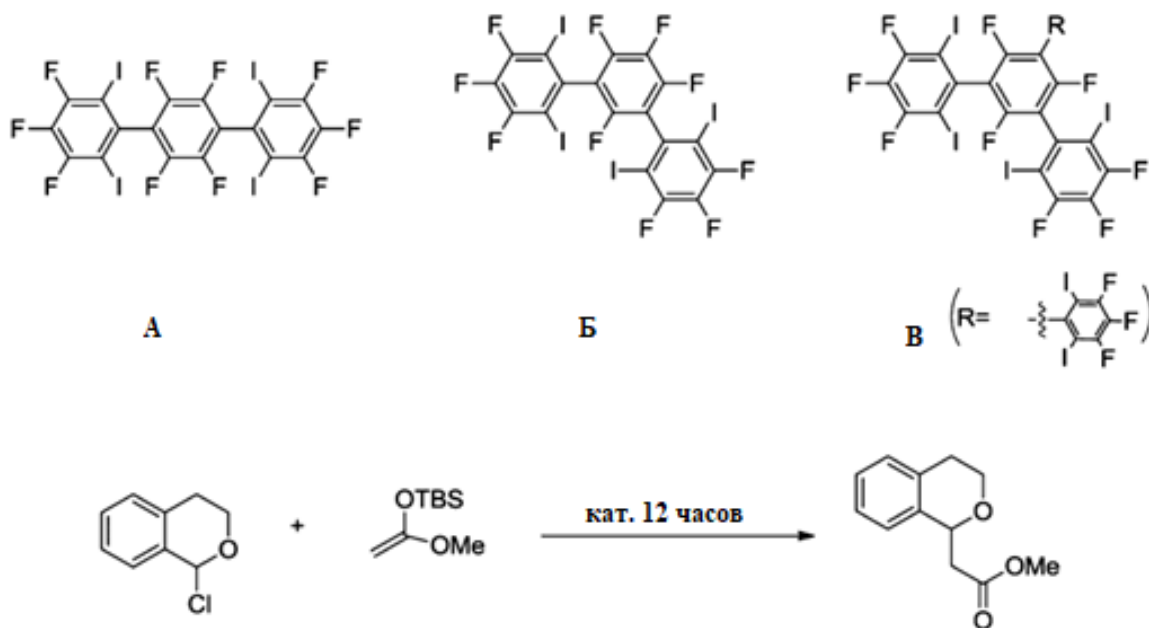
Важный аспект катализа - возможность удаления из реакционной смеси катализатора и его дальнейшая переработка. Авторы [73] синтезировали фторзамещенный органический катализатор реакцией диазабициклооктана с двумя эквивалентами перфтороктилиодида, получив комплекс с ГС (Рис. 5).



**Рис. 5.** Реакция Морита-Бейлиса-Хиллмана (слева) и катализатор (справа) [73].

Перфторированные цепи сильно влияют на растворимость катализатора, который может быть осажден из реакционной смеси и отфильтрован. Этот фторсодержащий катализатор был использован в реакции Морита-Бейлиса-Хиллмана между ароматическими альдегидами и акцепторами Михаэля (выходы до 92%). Выделенный из реакционной среды катализатор может быть использован повторно, хотя и с некоторым снижением его активности.

Нейтральные невалентные катализаторы на основе ГС могут иметь некоторые преимущества по сравнению с катионными. Последние, растворяясь только в полярных растворителях, могут быть применены к более ограниченному кругу органических реакций. Более того, проблемой может стать присутствие анионов, которые могут конкурировать с субстратом за образование галогенной связи. В работе [74] сообщалось о первом примере образования связи углерод-углерод, катализируемого ГС. Нейтральные доноры галогенной связи F, G и H (Рис. 6) были испытаны в реакции 1-хлоризохромана с силилкетенацетальями.



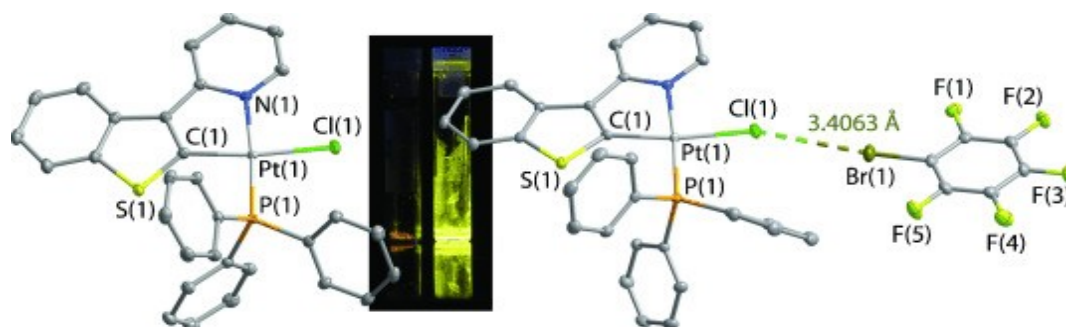
**Рис. 6.** Сверху: структуры нейтральных перфторированных доноров галогенной связи.  
Снизу: катализируемая ими [74].

Катализаторы были использованы в количестве 10 мол.% (12 ч, -78 °С). При использовании доноров ГС А и В достигнуты конверсии 37% и 91%, соответственно. При этом неиодированные аналоги не обладают каталитической активностью. Добавление сильных акцепторов ГС в реакцию смесь (20 мол. % хлорида тетрабутиламмония) делает полностью неактивными используемые доноры ГС, что доказывает её роль в процессе активации.

### 1.1.3.3 Люминесцентные свойства

Галогенная связь представляет собой эффективный дополнительный инструмент для «тонкой настройки» люминесцентных свойств, что особенно касается возможности использования в сенсорах [75]. Эффект тяжелого атома галогена интересен с точки зрения флуоресценции и фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии [76], однако он затрудняет получение флуоресцентного излучения с высоким квантовым выходом.

Авторы [77] впервые показали, что контакты галоген...галоген (I и II типов) могут быть использована для усиления люминесценции комплексов переходных металлов. Авторы получали сокристаллизаты слабо люминесцирующего комплекса платины  $[Pt(btpy)(PPh_3)Cl]$  ( $Hbtpy=2$ - $(2$ бензотиенил)пиридин; квантовый выход эмиссии  $QY = 0,03$ ) с различными перфторированными иод- и бромаренами  $C_6F_{6-n}X_n$  ( $X= Br, I, n=1, 2$ ), что вело к образованию соединений с ГС  $Pt-Cl \cdots X$ . Образование ГС приводило к усилению интенсивности люминесценции в 7-22 раза (Рис. 7); иодзамещенные доноры ГС более существенно влияли на усиление интенсивности, чем бромпроизводные.

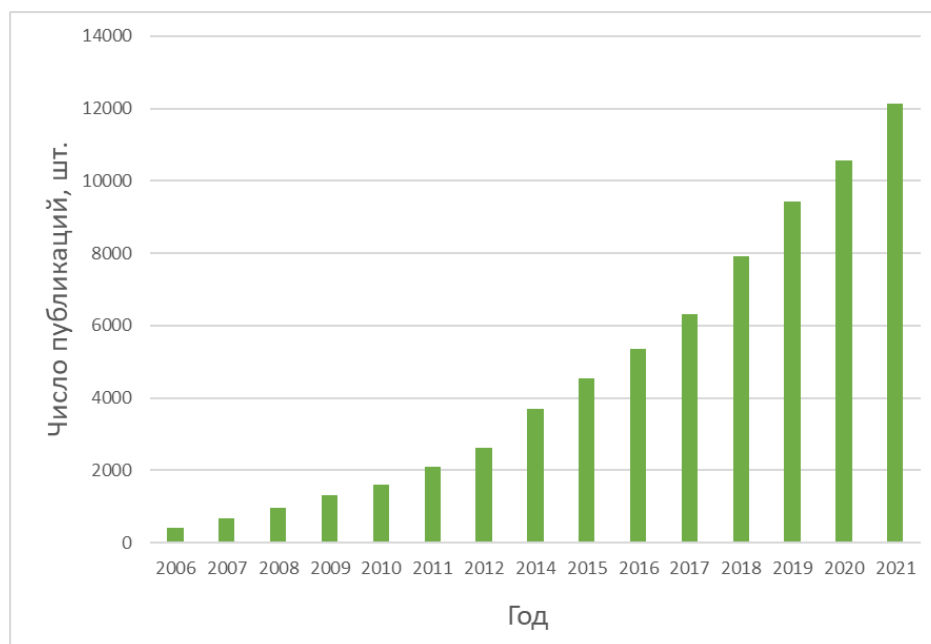


**Рис. 7.** Строение платинового комплекса  $[Pt(btpy)(PPh_3)Cl]$  (слева). Строение платинового комплекса с контактами галоген...галоген (справа). Эмиссия соединений при облучении УФ светом ( $\lambda=365$  нм) [77].

Такое увеличение интенсивности люминесценции авторы связывают с усилением спин-орбитального взаимодействия за счет эффекта тяжелого атома и одновременно с подавлением безызлучательного пути релаксации за счет увеличения жесткости хромофорного центра.

## 1.2 МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ИОДЗАМЕЩЕННЫМИ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИНКЕРАМИ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП, MOF, metal-organic framework) представляют собой класс координационных соединений, состоящих из одного или нескольких ионов металлов, которые соединены друг с другом с помощью мостиковых органических лигандов. Несмотря на то, что первые работы по данным материалам появились ещё в 1960-х годах [78, 79], интенсивное развитие данное направление получило относительно недавно – в конце XX-начале XXI в. [80–93].



**Рис. 8.** Число публикаций, содержащих в названии «metal-organic framework», согласно данным Web of Science на 26.12.2022.

Они имеют широкие перспективы применения в качестве функциональных материалов. В первую очередь, внимание привлекают пористые МОКП, многие из которых отличаются рекордными значениями доступного внутреннего объема, зачастую превосходя иные пористые материалы [93–103]. Они имеют огромный потенциал для использования в целом ряде областей, в частности, в гетерогенном катализе [104–108], процессах очистки, разделения и хранения таких промышленно важных газов, как метан, углекислый газ, ацетилен, водород [109–112], в технологиях адресной доставки лекарств [113–117], разработке люминесцентных сенсоров [118–124] и др. [125–130].

Развитие химии МОКП неразрывно связано с поиском новых органических «строительных блоков», поскольку именно их выбор в значительной степени определяет физико-химические свойства и области применения получаемых соединений. Строение и состав линкерных лигандов, связывающих отдельные ионы металла или их кластеры, напрямую влияет на строение

гипотетических пор и на селективность супрамолекулярного связывания субстратов внутри них. Ключевую роль в этих процессах чаще всего играет ВС. Тем не менее, можно предположить, что и иные типы нековалентных взаимодействий – ГС, халькогенная, пниктогенная и другие связи – способны оказывать влияние на них. Это направление исследований МОКП является сравнительно новым, однако ряд уже опубликованных работ [131–133] демонстрирует перспективность данного подхода.

С этой точки зрения перспективными «строительными блоками» можно считать иодсодержащие ди- или, при более широком рассмотрении, поликарбоновые кислоты, в особенности, ароматические. Дикарбоновые кислоты являются классическими линкерами в химии МОКП [134–136]; ранее было установлено [137–139], что их использование позволяет получать стабильные, пористые каркасы, которые могут быть использованы в различных областях. Как указано выше, иод, как правило, образует самые сильные галогенные связи; при этом его присутствие в качестве заместителя в ароматической поликарбоновой кислоте скорее благоприятно с точки зрения проявления выраженной  $\sigma$ -дырки (в силу электроноакцепторных свойств карбоксильных групп). Дополнительным аргументом в пользу изучения МОКП на основе иодзамещенных поликарбоновых кислот можно также считать и то, что введение атомов I во многие такие соединения описано в литературе [140–142] и зачастую отличается сравнительной простотой синтетических процедур.

Следует отметить, что в литературе представлено очень мало работ, в которых бы целенаправленно изучалась бы галогенная связь и её возможности в металл-органических координационных полимерах. Прямой поиск сочетания «metal-organic framework + halogen bond» в базе данных Scopus дает всего 63 результата, из которых 24 относятся к последним двум годам. Для сравнения, поиск по словам «metal-organic framework» выдает более 60 тыс. результатов, а «halogen bond» более 12 тыс. Таким образом, несмотря на бурное развитие каждой из этих тематик по отдельности на протяжении последних лет, количество работ, которые бы попытались их объединить, исчезающе мало.

Ниже представлено обобщение данных о представленных в литературе координационных полимерах с иодзамещенными ароматическими дикарбоновыми кислотами. В некоторых случаях авторы отмечали образование галогенной связи и её влияния на свойства координационных полимеров, в других же этого сделано не было. Тем не менее, анализ представленных ниже данных позволяет получить наиболее полную информацию о разработанности данной темы.



### 1.2.1 МОКП с 2-идтерефталатными лигандами

В работе [143] были получены МОКП известных структурных типов MIL-53 (Al) и UiO-66 (Zr), однако терефталевая кислота была частично или полностью заменена на 2-идтерефталевую для изучения структурных изменений, которые происходят при ее добавлении. Стоит отметить, что такой подход (использование одновременно нескольких кислот в одном МОКП) применяется достаточно часто и получил название «Multivariate MOFs (MTV-MOFs)» [144, 145]. Авторы показали, что с увеличением доли 2-I-bdc, уменьшается площадь поверхности и размер пор образцов (Рис. 9).

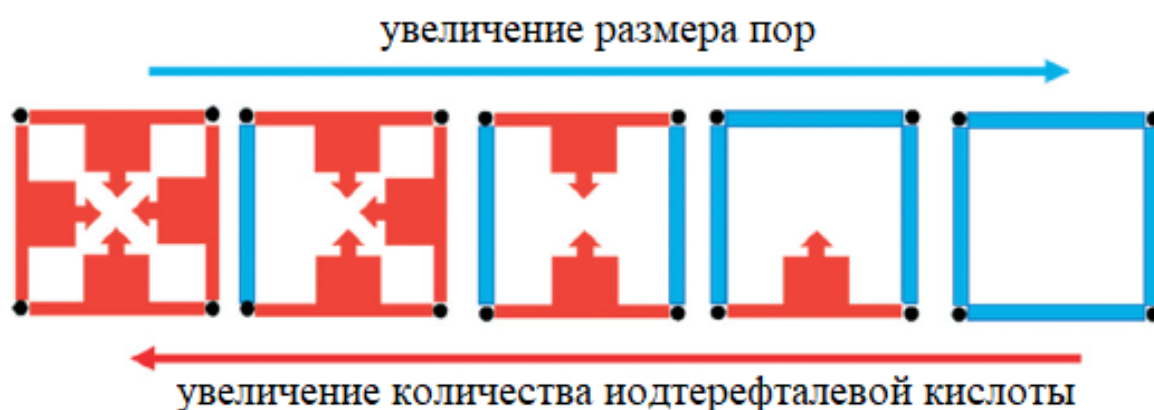


Рис. 9. Схематичное изображение влияния количества 2-I-bdc на размер пор МОКП [143].

Угол между атомами Al увеличивается с 108,9 до 124,9 в образцах, содержащих 25% и 100% 2-I-bdc, соответственно (Рис. 10). Для полученных МОКП изучена каталитическая активность в реакции окисления гидрохинона до бензохинона.

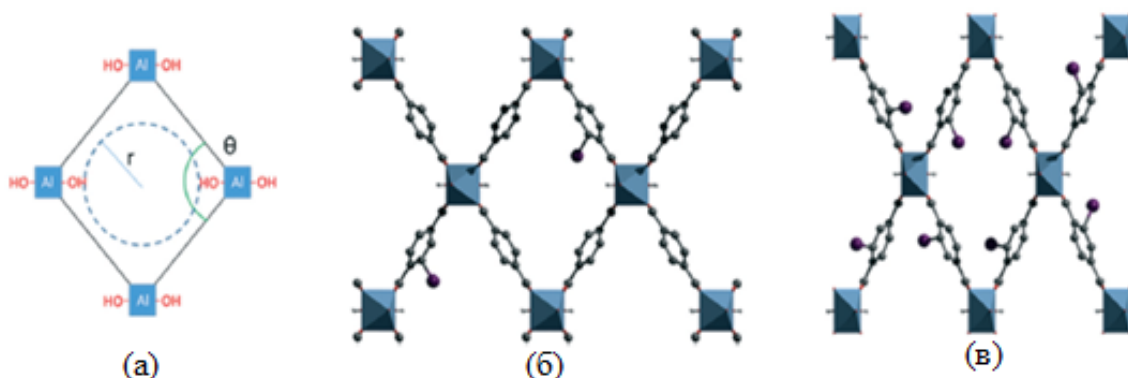
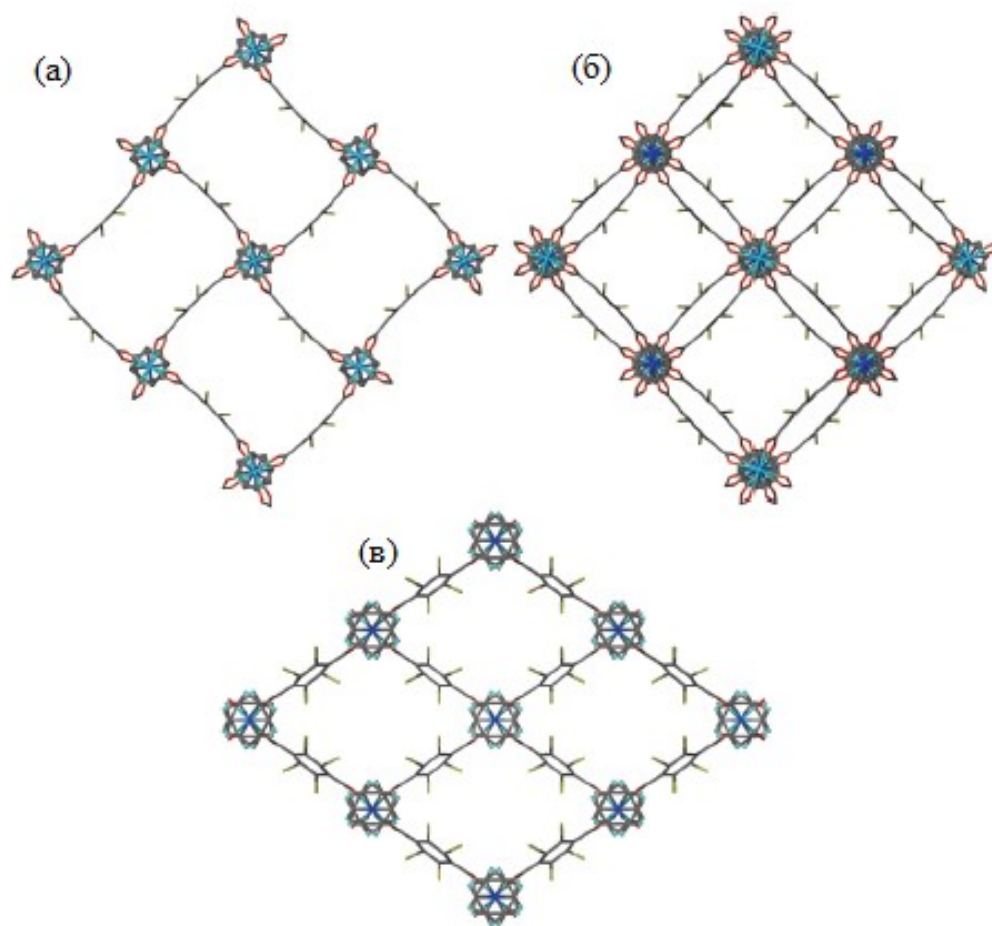


Рис. 10. Схематичное изображение поры (а), активированный MIL-53 с 25% содержанием 2-I-bdc (б), активированный MIL-53 с 100% содержанием 2-I-bdc (в). Атомы водорода не показаны [143].

Наивысшего выхода реакции (93%) удалось добиться при использовании координационного полимера UiO-66, содержащего 25% иодтерефталевой и 75% терефталевой кислот – по мнению авторов, это связано с оптимальным размером пор.

В работе [146] изучено влияние добавления галогензамещённой кислоты на строение металл-органического координационного полимера типа DMOF-1 ( $Zn_2(bdc)_2dabco$ ). Авторы также использовали подход «MTV-MOFs»; совместно с терефталевой кислотой были использованы 2-*I*-*bdc* и бромтерефталевая (2-*Br*-*bdc*) для получения  $[Zn_2(bdc)_{2-x}(2-I-bdc)_x(dabco)]$  и  $[Zn_2(bdc)_{2-x}(2-Br-bdc)_x(dabco)]$ , соответственно. Было показано, что увеличение количества галогенсодержащего лиганда в составе МОКП приводит к сужению пор, а также к изменению их формы (Рис. 11).

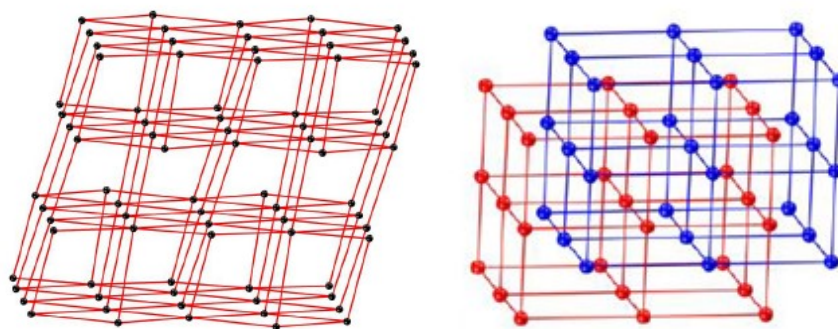


**Рис. 11.** Искривленные квадратные поры  $[Zn_2(bdc)(2-Br-bdc)(dabco)]$  (а), квадратные каналы  $[Zn_2(bdc)(1-Br-bdc)(dabco)]$  (б), ромбовидные поры  $[Zn_2(bdc)_{0,4}(2-Br-bdc)_{1,6}(dabco)]$  (в) [146].

В каркасах  $[Zn_2(bdc)_{2-x}(2-I-bdc)_x(dabco)]$  и  $[Zn_2(bdc)_{2-x}(2-Br-bdc)_x(dabco)]$  присутствуют искривленные квадратные поры при  $0 < x < 1,2$ , и поры ромбической формы при  $1,6 < x < 2$ . При этом минимальный размер пор наблюдается при значениях  $x=1,6-1,7$ , то есть зависимость размера пор

от содержания галогентерефталевой кислоты не линейна. Помимо этого, отмечается, что добавление бромтерефталевой кислоты повышает стабильность МОКП.

Авторы работы [147] синтезировали МОКП строения  $[\text{Cu}_2(2\text{-X-bdc})_2(\text{bpe})_2]$ , ( $x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и показали, что при использовании галогензамещенных кислот удается избежать эффекта взаимопрорастания, который наблюдается при синтезе аналогичного МОКП с терефталевой кислотой (Рис. 12). Кроме того, отмечается незначительное уменьшение размера пор при переходе от Cl (8,5 Å) к I (8,0 Å).

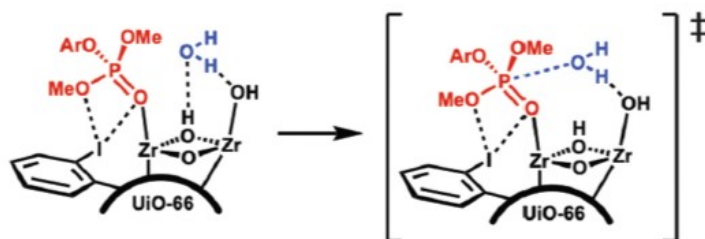


**Рис. 12.** Топология комплексов  $[\text{Cu}_2(2\text{-X-bdc})_2(\text{bpe})_2]$  (слева) и  $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{bpe})]$  (справа) [147].

Основное внимание в данной работе было уделено сорбционным свойствам полученных МОКП. Авторы разделяли смесь  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  при различном давлении (0,1, 0,3 и 1 атм.) и температуре (273 и 298 К). Селективность по отношению к  $\text{CO}_2$  растёт при понижении давления и температуры, причем наибольшую степень разделения демонстрирует образец, содержащий хлорзамещенный карбоксилат, а наименьшую – бромзамещенный.

В работе [8] синтезировали несколько МОКП  $\text{UiO-66-X}$  ( $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с галогензамещенными терефталевыми кислотами. Их изучали в процессе каталитического разложения диметил-4-нитрофосфата (DMNP), который является модельным соединением, имитирующим боевые отравляющие вещества нервно-паралитического действия. Константа скорости реакции при использовании иодсодержащего МОКП более чем в 4 раза превышает таковую для незамещенного UiO-66. Был также синтезирован образец UiO-66 с использованием подхода MTV-MOFs (50% 2-I-bdc и 50% bdc). Он показал «промежуточную эффективность», что позволило сделать вывод о том, что увеличение содержания иода в МОКП повышает скорость реакции. Дальнейшее изучение данного явления показало, что основным фактором, влияющим на скорость реакции, является образование двух ГС между атомом иода МОКП и молекулой

DMNP (Рис. 13). Наличие таких связей облегчает нуклеофильную атаку  $\text{H}_2\text{O}$  по фосфорному центру и, соответственно, гидролиз.

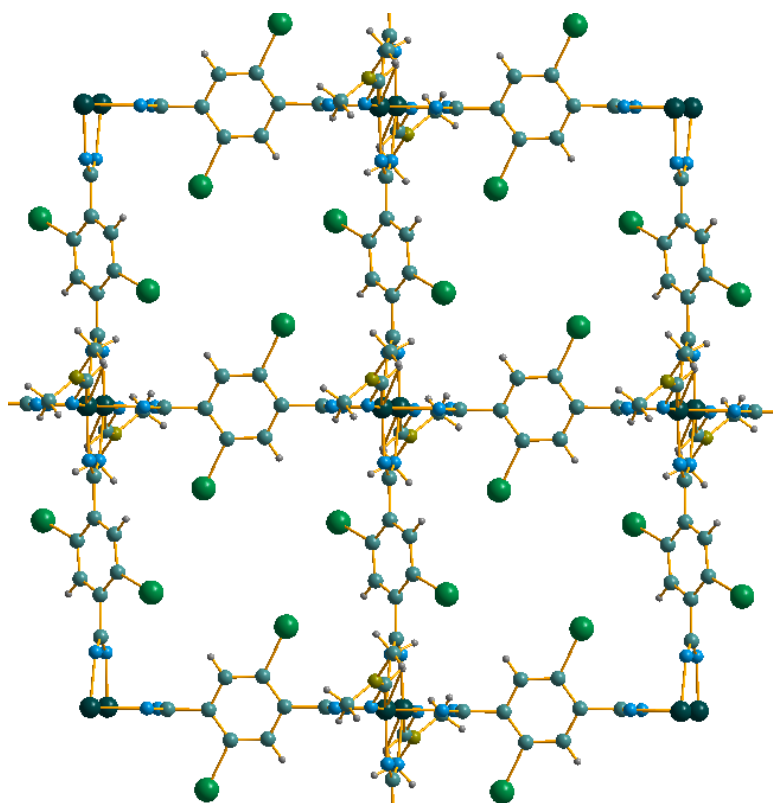


**Рис. 13.** Схематичное изображение механизма гидролиза DMNP. Пунктиром показаны нековалентные взаимодействия [8].

Авторы отмечают, что расстояние  $\text{C-I}\cdots\text{O}$  меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов на  $0,095 \text{ \AA}$  в случае  $\text{I-O(P)}$  и на  $0,233 \text{ \AA}$  в случае  $\text{I-O(Me)}$ . Дальнейшие расчеты с помощью теории функционала плотности показали, что, в сравнении с другими галогенами, на атоме иода локализуется наибольшая  $\sigma$ -дырка, благодаря чему и образуется ГС.

### 1.2.2 МОКП с 2,5-диодтерефталатными лигандами

На данный момент в литературе описан только один металл-органический координационный полимер с 2,5-диодтерефталатом состава  $[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})(\text{DMF})]$  [148]. Это двумерный координационный полимер, в котором каждый ион  $\text{Zn(II)}$  находится в искаженном квадратно-пирамидальном координационном окружении.  $\text{Zn(II)}$  координирован четырьмя атомами кислорода от четырех лигандов  $2,5\text{-I-bdc}^{2-}$  и одним атомом кислорода от DMF (Рис. 14). В описании структуры отмечено, что в данном МОКП наблюдается слабое взаимодействие  $\text{C-H}\cdots\text{I}$  между атомом водорода координированной молекулы DMF и атомом иода дииодтерефталевой кислоты.

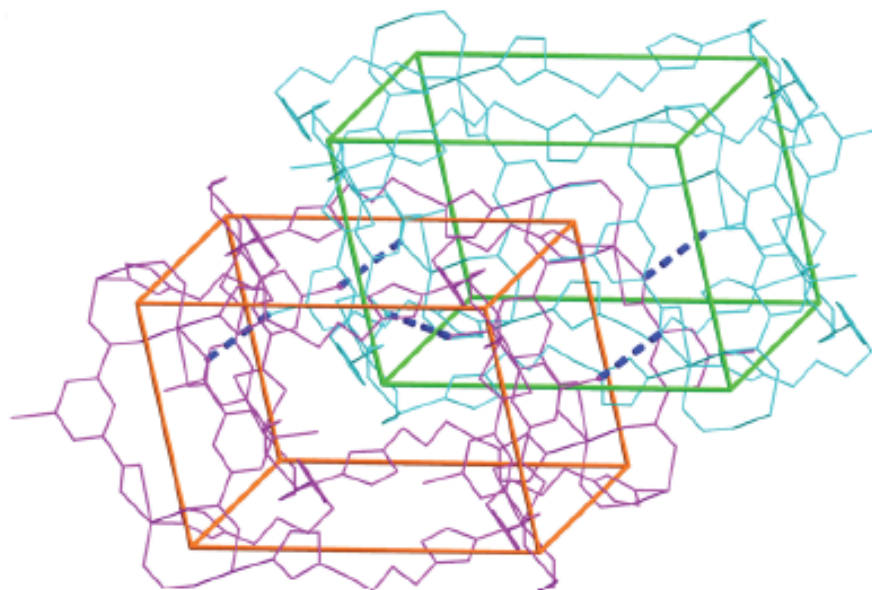


**Рис. 14.** Строение МОКП  $[Zn(2,5-I-bdc)(DMF)]$  [148].

Изучены люминесцентные свойства данного координационного полимера. При возбуждении на длине волны 338 нм наблюдаются максимумы флуоресцентной эмиссии при 477 и 507 нм, что относится к лиганд-центрированным переходам.

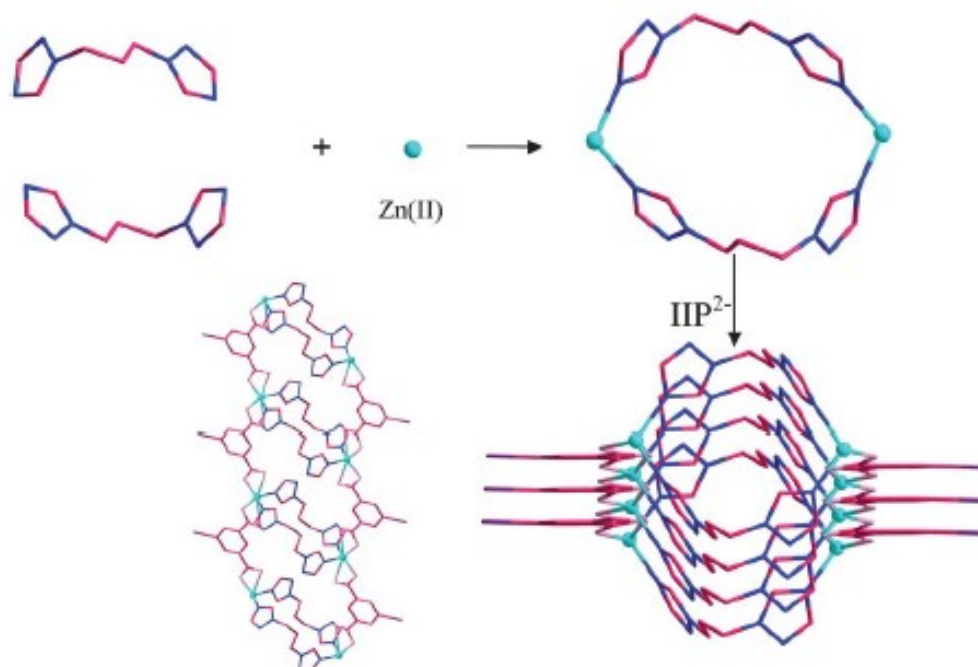
### 1.2.3 МОКП с 5-иодизофталатными лигандами

Из иодсодержащих кислот 5-иодизофталевая кислота является одной из самых изученных с точки зрения использования в химии металл-органических координационных полимеров. С ней описано около 50 структур [149–163], причем большая часть из этих работ изучает влияние ГС на строение и свойства полученных МОКП. Так, в работе [162] представлены методики синтеза трех координационных полимеров:  $\{[Zn(I-ipa)(btb)] \cdot 4H_2O\}$  (1),  $[Zn(I-ipa)(btb)]$  (2) и  $\{[Zn(I-ipa)(btp)] \cdot 2H_2O\}$  (3) ( btb - 1,4-бис(1,2,4-триазол-1-ил)бутан, 1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропан). **1** представляет собой трехмерный супрамолекулярный координационный полимер (образование 3D-структуры достигается благодаря нековалентным взаимодействиям). В данном МОКП нековалентные взаимодействия представлены  $\pi$ -стекингом между триазольными и бензольными кольцами и галогенной связью  $C-I \cdots I$  между анионными частями 5-иодизофталевой кислоты, которые входят в разные слои МОКП. **2**, полученный при несколько иных условиях, имеет кардинально иное строение: это трехмерный взаимопроросший МОКП, в котором два каркаса соединены между собой ГС  $C-I \cdots O$  (Рис. 15).



**Рис.15.** Двукратно проросший координационный полимер  $\{[\text{Zn}(\text{I-ipa})(\text{btb})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ , синим пунктиром изображены галогенные связи  $\text{C-I}\cdots\text{O}$  [162].

В отличие от первых двух МОКП, **3** содержит менее гибкий и более короткий линкер –1,3-бис(1,2,4-триазол-1-ил)пропана. Данный МОКП представляет собой, по определению, данному самими авторами [161], «одностенную  $\text{Zn}(\text{II})$ -органическую координационную трубку» (Рис. 16).

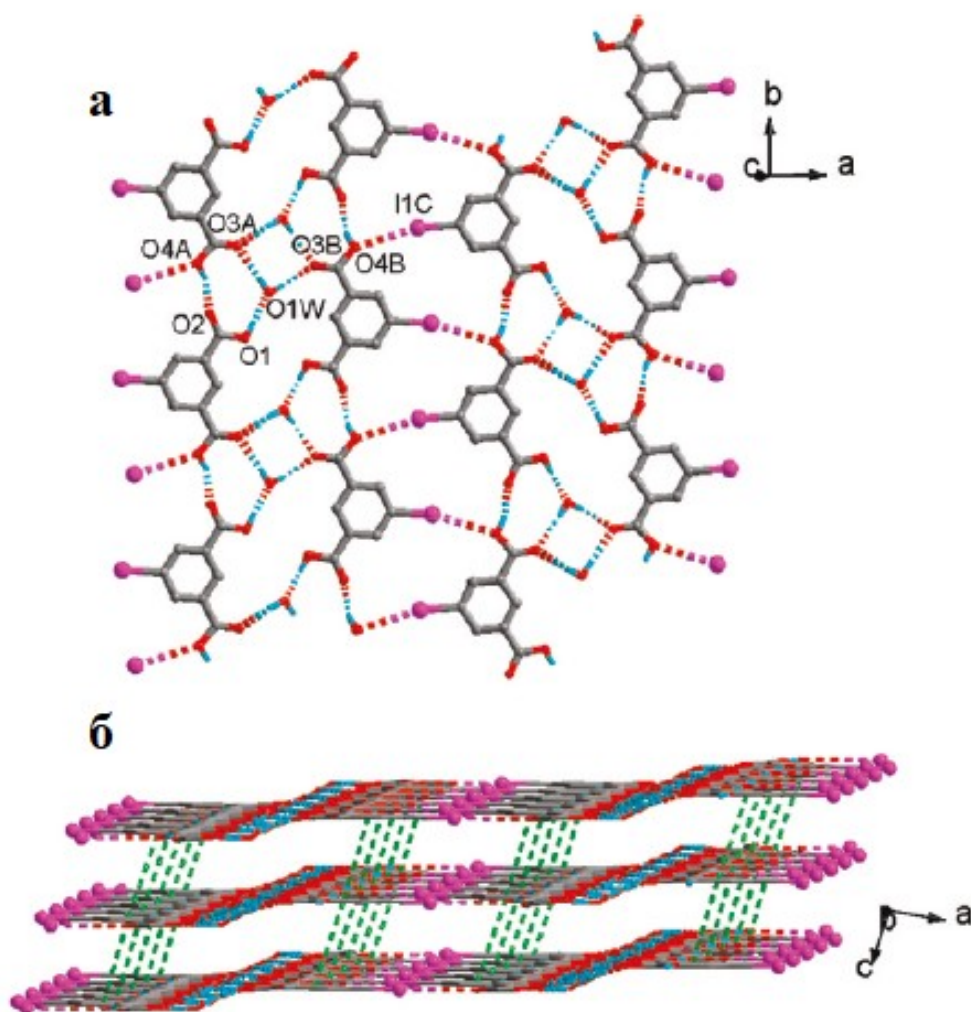


**Рис. 16.** МОКП  $[\text{Zn}(\text{I-ipa})(\text{btp})]$  [162].

Интересно, что в данном соединении также наблюдаются нековалентные взаимодействия – как ГС  $\text{C-I}\cdots\text{N}$  между изофталатом и триазольным кольцом, так и  $\pi$ -стекинг между двумя

бензольным кольцами соседних изофталатов. Для данных МОКП были записаны спектры флуоресценции с одной и той же длиной волны возбуждения. Для **1-3** возбуждение на длине волны 290 нм приводит к флуоресценции в синей области с максимумом на 469 нм (иодизофталева кислота имеет максимум в той же области). Авторы делают вывод, что координация изофталата не влияет на механизм эмиссии. Подобная эмиссия приписывается лиганд - центрированным  $\pi \cdots \pi^*$  переходам.

Помимо Zn(II), в [152] было изучено образование МОКП с иными d-элементами – кадмий, марганец и кобальт. Всего в данной работе описано 7 координационных полимеров, в каждом из которых наблюдаются различные типы нековалентных взаимодействий. Далее мы рассмотрим только те МОКП, в которых есть ГС. Вначале, однако, целесообразно рассмотреть структуру моногидрата 5-иодизофталева кислоты, описанного в этой же работе. В ней проявляется несколько типов нековалентных взаимодействий. Во-первых, водородные связи соединяют молекулы 5-иодизофталева кислоты друг с другом и с молекулами воды в бесконечные цепочки. Во-вторых, соседние цепочки связаны друг с другом ГС C-I $\cdots$ O между атомами иода и кислорода соседних цепочек (Рис. 17а). Наконец, с помощью  $\pi$ -стекинга бензольных колец 5-иодизофталева кислоты происходит связывание слоев друг с другом (Рис. 17б).



**Рис. 17.** Кристаллическая структура моногидрата 5-иодизофталевой кислоты.

Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [152].

В МОКП состава  $[Zn_2(I-ipa)_2(phen)_2(H_2O)]_n$  ( $phen=1,10$ -фенантролин) наблюдается слабое  $I \cdots \pi$  взаимодействие между атомом иода 5-иодизофталевой кислоты и фенантролином. Это позволяет плоским слоям изофталатов контактировать друг с другом, образуя трехмерную супрамолекулярную структуру.

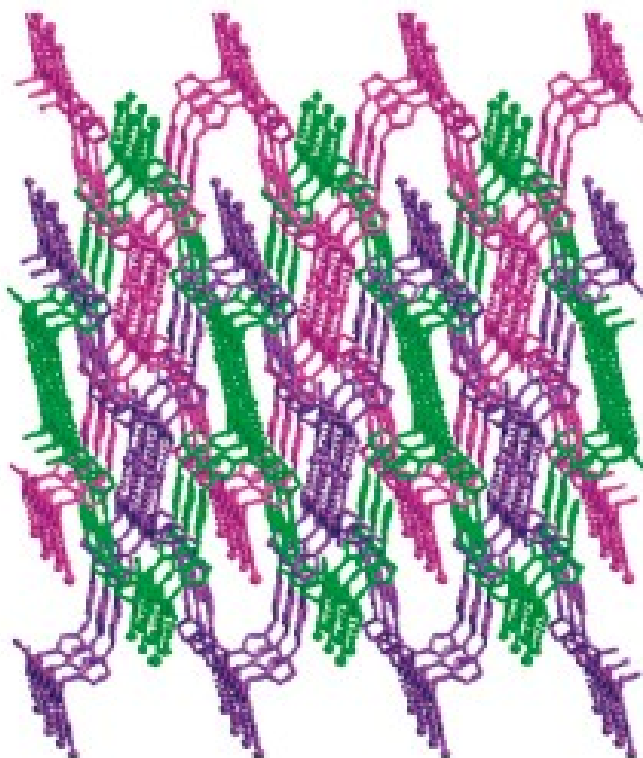
МОКП  $[Cd_2(I-ipa)_2(phen)_2]_n$  и  $[Mn_2(I-ipa)_2(phen)_2]_n$  являются изоструктурными. ГС сильно влияет на их строение. Внутри одного слоя наблюдаются контакты  $C-I \cdots O$ , в которых расстояние  $I \cdots O$  составляет от 3,35 до 3,45 Å. Слои соединяются друг с другом контактами  $I \cdots \pi$  между атомами иода и бензольным кольцами 5-иодизофталевой кислоты. Это приводит к образованию трехмерной супрамолекулярной структуры.

Поскольку анализ строения данных МОКП демонстрирует, что крупный хелатирующий фенантролиновый лиганд затрудняет формирование многомерной структуры, в следующих



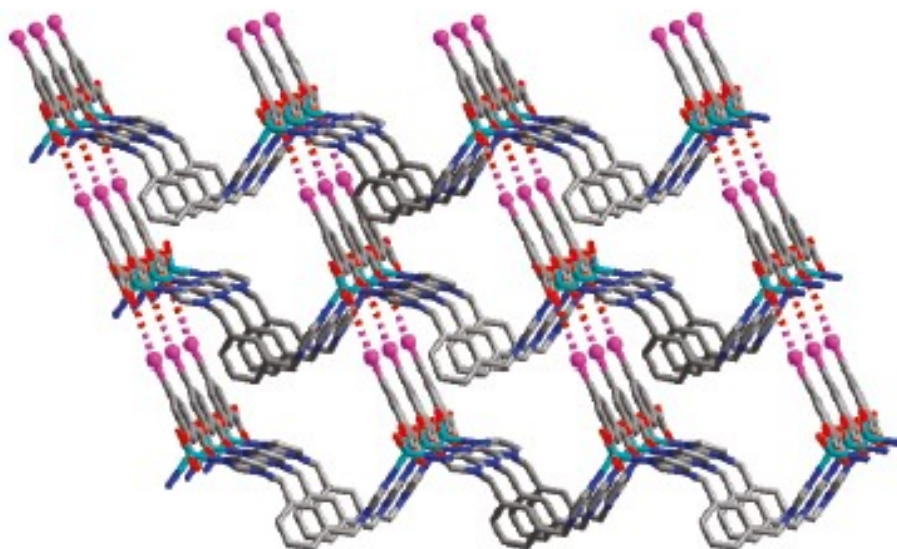
экспериментах был использован азотистый линкер bre. С его участием получен  $[\text{Mn}_4(\text{I-ira})_4(\text{bre})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ . В данном МОКП наблюдается контакт  $\text{I} \cdots \text{I}$ , расстояние между атомами иода составляет 3,62 Å, что значительно меньше, чем сумма их ван-дер-Ваальсовых радиусов (4,00 Å). Это первый пример в данной серии, когда именно за счет контактов между двумя галогенами одного и того же соединения удалось получить трехмерную структуру.

Строение координационного полимера  $[\text{Co}(\text{I-ira})(\text{p-bix})]_n$ , (p-bix = 1,4-бис(имидазо-1-илметил)-бензол) представлено на Рис. 18. В данном случае изофталатные линкеры соединяют атомы кобальта в бесконечные цепочки, связываемые p-bix в двумерные слои. Последние контактируют друг с другом посредством ГС  $\text{C-I} \cdots \text{O}$  (расстояния составляют 3,31 и 3,45 Å) с образованием трехмерного супрамолекулярного каркаса, который является трехкратно взаимопроросшим.



**Рис. 18.** Трехкратно взаимопроросший МОКП  $[\text{Co}(\text{I-ira})(\text{p-bix})]_n$  [152].

В  $[\text{Co}(\text{I-ira})(\text{m-bix})]_n$  (m-bix = 1,3-бис(имидазо-1-илметил)-бензол) также присутствует ГС. По аналогии с предыдущим случаем, она связывает соседние слои контактами  $\text{C-I} \cdots \text{O}$  (3,47 Å), с образованием трехмерного супрамолекулярного каркаса (Рис. 19).



**Рис. 19.** Строение МОКП  $[\text{Co}(\text{I-ira})(\text{m-bix})]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [152].

Изучение фотолуминесцентных свойств соединений данной серии подтверждает данные предыдущих работ, в которых говорится о том, что координация металлов не влияет на эмиссию, которая во всех случаях приписывается лиганд - центрированным  $\pi \cdots \pi^*$  переходам.

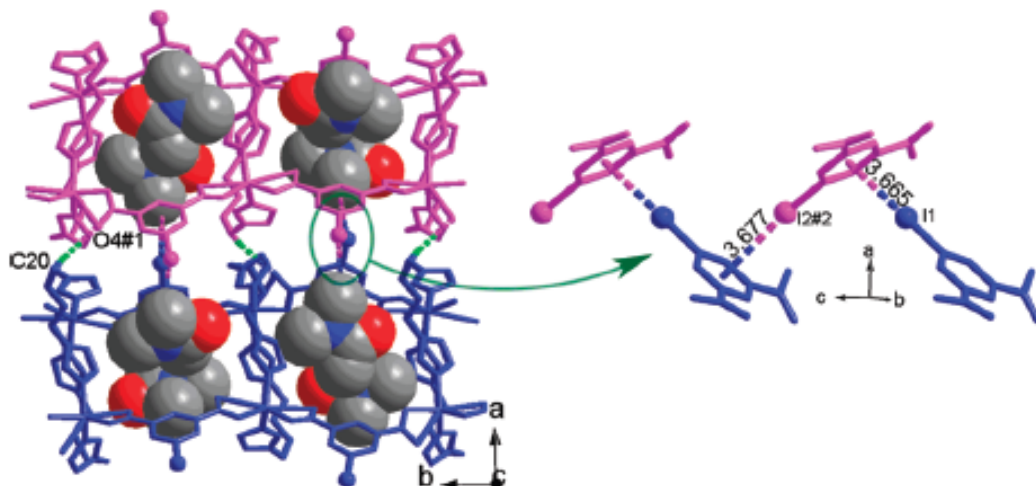
Работа [156] посвящена синтезу координационных полимеров на основе кобальта, 5-иодизофталевой кислоты и 1,1'-(1,4-бутандиенил)бис(имидазола) (bbi). При использовании разных растворителей (вода, этиленгликоль, DMF, ДМА) было получено 4 разных МОКП.

Структура  $[\text{Co}(\text{I-ira})(\text{bbi}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]_n$  содержит мотив, типичный для МОКП на основе анионов 5-иодизофталевой кислоты: цепочки соединяются в слои с помощью bbi. В данном соединении наблюдается галогенная связь  $\text{C-I} \cdots \text{I}$  (3,73 Å) между двумя фрагментами I-ira, благодаря чему образуется трехмерный супрамолекулярный каркас.

В структуре МОКП  $[\text{Co}_2(\text{I-ira})_2(\text{bbi})_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_3]_n$  наблюдается слабая ГС  $\text{C-I} \cdots \text{I}$  (3,87 Å). В данном случае благодаря этим контактам образуются двухмерные супрамолекулярные ассоциаты. Авторы связывают это с большим размером молекулы этиленгликоля, которая входит в структуру и препятствует формированию большего числа ГС.

В  $[\text{Co}(\text{I-ira})(\text{bbi}) \cdot \text{DMF}]_n$  авторы отмечают отсутствие галогенных связей. Они связывают это с тем, что в данном растворителе (диметилформамид) галогенная связь проигрывает конкуренцию более сильным нековалентным взаимодействиям (BC и  $\pi$ -стекинг). Однако при замене ДМФА на ДМА (диметилацетамид) образуется  $[\text{Co}_2(\text{I-ira})_2(\text{bbi})_2 \cdot 2\text{DMA}]_n$ , в структуре

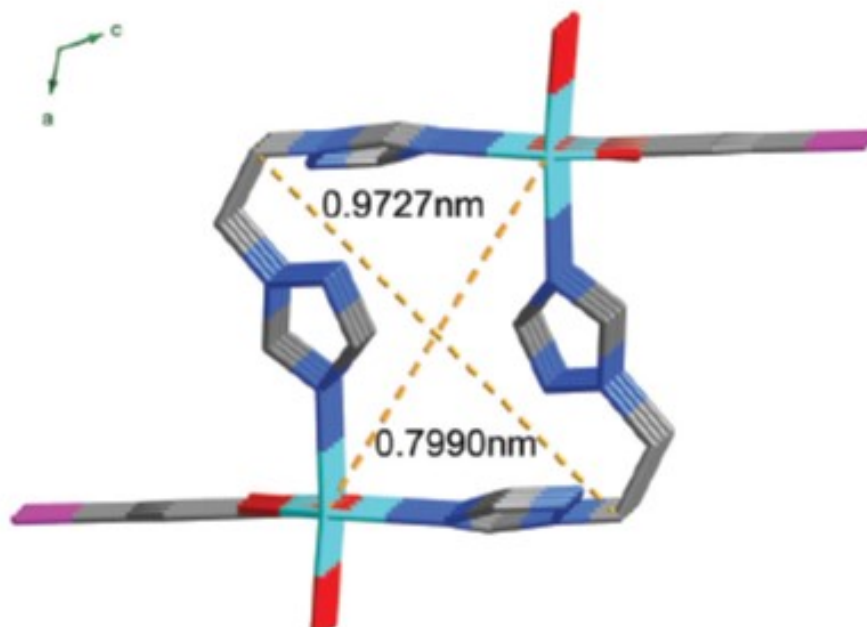
которого появляется ГС. Слои МОКП соединяются за счет нековалентных взаимодействий: ВС С-Н $\cdots$ О и ГС С-И $\cdots$  $\pi$  (Рис. 20), что дает трехмерную супрамолекулярную структуру.



**Рис. 20.** Строение  $[\text{Co}_2(\text{I-ipa})_2(\text{bbi})_2 \cdot 2\text{DMA}]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [156].

В данной работе отражено влияние используемого растворителя на тип галогенной связи и возможность её образования. Авторы указывают на то, что они проводили эксперименты по синтезу МОКП с аналогичной стехиометрией реагентов и в других растворителях: ацетонитрил, метанол, этанол, тетрагидрофуран, и 1,4-диоксан, однако ни в одном из этих случаев не удалось получить кристаллы пригодные для РСА.

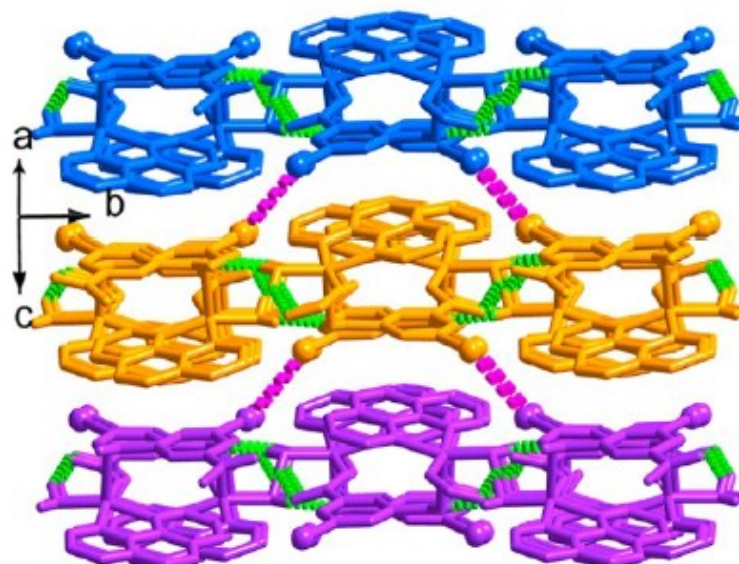
Работа [149] посвящена синтезу металл-органических координационных полимеров на основе Cd(II) и 5-иодизофталевой кислоты. Значительное влияние на строение полученных соединений оказывают нековалентные взаимодействия, в основном, однако, представленные ВС. Однако в случае  $[\text{Cd}(\text{I-ipa})(\text{bte})(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{bte} = 1,4\text{-бис}(1,2,4\text{-триазол-1-ил})\text{этан}$ ) в структуре проявляется также и ГС. Данное соединение представляет собой одностенную кадмий-органическую «трубку» (Рис. 21). Молекулы  $\text{bte}$ , соединяясь с Cd(II), создают стенку данной трубки, а за счёт I- $\text{ipa}$ -лигандов данная трубка растёт в длину. Далее за счет водородных связей эти трубки соединяются в слой. В свою очередь, слои контактируют между собой за счет ГС С-И $\cdots$ И (3,79 Å), образуя 3D-супрамолекулярную структуру. Для данного МОКП были изучены фотолюминесцентные свойства. Возбуждение на длине волны 290 нм приводит к флуоресцентному излучению в синей области с максимумом на 472 нм и плечом около 412 нм. Данный тип эмиссии относится к лиганд - центрированным  $\pi \cdots \pi^*$  переходам.



**Рис. 21.** Строение МОКП  $[\text{Cd}(\text{I-ipa})(\text{bte})(\text{H}_2\text{O})]_n$  [149].

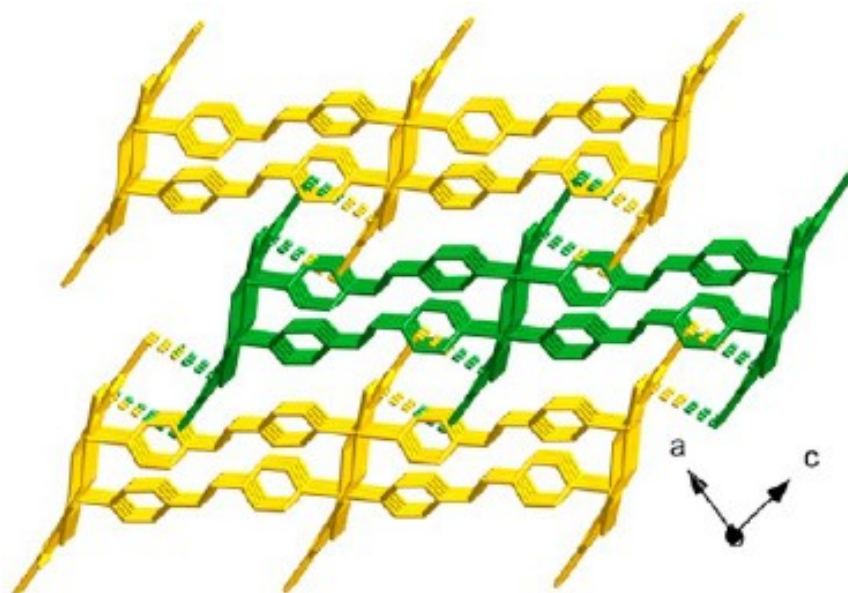
В работе [158] фокус был сделан именно на влиянии ГС на строение МОКП, а не только лишь на констатацию факта ее образования. Всего было получено семь МОКП на основе  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{I-ipa}$  и различных N-донорных лигандов. В первом из них,  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{I-ipa})_2(\text{phen})_3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4,5(\text{H}_2\text{O})]_n$ , наблюдается несколько типов нековалентных контактов. Благодаря ГС  $\text{C-I} \cdots \text{O}$  ( $3,14 \text{ \AA}$ ) между атомами иода и кислорода соседних 5-иодизофталатных лигандов образуются супрамолекулярные цепочки, которые посредством контактов  $\text{C-I} \cdots \pi$  ( $4,00 \text{ \AA}$ ) иода и  $\pi$ -системы  $\text{I-ipa}$  образуют 2D слой. Трехмерная супрамолекулярная структура образуется благодаря  $\pi$ -стекингу фенантролиновых лигандов из соседствующих слоев.

При замене  $\text{LiOH}$  на  $\text{NaOH}$  в реакционной смеси был получен координационный полимер  $[\text{Cu}(\text{I-ipa})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ , который отличается по строению от предыдущего. В данном случае цепочки формируются за счет ВС и принимают «ступенчатую форму» за счет того, что контакты  $\text{Cu-O}$  расположены под углом. Далее эти цепочки связываются в слои (также за счет ВС), которые контактируют между собой за счет слабых ГС  $\text{C-I} \cdots \text{I}$  (расстояние между атомами иода и центром бензольного кольца составляет  $3,99 \text{ \AA}$ ), образуя, таким образом, 3D супрамолекулярный каркас (Рис. 22).



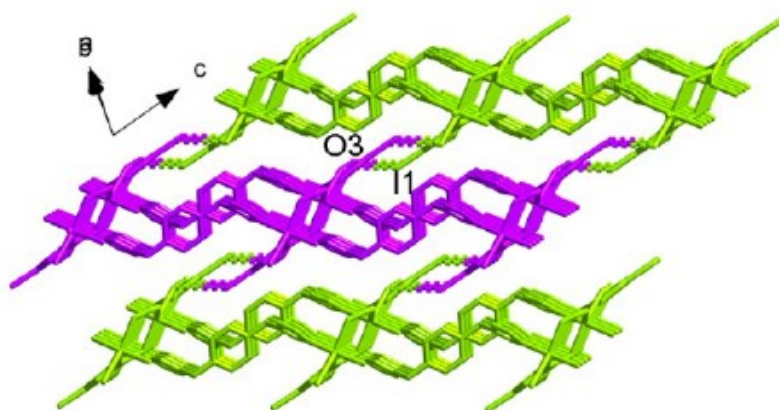
**Рис. 22.** Строение  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [158].

$[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bre}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  тоже имеет 3D супрамолекулярную структуру. Цепочки соединяются молекулами bre в 2D слои благодаря тому, что bre, в отличие от phen, является линкерным лигандом. Однако образование трехмерного каркаса за счет ковалентных связей в данном МОКП не наблюдается. Тем не менее, система ГС  $\text{C-I} \cdots \pi$  (3,85 Å) дает 3D структуру (Рис. 23).



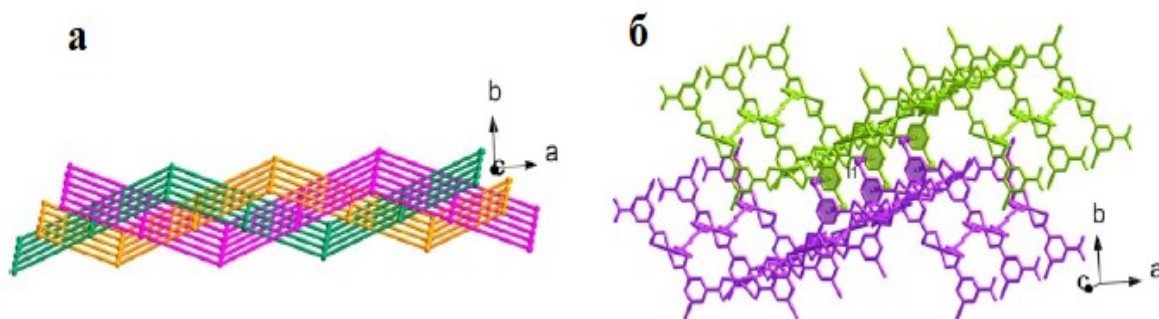
**Рис. 23.** Строение  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bre}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [158].

Строение  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{p-bix})]_n$  схоже с  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bre}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ , однако в нем слои смещены друг относительно друга, и поэтому реализуется другая ГС, а именно  $\text{C-I} \cdots \text{O}$  (3,48 Å) (Рис. 24).



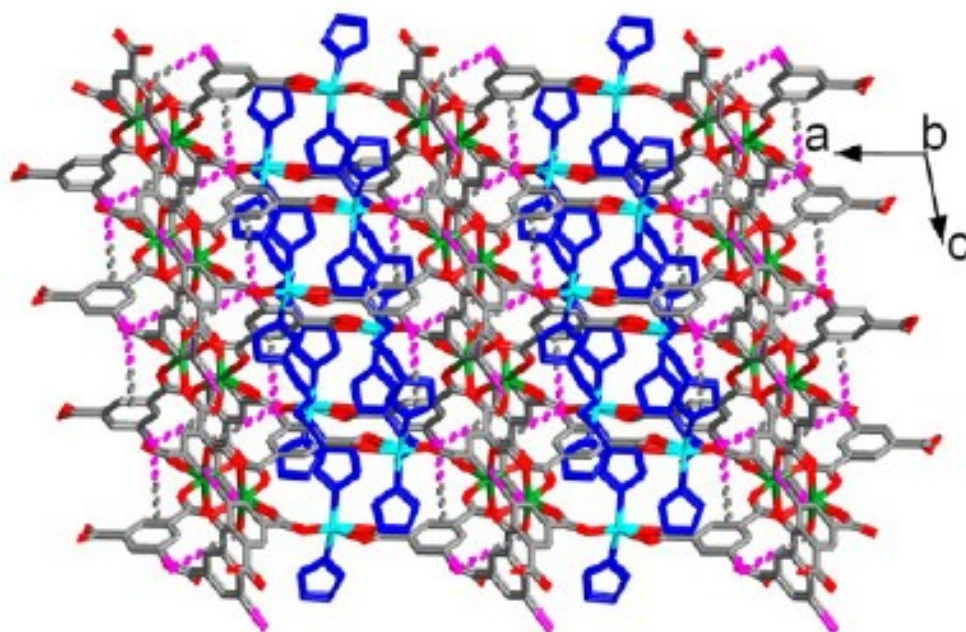
**Рис. 24.** Строение  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{p-bix})]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [158].

Координационный полимер  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bbi})]_n$  сильно отличается по своему строению от предыдущих. Он представляет собой ковалентно связанные цепочки, которые соединяются в слои с помощью  $\text{bbi}$ . Кроме того, каждый слой параллельно пронизывается двумя другими слоями, что приводит к образованию необычного 3-кратного взаимопрорастания (Рис. 25а). Далее слои связываются друг с другом посредством контактов  $\text{C-I}\cdots\pi$  ( $3,72 \text{ \AA}$ ) с образованием трехкратно взаимопроросшего трехмерного супрамолекулярного каркаса (Рис. 25б).



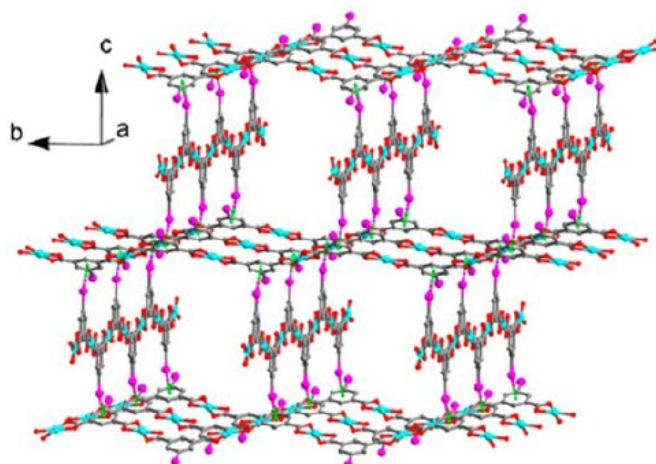
**Рис. 25.** Схематичное изображение трехкратного взаимопрорастания слоев  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bbi})]_n$  (а). Строение 3D супрамолекулярного каркаса  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bbi})]_n$ , пунктиром изображены взаимодействия  $\text{C-I}\cdots\pi$  (б) [158].

Следующий МОКП,  $[\text{Cu}_2(\text{I-ira})_2(\text{bbi})\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ , был получен по аналогии с предыдущим образцом путем двукратного уменьшения количества  $\text{bbi}$  в реакционной смеси. Это привело к значительному изменению в структуре. Данный комплекс представляет собой результат самосборки двумерных слоев изофталатов  $\text{Cu}(\text{II})$ , которые за счет N-донорных лигандов соединяются в трехмерную структуру. В данном случае роль галогенной связи, по-видимому, не столь сильна, хотя данный тип нековалентных взаимодействий также проявляется (контакты  $\text{C-I}\cdots\pi$ ,  $3,81 \text{ \AA}$ ) (Рис. 26).



**Рис. 26.** Строение  $[\text{Cu}_2(\text{I-ira})_2(\text{bbi}) \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [158].

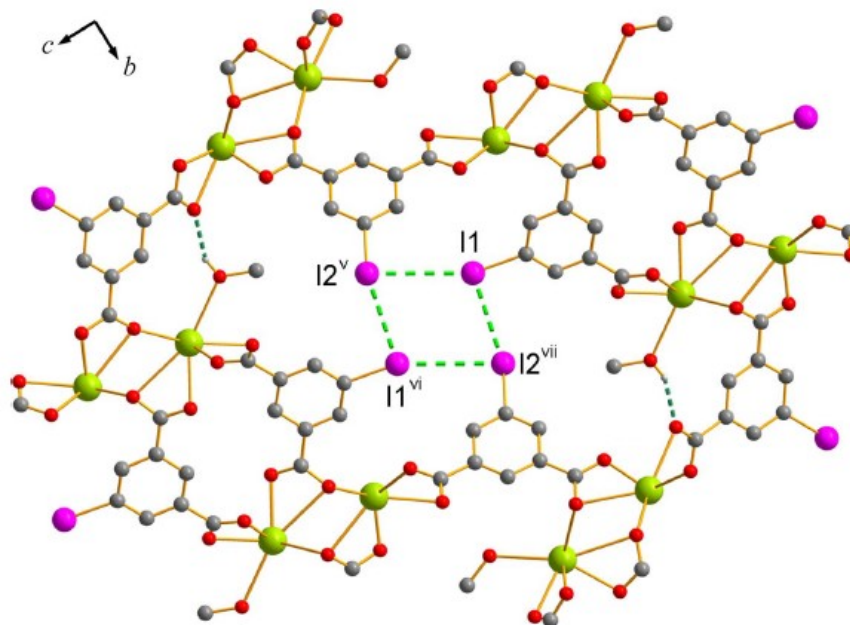
Схожая ситуация наблюдается в структуре МОКП  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bpp}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  ( $\text{bpp} = 1,3$ -бис(4-пиридил)пропан). В нем цепочки, состоящие из  $\{\text{Cu}(\text{bpp})\}$ , соединяются с цепочками  $\text{Cu-I-ira}$ , образуя трубчатые структуры (рис. 27), которые контактируют друг с другом посредством ГС между I-ira-лигандами, образуя взаимопроросшую трехмерную структуру. Роль ГС  $\text{C-I} \cdots \pi$  (3,65 Å), по мнению авторов, заключается в дополнительной стабилизации структуры.



**Рис. 27.** Строение  $[\text{Cu}(\text{I-ira})(\text{bpp}) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [158].

В [161] было описано строение МОКП на основе Pb (II) и I-ira состава  $[\text{Pb}_2(\text{I-ira})_2(\text{MeOH})]_n$ . В нем атомы свинца, связанные карбоксилатными группами, образуют одномерные бесконечные цепи. Эти цепи соединяются друг с другом посредством водородных связей с атомом кислорода

из координированного метанола с образованием 2D слоя. Далее эти слои, с помощью ГС между I-ira-лигандами, связываются друг с другом, образуя, таким образом, 3D структуру. Примечательно, что в данной структуре существует тетраядерный ромбовидный фрагмент I<sub>4</sub>, в котором атомы иода связаны друг с другом ГС C-I...I (3,92 и 3,88 Å) (Рис. 28).

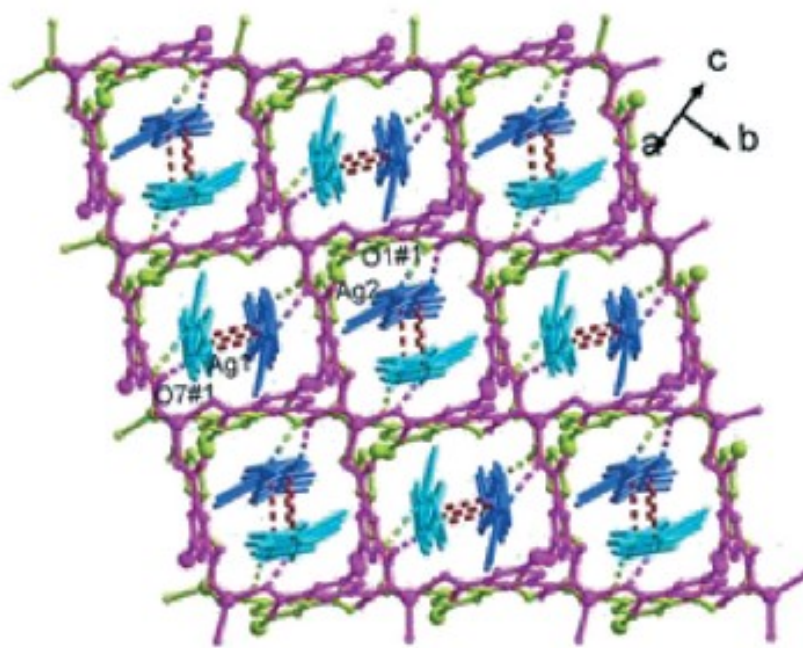


**Рис. 28.** Вид тетраядерного фрагмента I<sub>4</sub> в структуре [Pb<sub>2</sub>(I-ira)<sub>2</sub>(MeOH)]<sub>n</sub> [161].

Авторы отмечают, что подобные структурные мотивы ГС ранее не наблюдались в химии иодсодержащих металл-органических координационных полимеров. Предполагается, что такие взаимодействия вносят дополнительный вклад в стабилизацию каркаса.

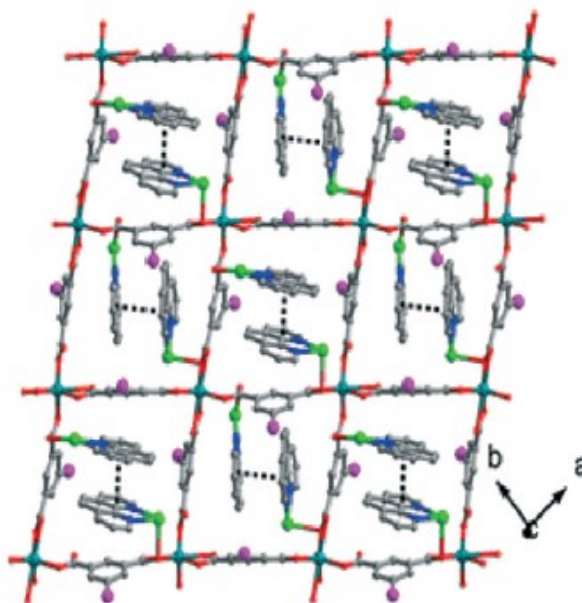
В работе [150] изучали гомо- и гетерометаллические МОКП на основе Cd(II), Ag(I) и 5-иодизофталевой кислоты. Комплекс {[Ag<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)][Cd(I-ira)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> был синтезирован гидротермальным методом (в качестве источника серебра использовался AgO). В данном комплексе хорошо видны два типа координационных полимеров различной структуры: это «хозяин», состоящий из слоев изофталатов кадмия [Cd(I-ira)<sub>2</sub>]<sub>2-</sub> и «гость», представляющий собой металл-органическую цепь [Ag<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>. Полимерные структуры с подобными мотивами встречаются довольно редко. Два слоя 5-иодизофталатов кадмия контактируют друг с другом за счет ГС C-I...O (3,11 и 3,25 Å), образуя, таким образом, пористую структуру. Внутри этих пор, находятся цепочки [Ag<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, которые связаны с каркасом «хозяина» за счет слабых контактов Ag...O и электростатических взаимодействий (Рис. 29).





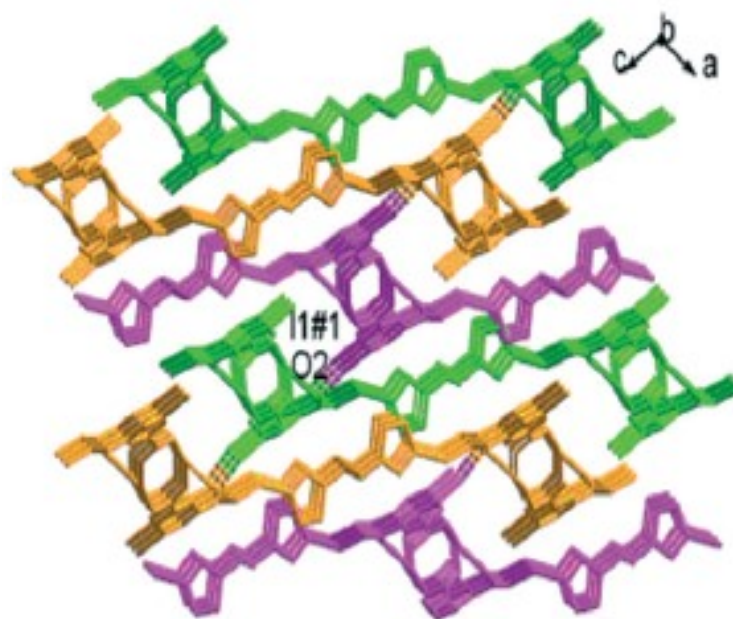
**Рис. 29.** Строение  $\{[Ag_2(bipy)_2(H_2O)][Cd(I-ira)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [150].

Строение координационного полимера  $[Ag_2(I-ira)(bbi)_{0,5}]_n$  является достаточно тривиальным для МОКП на основе 5-иодизофталата. В нем цепочки изофталатов серебра соединяются в слои с помощью N-донорных лигандов bbi, которые далее «сшиваются» контактами  $C-I \cdots O$  ( $3,27 \text{ \AA}$ ) с образованием 3D супрамолекулярного координационного полимера (Рис. 30).



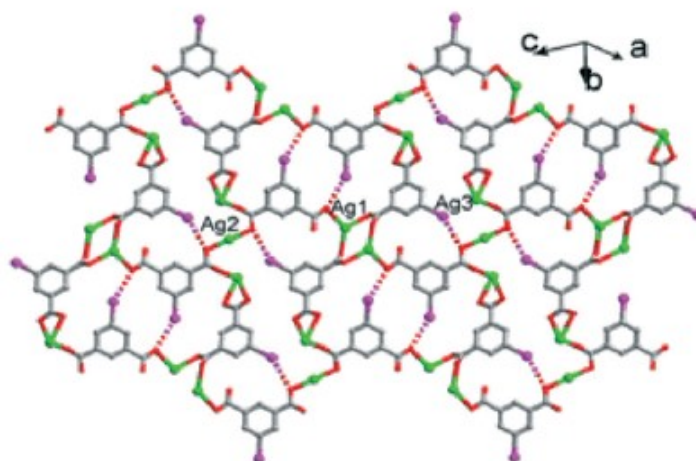
**Рис. 30.** Строение  $[Ag_2(I-ira)(bbi)_{0,5}]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [150].

Координационный полимер  $\{[Ag(I-ira)][Ag(bpe)]\}_n$  похож по своему строению на рассмотренный выше гетерометаллический МОКП. В нем также есть два типа серебросодержащих фрагментов  $[Ag(I-ira)]^-$  и  $[Ag(bpe)]^+$ , которые связаны друг с другом нековалентными и электростатическими взаимодействиями.  $[Ag(I-ira)]^-$  представляет собой цепочки 5-иодизофталатов серебра, которые контактируют друг с другом за счет ГС  $C-I \cdots O$  (3,40 Å) и образуют 2D слои (Рис. 31).  $[Ag(bpe)]^+$  также представляет собой цепочки, которые соединяются за счет электростатических и слабых  $Ag \cdots O$  взаимодействий, что ведет к образованию 3D супрамолекулярного каркаса.



**Рис. 31.** Строение  $\{[Ag(I-ira)][Ag(bpe)]\}_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [150].

Более простое строение имеет комплекс  $[Ag_4(I-ira)_2(p-bix)_2]_n$ . В нем 5-иодизофталаты серебра представляют бесконечный двумерный слой (Рис. 32). Внутри данных слоев есть ГС  $C-I \cdots O$  (3,23 и 3,34 Å). Мостиковые лиганды *p-bix* соединяют слои друг с другом, образуя 3D координационный полимер.

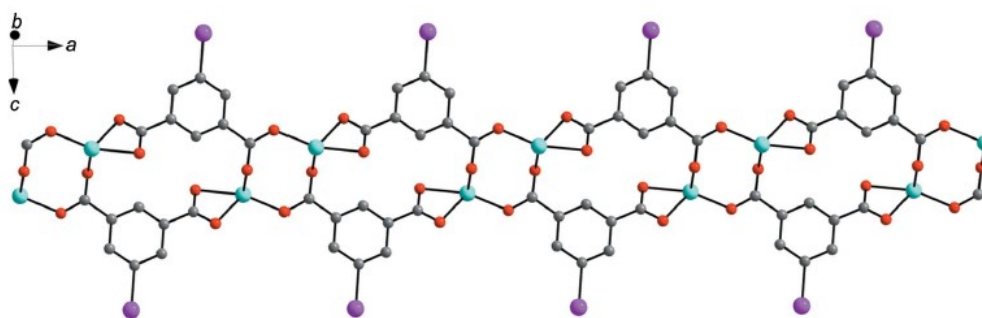


**Рис. 32.** Строение  $[Ag_4(I-ira)_2(p-bix)_2]_n$ . Нековалентные взаимодействия изображены пунктиром [150].

Авторы изучили фотолюминесцентные свойства приведенных комплексов. Как и в рассмотренных выше случаях, было показано, что координация 5-иодизофталевой кислоты не влияет на механизм эмиссии.

В [151] описывается два координационных полимера на основе цинка, кадмия и анионов 5-иодизофталевой кислоты. В одном из них,  $[Cd_2(I-ira)_2(bpe)(CH_3OH)_2]_n$ , есть выраженная ГС. Комплекс состоит из цепочек  $[Cd_2(I-ira)_2]_n$ , которые через мостиковые bpe связываются в 2D слой и далее с помощью ГС  $C-I \cdots O$  (3,49 Å) и  $\pi$ -стекинга собираются в 3D-структуру.

В работе [153] получен комплекс кобальта  $[Co(I-ira)(bimb)]_n$ . Изофталатные линкеры связывают атомы кобальта в двойную цепочку таким образом, что атомы иода направлены в противоположные стороны (Рис. 33). Далее эти цепочки связываются мостиковыми лигандами bimb в трех направлениях с образованием трехмерной структуры. ГС, в данном случае, представлена довольно сильными контактами связи  $C-I \cdots O$  (расстояние между атомами иода и кислорода составляет 3,07 Å) которые связывают между собой два независимых каркаса, образуя двукратно проросший координационный полимер.



**Рис. 33.** Строение цепочек  $[Co(I-ira)(bimb)]_n$  [153].

Позже другой группой авторов [159] был получен изоструктурный комплекс на основе никеля  $[\text{Ni}(\text{I-ipa})(\text{bimb})]_n$ . В нем длина ГС  $\text{C-I}\cdots\text{O}$  составляет 3,03 Å.

#### 1.2.4 МОКП с 2,2'-диiodo-4,4'-дифенилдикарбоксилатными лигандами

В [164] (по нашим данным, эта работа стала первой, в которой бы описывался МОКП с анионом данной кислоты) представлено строение ряда координационных полимеров, в том числе  $[\text{Cu}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})_2(\text{Py})_{1,67}(\text{H}_2\text{O})_{0,33}] \cdot (\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_{2,33}$ . Это пористый трехмерный дважды взаимопроросший каркас, имеющий только один тип пор диаметром 8,7 Å. В данной работе авторы измерили изотермы адсорбции ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) на нескольких МОКП, содержащих в своем составе  $\text{R}_2\text{-bpdc}$  ( $\text{R} = \text{CN}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{I}$ ). Интересно, что в случае сорбции  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , иодсодержащий образец показал наименьшую емкость, в то время как в случае  $\text{CO}_2$  его емкость оказалась сопоставима с метилированным образцом.

Авторы [165] описали ряд МОКП, принадлежащих к типу IRMOF-9 с составом  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{R}_2\text{-bpdc})_3]$ , ( $\text{R} = \text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{I}$ ). Данные МОКП представляют собой трехмерные, пористые, взаимопроросшие каркасы. Основное внимание в данной работе уделено изучению поглощения  $\text{CO}_2$ ; показано, что для взаимопроросших МОКП наблюдается следующая тенденция: наличие, помимо крупных пор (10-12 Å), пор меньшего размера (6-8 Å) играет ключевую роль в сорбционной ёмкости этих координационных полимеров. Функционализация взаимопроросших каркасов за счёт введения заместителей в bpdc сильно снижает количество таких пор, делая такие МОКП менее эффективными в поглощении углекислого газа.

В [166] описан новый МОКП  $\text{UiO-67}(\text{I})_2$ , состава  $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{I}_2\text{-bpdc})_6]$ . Он состоит из шестиядерных фрагментов  $\{\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\}$ , которые соединяются между собой за счёт карбоксилатных лигандов bpdc, с образованием кубического трехмерного каркаса (Рис. 34).

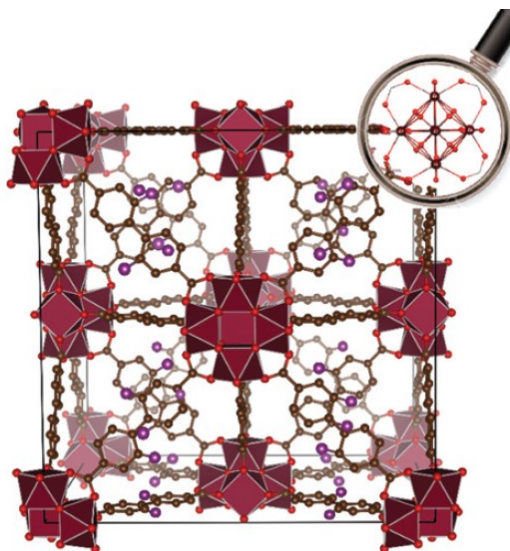
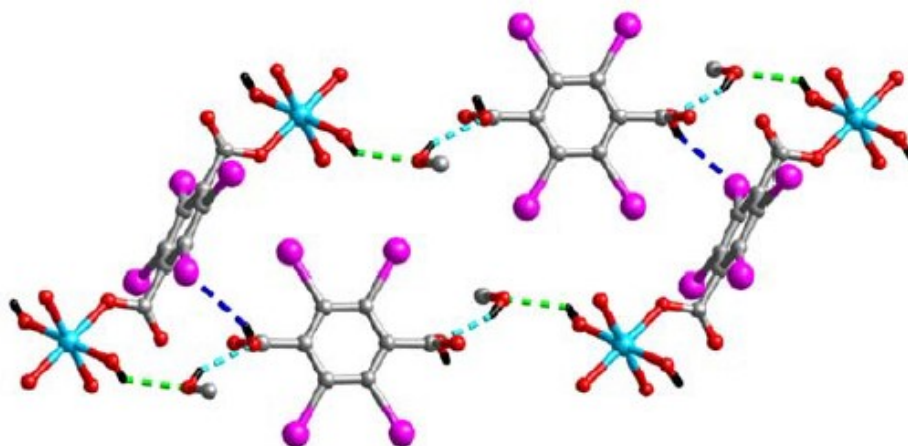


Рис. 34. Строение МОКП  $\text{UiO-67}(\text{I})_2$  [166].

Данный МОКП и «обычный» UiO-67 были исследованы в качестве сенсоров для галогенированных ароматических соединений, таких, как моно- и дигалогензамещенные бензолы. Авторы наблюдали тушение люминесценции при добавлении растворов органических соединений к МОКП, причем на образце, содержащем иод, эффективность тушения оказалась выше в среднем на 25-35%. Интересно, что эффективность тушения увеличивалась по мере перехода к соединениям, содержащим более тяжелые атомы галогена. Кроме того, на 1,4-дииодбензоле был установлен предел люминесцентного обнаружения на вышеупомянутых МОКП: для UiO-67(I)<sub>2</sub> он составляет 68 мкмоль/л, а для UiO-67 87 мкмоль/л. Авторы связывают эти эффекты с образованием ГС при сорбции дииодбензола иодированным каркасом, причем, по-видимому, именно это играет ключевую роль, так как другие типы нековалентных взаимодействий возможны на обоих МОКП.

### 1.2.5 МОКП с 2,3,5,6-тетраиодотерефталатами

Два координационных полимера  $[\text{Cu}(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_4](\text{H}_2(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_2)_n$  и  $[\text{Cu}(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{dioxane})(\text{MeOH})_2]_n$  были описаны в работе [167]. Оба МОКП получены упариванием растворителей при комнатной температуре. Первый из них представляет собой бесконечную 1D цепочку из ионов меди, соединенных тетраиодтерефталат-анионами; при этом Cu(II) координированы ещё 4 молекулами метанола. В данном полимере наблюдаются нековалентные взаимодействия с гостевыми молекулами тетраиодтерефталевой кислоты и метанола (в основном ВС). Так, благодаря этим взаимодействиям одномерные цепочки объединяются в двумерные слои (Рис. 35).



**Рис. 35.** Нековалентные взаимодействия в структуре  $\{[\text{Cu}(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_4](\text{H}_2(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_2)_n$  [167].

Однако помимо ВС наблюдались также и галогенные связи: это контакты C-I $\cdots$ O (3,50 Å) и C-I $\cdots$  $\pi$  (расстояние между атомами иода и центром бензольного кольца составляет 3,65 Å). Их роль, по-видимому, заключается в стабилизации 2D супрамолекулярной структуры.

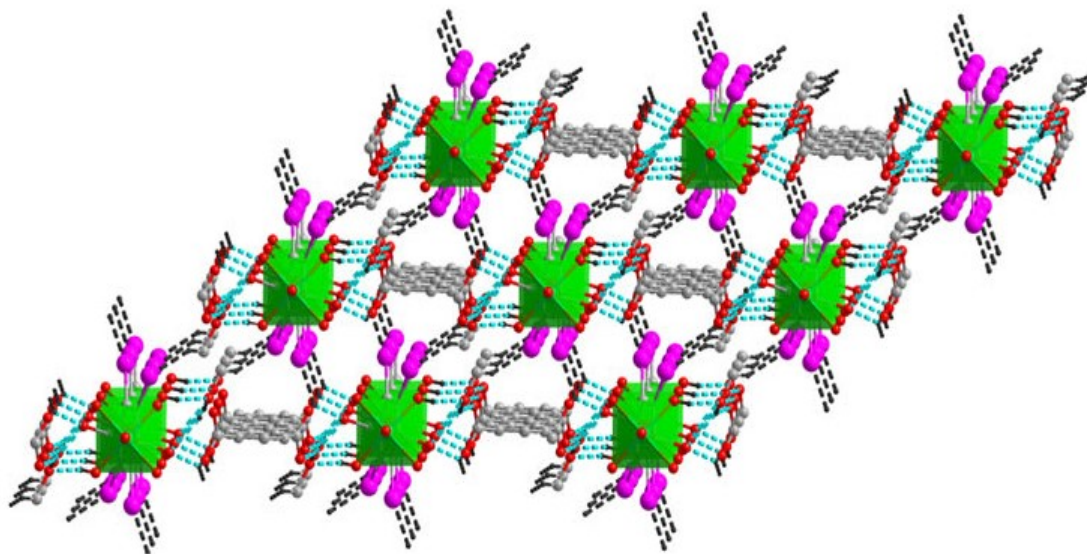
Второй координационный полимер имеет похожее строение, однако включение диоксана в реакционную смесь ведет не только к изменению состава гостей: в данном случае ГС отсутствуют.

Были изучены люминесцентные свойства как вышеупомянутых двух МОКП, так и исходной тетраидтерефталевой кислоты. При возбуждении на длине волны 336 нм свободный лиганд демонстрирует максимальную полосу флуоресцентного излучения с центром на 474 нм, что можно отнести к переходам  $\pi \rightarrow \pi^*$  или  $n \rightarrow \pi^*$ . Для второго комплекса аналогично наблюдается максимальный пик эмиссии при 475 нм, что следует отнести к лиганд-центрированным переходам. Интенсивность излучения в данном случае слабее, чем у тетраидтерефталевой кислоты. Первый МОКП не проявляет люминесцентных свойств; возможно, тушение связано с наличием ГС.

В других работах [168] этой группы было синтезировано ещё несколько координационных полимеров с тетраидтерефталатными линкерами. Так, были получены комплексы Ni(II), один из которых изоструктурен вышеупомянутому медьсодержащему МОКП. Комплекс состава  $\{[\text{Ni}(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$  был синтезирован в смеси растворителей DMF и H<sub>2</sub>O. Он также содержит одномерные цепочки терефталатов никеля, которые посредством ВС с гостевыми молекулами DMF и воды соединяются друг с другом в слои. Стоит отметить, что атомы иода тетраидтерефталевой кислоты участвуют в образовании ВС и контактируют с атомами водорода гостевых молекул. Как обсуждалось выше, вероятно в данном случае ГС проигрывают конкуренцию ВС за образование нековалентных контактов.

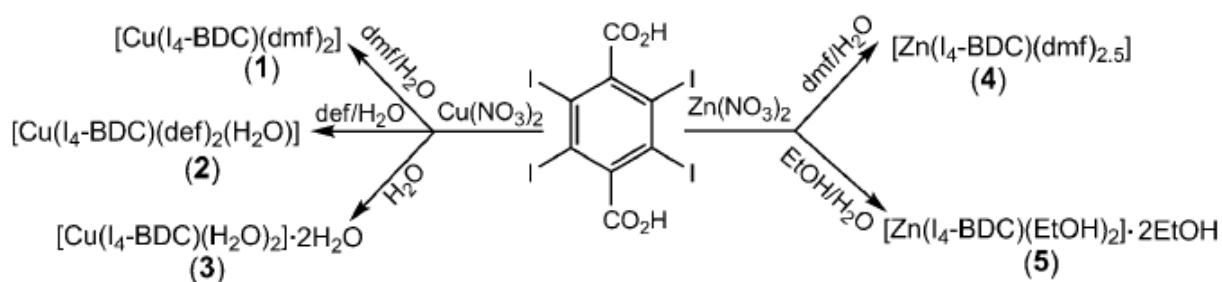
Практически одновременно была опубликована работа [169], в которой были описаны МОКП  $[\text{M}(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_2(\text{DMF})_2]$  (M = Zn, Mn) и  $[\text{Pb}(\text{I}_4\text{-bdc})(\text{DMF})_4]$ . Все они были синтезированы из смеси DMF с метанолом и, в отличие от предыдущих образцов, не имеют гостевых молекул в структуре. Однако их строение похоже на предыдущие комплексы: одномерные цепочки объединяются в слои за счет водородных связей (в данном случае внутримолекулярные ВС). Для данных соединений были изучены фотолюминесцентные свойства. Для цинк- и марганецсодержащих комплексов наблюдали значительное увеличение интенсивности испускания на длине волны 472 нм что относится к лиганд-центрированным переходам. Авторы связали это с повышенной жесткостью депротонированного лиганда, что уменьшает влияние безызлучательного внутримолекулярного  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода.

В последующей статье описано четыре изоструктурных МОКП [170]:  $[M(I_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_4](\text{H}_2(I_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_2)_n$  ( $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$ ). Строение этих координационных полимеров продемонстрировано на Рис. 36. Их отличительная особенность заключается в том, что параллельные слои контактируют друг с другом посредством ВС и галогенной связи  $\text{C-I}\cdots\pi$  ( $3,65 \text{ \AA}$ ) с образованием трехмерной супрамолекулярной структуры. Изучение люминесцентных свойств данных соединений подтверждает, что они являются результатом лиганд-центрированного перехода.



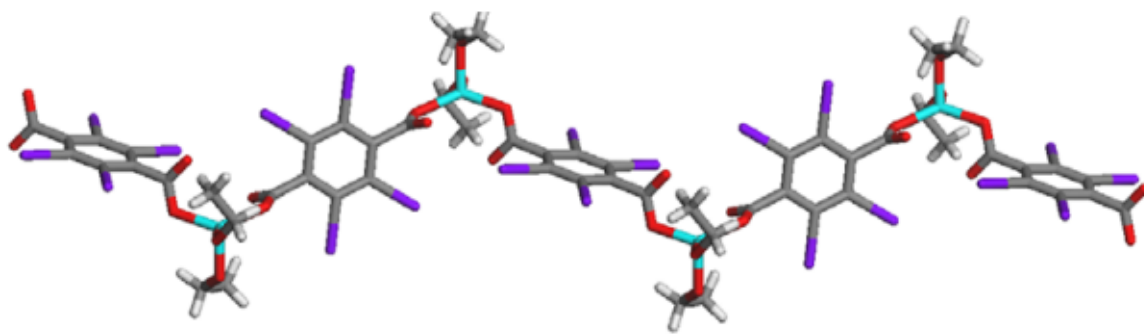
**Рис. 36.** Строение МОКП  $[\text{Mn}(I_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_4](\text{H}_2(I_4\text{-bdc})(\text{MeOH})_2)_n$ . Нековалентные взаимодействия показаны пунктиром [170].

В работе [171] авторы демонстрируют 5 новых металл-органических координационных полимеров на основе тетраидотерефталевой кислоты (схема см. Рис. 37).



**Рис. 37.** Схема синтеза новых МОКП [171].

Все они представляют собой 1D координационные полимеры различного строения (Рис. 38). Их рассматривали в качестве перспективных контрастных веществ для компьютерной томографии (КТ). Для этих целей нужны соединения, поглощающие рентгеновское излучение, что достигается наличием атомов с высоким атомным номером.



**Рис. 38.** Строение МОКП  $[Zn(I_4\text{-bdc})(DMF)_{2,5}]_n$  [171].

В медицинской практике широко применяются иодсодержащие препараты, как правило, на основе 2,4,6-трииодбензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты. К ним относятся, в частности, 5-[Ацетил(2,3-дигидроксипропил)амино]-N,N'-бис(2,3-дигидроксипропил)-2,4,6-трииод-1,3-бензолдикарбоксамид (йогексол, торговое название – «Омнипак»), иопромид (торговое название – «Ультравист») и др.

Авторы предложили подход, по синтезу наночастиц вышеупомянутых координационных полимеров, которые обладают рядом преимуществ в сравнении с иными контрастными средствами. Такие наночастицы медленно диффундируют и медленно выводятся почками, что дает достаточно времени для их накопления в очаге заболевания. Кроме того, они могут быть дополнительно функционализированы для повышения контраста и точечного воздействия на исследуемый орган.

МОКП  $[Cu(I_4\text{-bdc})(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  и  $[Zn(I_4\text{-bdc})(EtOH)_2] \cdot 2EtOH$  были исследованы в качестве контрастных веществ для КТ. Было показано, что у них выше массовая доля иода в составе (63% против 49% у коммерческого йогексола), они биоразлагаемы и потенциально менее токсичны, а также обеспечивают высокое контрастирование.

### 1.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С начала бурного развития химии металл-органических координационных полимеров прошло уже более двух десятилетий. Функционализация получаемых соединений за счёт использования различных специфических «строительных блоков» все еще является наиболее перспективным подходом для создания материалов с улучшенными целевыми свойствами. Как показано выше, такими строительными блоками могут быть соединения, способные выступать в роли не только доноров ВС, но и галогенной связи. Из имеющихся знаний о ГС можно предположить, что такие синтоны могут дать дополнительные возможности для «тонкой настройки» целого ряда свойств МОКП, в частности, способности к селективной сорбции галогенсодержащих субстратов или к их детекции (например, основанной на люминесценции).



При этом, как следует из проведенного анализа литературы, эта идея практически не эксплуатировалась: число работ о МОКП, в которых ГС рассматривалась бы как фактор, влияющий на структуру и свойства, крайне мало. Исходя из этого, а также из рассмотренных в начале раздела 2.2 соображений (высокая доступность), нами были определены следующие задачи:

-синтез МОКП на основе анионов галогензамещенных ароматических поликарбоновых кислот – 2-иодтерефталевой, 2,5-дииодтерефталевой и др.,

-изучение их строения, в том числе определение роли ГС и

-изучение ряда физико-химических свойств, представляющих, по нашему мнению, особый интерес с точки зрения материаловедения.

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

---

### 2.1 ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ.

Все реактивы, если это не оговаривается особо, были получены из коммерческих источников, имели степень чистоты не ниже ч.д.а и использовались без дополнительной очистки. DMF использовали после предварительного осушения над прокаленными молекулярными ситами (3Å).

**Установление кристаллической структуры методом РСА** выполнено по стандартной методике на дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К с использованием MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) и на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S при 100 К, оснащенный детектором HyPix-6000HE, излучение CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54184$  Å). Интенсивности отражений измерены методом  $\omega$  и  $\phi$ -сканирования узких (0,5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически с использованием SADABS. Структуры расшифрованы с помощью SHELXT [172] и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по алгоритму SHELXL 2017\1 в программе ShelXle [173]. Атомы водорода уточнялись в геометрически вычисленных положениях (в рамках модели “наездника”). Интерпретация кристаллографических результатов (анализ кристаллической структуры образцов, длин связей) проводилась с помощью программы Diamond 3 (с использованием файлов формата \*CIF).

**Рентгенофазовый анализ** проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda=1,5425$  Å, Ni-фильтр, 2 $\theta$ -диапазон: 3-40°, накопление 1 с. в точке) и Bruker D8 Advance (CuK $\alpha$  излучение, линейный детектор LYNXEYE XE-T, 2 $\theta$ -диапазон: 3 – 40°, накопление 0,5 с. в точке). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм). Индексирование дифрактограмм проводили по монокристалльным данным.

**Термогравиметрический анализ** проводили на приборе T1 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия). В экспериментах использовались открытые тигли из оксида алюминия. В графический, удобный для интерпретации вид термограммы (ТГА, ДТГА) переводились с помощью стандартных графических редакторов, а также программного комплекса Origin.

**Спектры КР** регистрировались в диапазоне 550-120 см<sup>-1</sup> Фурье-спектрометром MultiRAM (Bruker), оборудованным He-Ne и Nd:YAG-лазерами ( $\lambda = 633$  и 1064 нм соответственно) и Ge-детектором.

**ИК-спектры** в диапазоне 4000—400 см<sup>-1</sup> регистрировали на фурье-ИК-спектрометре ФТ-801 (Симекс, Россия).

**Элементный (СНН) анализ** проводился на анализаторах Euro EA 3000 и vario MICRO cube в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

**Спектры возбуждения люминесценции** и эмиссии комплексов и лигандов, а также времена жизни фотолюминесценции регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с охлаждаемым модулем регистрации фотонов PC177CE-010, оснащенный ФЭУ R2658.

**Изотермы сорбции** и десорбции записаны на приборе Quadrasorb SI (Quantachrome, США) температурах жидкого азота (77 К). Графическое представление сделано с помощью программного комплекса Origin.

Спектры **ЯМР** на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C записывали на спектрометре Bruker AVANCE 500 (AV500) при комнатной температуре. Данные анализировали с помощью программного обеспечения 1D NMR Processor.

Образцы МОКП перед проведением сорбционных экспериментов и исследованием текстурных характеристик были активированы. Это подразумевает замену гостевых молекул на ацетон путем выдерживания в последнем на протяжении 48 ч, после чего образцы выдерживались в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60-80 °С на протяжении 4-8 ч. Удаление гостевых молекул подтверждалось данными элементного анализа.

Образцы для ЯМР исследования селективности сорбции были подготовлены следующим образом. Эквимолярную смесь органических соединений помещали в стеклянный бюкс с плотно прилегающей крышкой. Затем в этот бюкс помещали флакон меньшего размера с навеской активированного образца. Сорбция паров происходила в течение 24 ч, после чего образец помещали в раствор DMF : d<sup>6</sup>-DMSO (1:1), выдерживали в течение 48 ч или добавляли несколько капель концентрированной соляной кислоты для разрушения каркаса, после чего записывали спектры ЯМР и соотносили интенсивности сигналов, относящихся к изучаемым веществам, в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР.

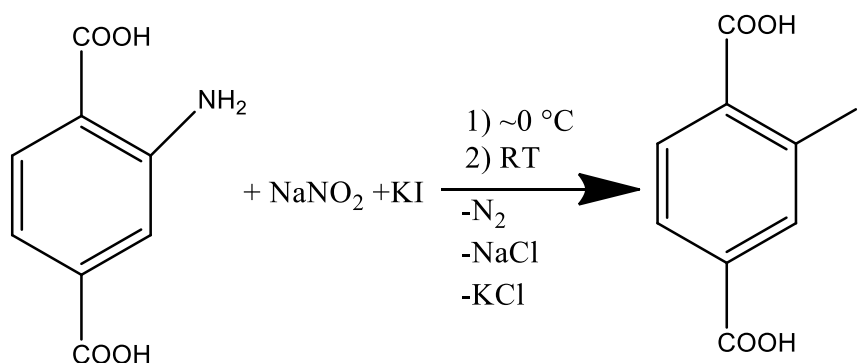
Сорбция диiodа на МОКП была проведена следующим образом. На дно стеклянного бюкса с плотно прилегающей крышкой помещали избыток иода. Затем в этот бюкс помещали флакон меньшего размера с навеской предварительно активированного образца. Бюкс закрывали и нагревали до появления фиолетовых паров иода. Количество поглощённого иода определяли по увеличению массы образца МОКП и посредством ТГА.

## 2.2 СИНТЕЗ ИОДЗАМЕЩЕННЫХ ЛИГАНДОВ

**Синтез 2-иодтерефталевой кислоты** [141]. К суспензии 2-аминотерефталевой кислоты (3,0 г, 16,6 ммоль) в 100 мл смеси H<sub>2</sub>O и концентрированной HCl (1:1) по каплям добавляли раствор NaNO<sub>2</sub> (2,85 г, 41,5 ммоль) при температуре ~0 °С. Затем полученную смесь перемешивали ещё в течение часа при той же температуре. После этого смесь вылили в раствор KI (16,5 г, 99,5 ммоль) в 150 мл воды, с выделением большого количества газа, и полученный темный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч. Далее к раствору добавляли NaHSO<sub>3</sub> до тех пор, пока цвет осадка в растворе не изменился на бежевый. Осадок фильтровали, промывали большим объемом воды. В результате получали 4,1 г (83%) светло-коричневого продукта.

<sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>] ацетон), δ, м. д.: 8,59 (д., J = 1.3 Гц, 1H, H3), 8,11 (дд., 1H), 7,93 (д., 1H).

Элементный анализ, рассчитано для H<sub>2</sub>(2-I-bdc) (%): C, 32,9; H, 1,7. Найдено (%): C, 31,3; H, 1,6.



**Рис. 39.** Схема получения 2-иодтерефталевой кислоты.

**Синтез 5-иодизофталевой кислоты** [142]. Методика идентична вышеописанной. Получено 4,2 г (84 %) светло-коричневого продукта.

<sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>] DMSO), δ, м. д.: 8,43 (д., 2H), 8,11 (т., 1H).

Элементный анализ, рассчитано для H<sub>2</sub>(I-ipa) (%): C, 32,9; H, 1,7. Найдено (%): C, 33,4; H, 1,8.

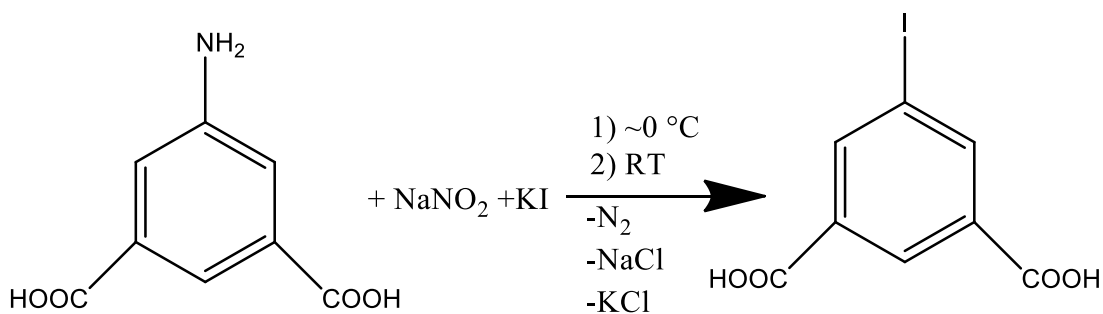


Рис. 40. Схема получения 5-иодизофталевой кислоты.

**Синтез 2,5-дииодтерефталевой кислоты** [140]. Смесь пара-ксилола (2,1 мл, 17 ммоль) 1,5 г ортоиодной кислоты (6,6 ммоль), 3,4 г дииода (13,4 ммоль), 8 мл концентрированной уксусной кислоты, 1,6 мл воды и 1 мл концентрированной  $H_2SO_4$  перемешивали при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  на протяжении 5 ч. Затем реакционную смесь охладили и вылили в раствор  $NaHSO_3$  для удаления избытка иода. Осадок отфильтровывали и высушивали на фильтре, получая 2,5-дииод-*n*-ксилол массой 3,6 г (65 %). Далее его окисляли с использованием 6,0 г  $KMnO_4$  (30,1 ммоль) в смеси 130 мл воды и 75 мл трет-бутанола. Реакционную смесь кипятили в течение 24 ч с обратным холодильником, затем фильтровали и фильтрат упаривали до  $\frac{1}{4}$  начального объема, после чего раствор экстрагировали диэтиловым эфиром, отбирали водную часть и добавляли к ней несколько капель концентрированной  $HCl$ , получая белый осадок массой 1,8 г (45 %).

$^1H$  ЯМР ( $[D_6]$  DMSO),  $\delta$ , м. д.: 8,14 (с.).

Элементный анализ, рассчитано для  $H_2(2,5-I_2-bdc)$  (%): C, 23,0; H, 1,0. Найдено (%): C, 22,1; H, 1,1.

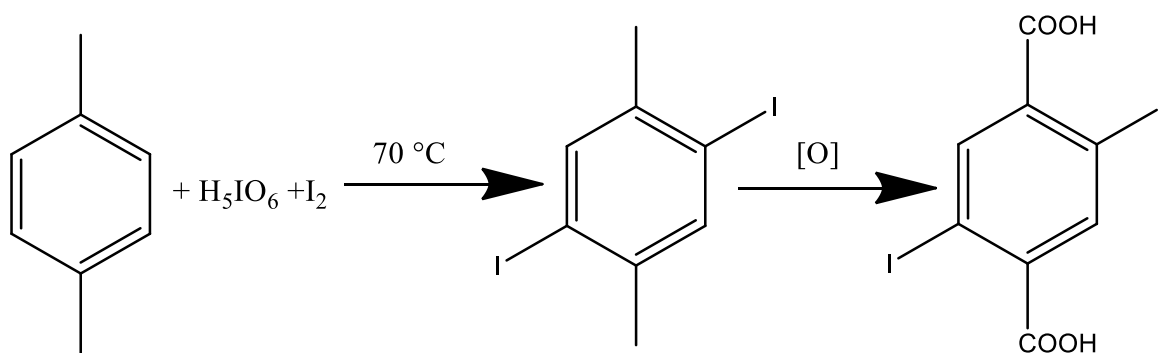


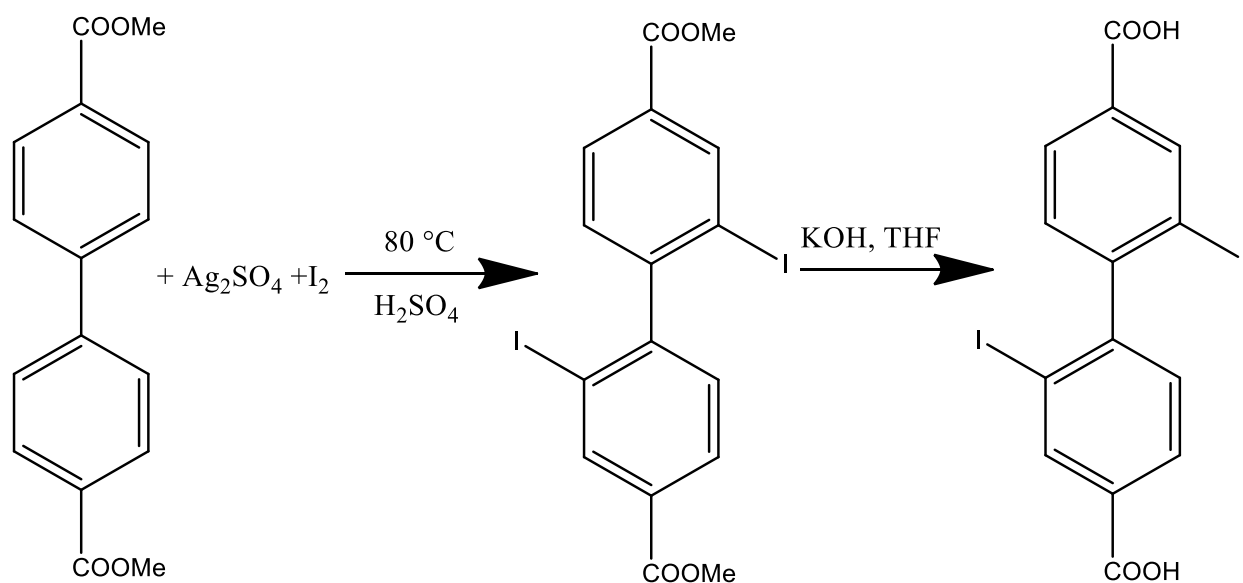
Рис. 41. Схема получения 2,5-дииодтерефталевой кислоты.

**Синтез 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты** [166]. Диметиловый эфир дифенилдикарбоновой кислоты (5 г, 18,5 ммоль) и 17 г  $Ag_2SO_4$  (55 ммоль) растворяли при перемешивании в 60 мл концентрированной серной кислоты. Несколькими порциями добавили 11 г иода и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем увеличили

температуру до 80 °С и выдерживали реакционную смесь на протяжении 36 ч. После этого смесь охлаждали, выливали в холодный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, полученный желтый осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из метанола с получением 7,6 (83 %) г диметилового эфира 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты. Далее навеску 2,6 г растворяли в 60 мл смеси тетрагидрофурана и 1М KOH (1:1). Раствор кипятили в течение 16 ч, затем отгоняли тетрагидрофуран при пониженном давлении, после чего к раствору добавляли концентрированную HCl (5 мл) и отфильтровывали осадок – 2,0 г (95 %) целевого продукта.

<sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>] DMSO), δ, м. д.: 8,43 (с., 2H), 8,012-8,039 (д., 2H), 7,34-7,36 (д., 2H).

Элементный анализ, рассчитано для H<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdc) (%): C, 34,0; H, 1,6. Найдено (%): C, 32,8; H, 1,5.



**Рис. 42.** Схема получения 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты.

**Синтез 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоновой кислоты.** Методика была оптимизирована из [166]. Навеску 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты (3,3 г, 15,3 ммоль) и 14,3 г Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (46 ммоль) растворяли при перемешивании в 50 мл концентрированной серной кислоты. Несколькими порциями добавили 9,5 г дииода и перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Затем увеличили температуру до 80 °С и выдерживали реакционную смесь на протяжении 48 ч, после чего ее охлаждали и выливали в холодный раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Полученный желтый осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из метанола с получением 4,6 (65 %) г целевого продукта.

<sup>1</sup>H ЯМР ([D<sub>6</sub>] DMSO), δ, м. д.: 8,75 (с., 2H), 8,64 (с., 2H).

Элементный анализ, рассчитано для  $H_2(I_2\text{-ndc})$  (%): С, 30,8; Н, 1,3. Найдено (%): С, 31,2; Н, 1,3.

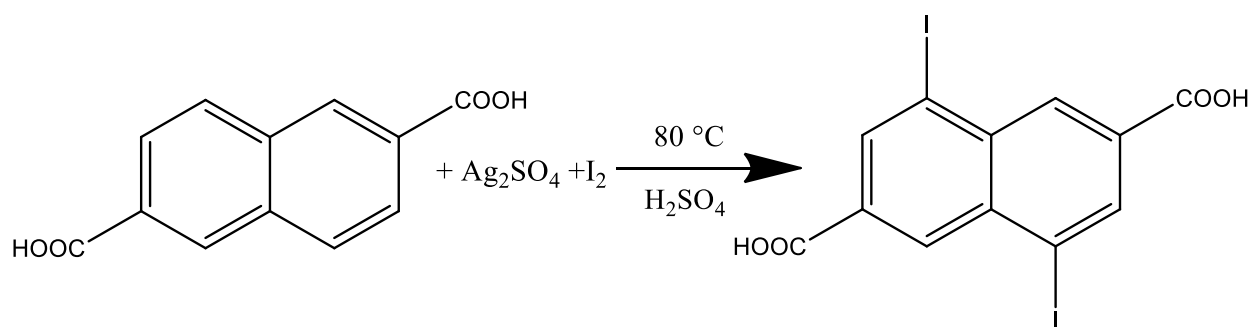


Рис. 43. Схема получения 4,8-диiodонафталин-2,6-дикарбоновой кислоты.

### 2.3 СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ.

**Синтез  $[Zn_2(2\text{-I-bdc})_2\text{dabco}] \cdot 3\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A1).**  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,25 ммоль, 74,5 мг),  $H_2(2\text{-I-bdc})$  (0,25 ммоль, 73,0 мг), dabco (0,125 ммоль, 14 мг) и 6,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 105 мг продукта (выход 82%). Строение A1 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[Zn_2(2\text{-I-bdc})_2\text{dabco}] \cdot 3\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 36,1; Н, 4,2; N, 6,8. Найдено (%): С, 37,3; Н, 4,5; N, 7,2. ИК (KBr, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), основные полосы: 3440 (сл), 2930 (сл), 2430 (сл), 1667 (с), 1632 (с), 1420 (с), 1388 (ср), 1093 (сл), 1066 (сл), 1020 (сл), 811 (сл), 750 (ср), 657 (сл), 540 (сл).

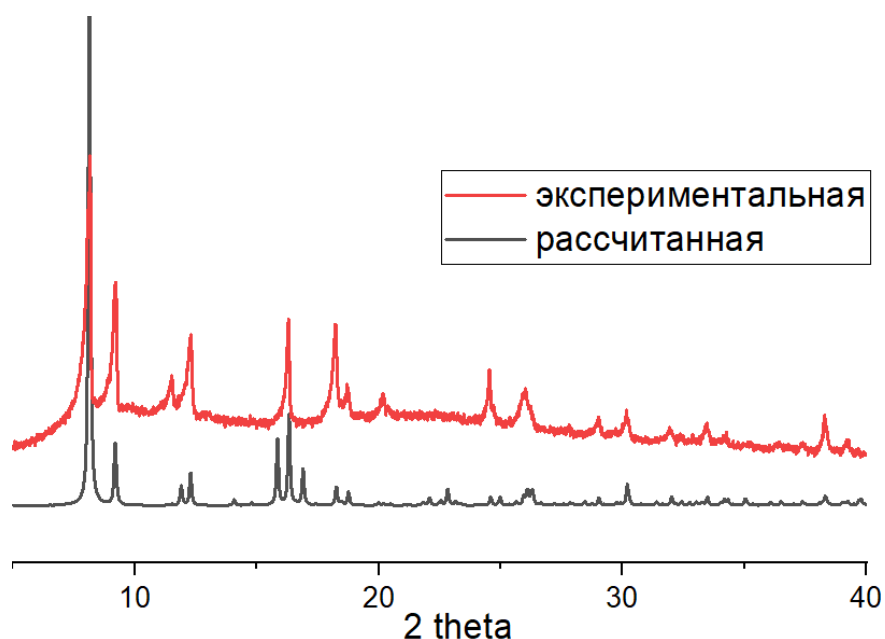
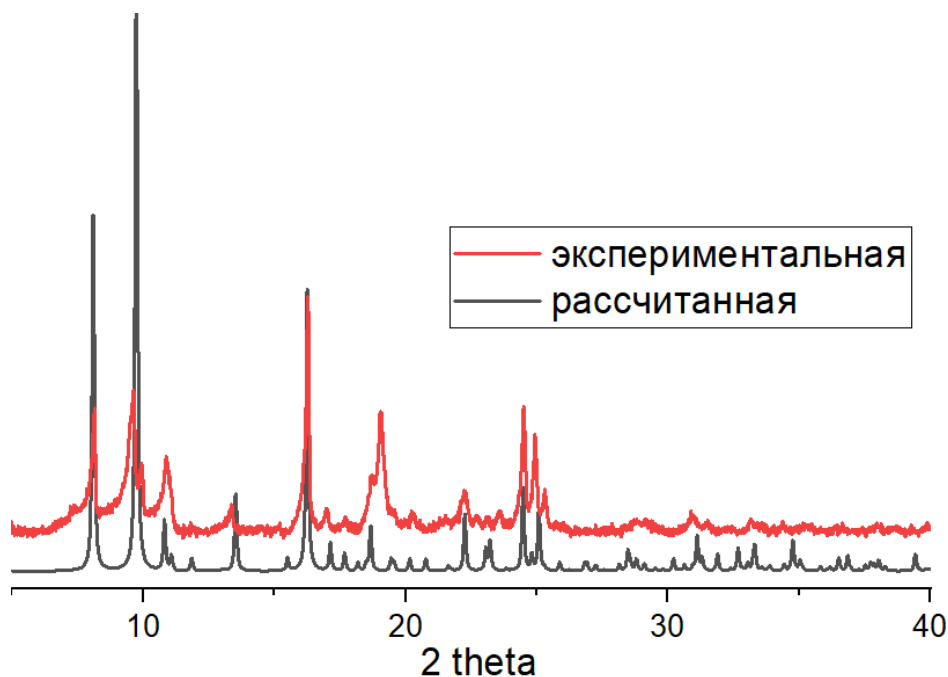


Рис. 44. Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A1.

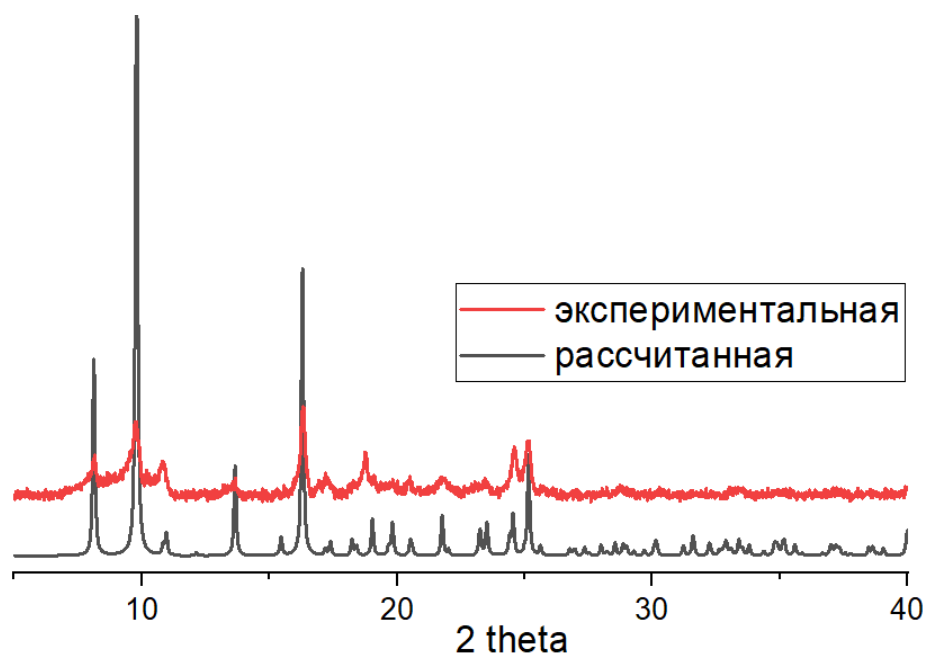
**Синтез  $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]\cdot\text{DMF}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A2).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 74,5 мг),  $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$  (0,25 ммоль, 73,0 мг), bpe (0,125 ммоль, 23,0 мг) и 8 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 104 мг продукта (выход 79%). Строение A2 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]\cdot\text{DMF}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 35,1; Н, 3,5; N, 4,0. Найдено (%): С, 33,8; Н, 3,3; N, 3,6.



**Рис. 45.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A2.

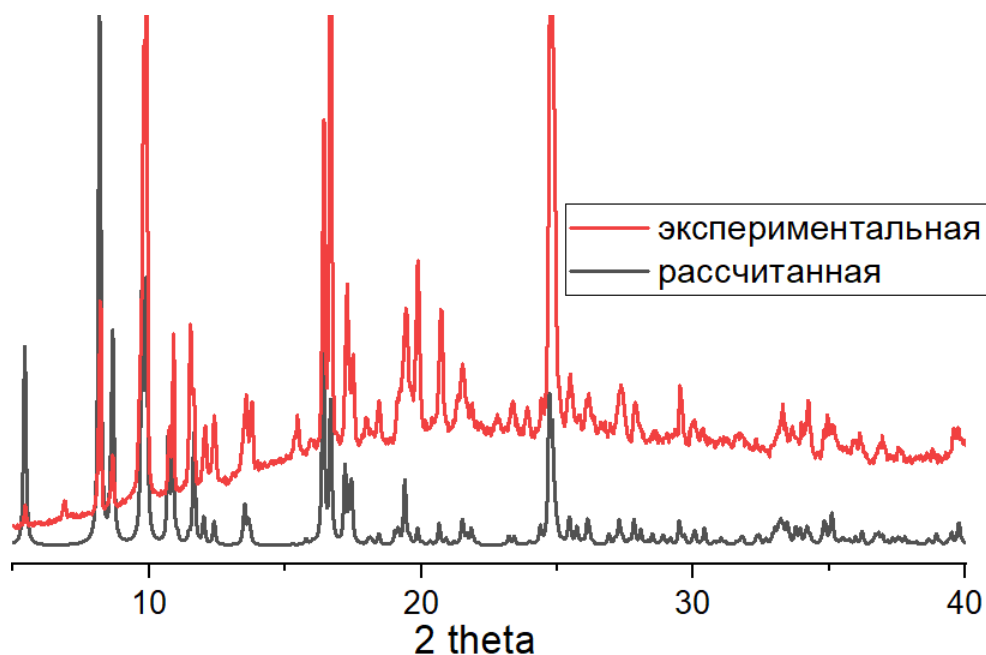
**Синтез  $[\text{Co}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  (A3).**  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5 ммоль, 119,0 мг),  $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$  (0,5 ммоль, 146,0 мг), bpe (0,25 ммоль, 46,0 мг) и 7,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры тёмно-синие кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 182 мг продукта (выход 73%). Строение A3 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Co}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 33,7; Н, 3,1; N, 2,8. Найдено (%): С, 32,4; Н, 2,9; N, 2,5.





**Рис. 46.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A3**.

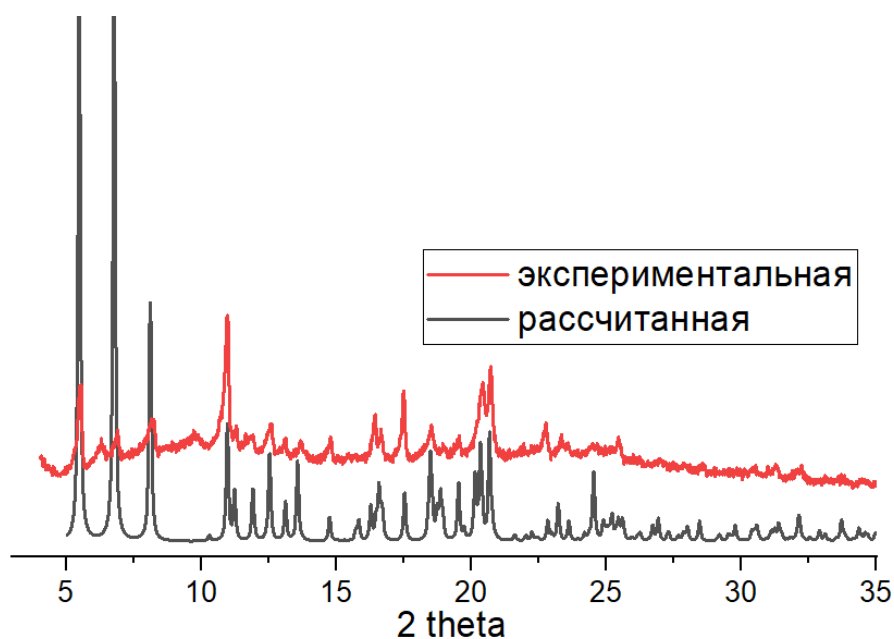
**Синтез  $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpen}] \cdot \text{DMF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**A4**).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 74,5 мг),  $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$  (0,25 ммоль, 73,0 мг), bpe (0,125 ммоль, 23,0 мг) и 7,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 101 мг продукта (выход 76%). Строение **A4** установлено методом РСА.



**Рис. 47.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A4**.

**Синтез  $[\text{Zn}_2\text{bdc}(\text{ThioTerPy})_2(\text{OH})_2]$  (A5).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,15 ммоль, 44,7 мг),  $\text{H}_2\text{bdc}$  (0,075 ммоль, 12,5 мг),  $\text{ThioTerPy}$  (0,15 ммоль, 47,4 мг) и 6 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение A5 установлено методом РСА.

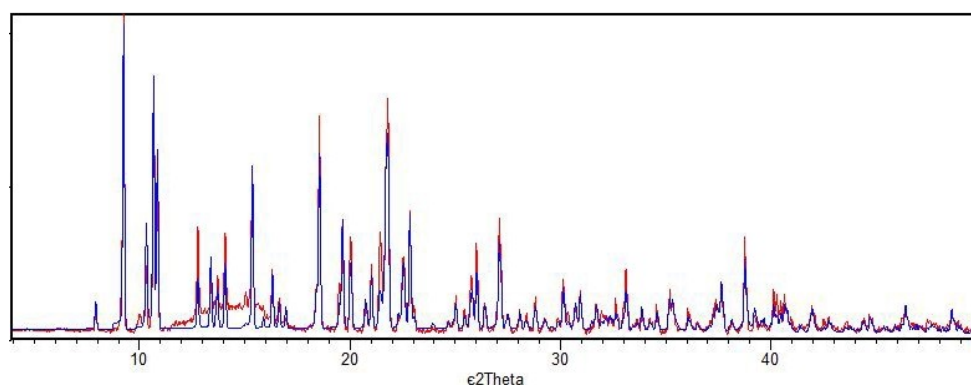
**Синтез  $[\text{Zn}(2\text{-I-bdc})(\text{ThioTerPy})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A6).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,15 ммоль, 44,7 мг),  $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$  (0,15 ммоль, 44,0 мг),  $\text{ThioTerPy}$  (0,125 ммоль, 23,0 мг) и 6 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 114 мг продукта (выход 82%). Строение A6 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Zn}(2\text{-I-bdc})(\text{ThioTerPy})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (%): С, 48,3; Н, 3,4; N, 7,5. Найдено (%): С, 49,6; Н, 3,1; N, 8,1.



**Рис. 48.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A6.

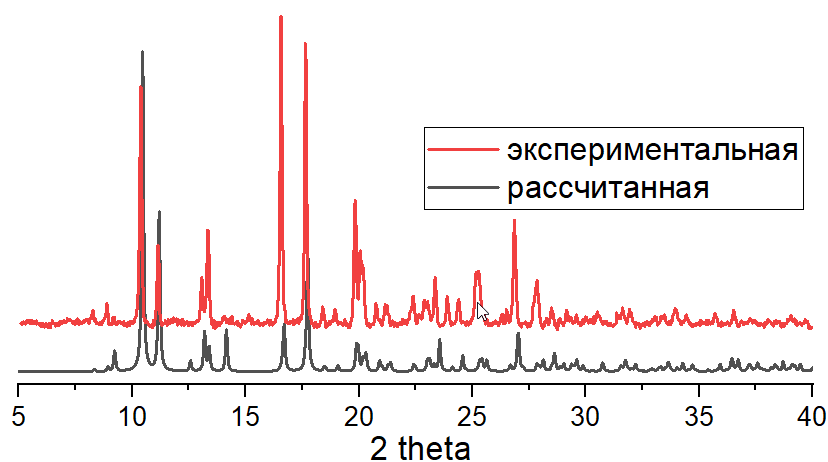
**Синтез  $[\text{Zn}(2\text{-I-bdc})(\text{FurTerPy})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A7).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,15 ммоль, 44,7 мг),  $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$  (0,15 ммоль, 44,0 мг),  $\text{FurTerPy}$  (0,125 ммоль, 23,0 мг) и 7 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение A7 установлено методом РСА.

**Синтез  $[\text{Cd}_2(2\text{-I-bdc})_2(\text{bimb})_2]$  (A8).**  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,2 ммоль, 62,0 мг),  $\text{H}_2(2\text{-I-bdc})$  (0,2 ммоль, 58,0 мг),  $\text{bimb}$  (0,2 ммоль, 38,0 мг) и 8,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 125 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 78 мг продукта (выход 78%). Строение **A8** установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Cd}_2(2\text{-I-bdc})_2(\text{bimb})_2]$  (%): С, 31,3; Н, 2,2; N, 5,6. Найдено (%): С, 32,1; Н, 2,3; N, 5,3.



**Рис. 49.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A8**.

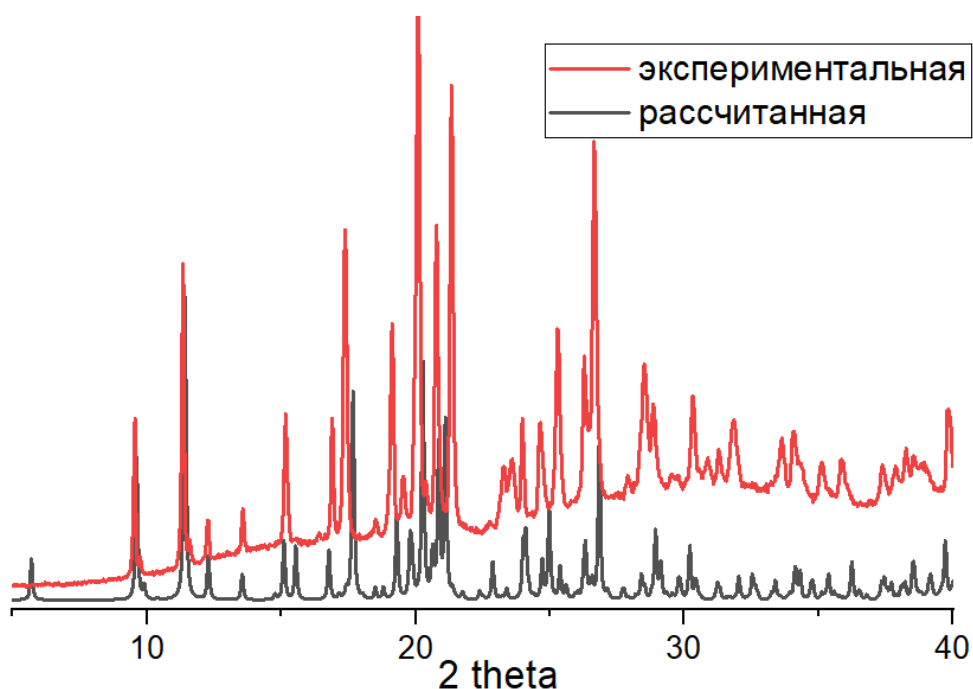
**Синтез  $[\text{Zn}(\text{I-ira})]$  (A9).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,3 ммоль, 89,4 мг),  $\text{H}_2(\text{I-ira})$  (0,3 ммоль, 87,6 мг) и 7 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 86 мг продукта (выход 81%). Строение **A9** установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Zn}(\text{I-ira})]$  (%): С, 27,0; Н, 0,9. Найдено (%): С, 26,2; Н, 1,1.



**Рис. 50.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A9**.

**Синтез  $[\text{Zn}_2(2,5\text{-I-bdc})_2\text{dabco}]$  (A10).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 74,5 мг),  $\text{H}_2(2,5\text{-I-bdc})$  (0,25 ммоль, 105,0 мг), dabco (0,125 ммоль, 14,0 мг) и 5,0 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение A10 установлено методом РСА.

**Синтез  $[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})\text{bpe}] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A11).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,17 ммоль, 50,0 мг),  $\text{H}_2(2,5\text{-I-bdc})$  (0,17 ммоль, 70,0 мг), bpe (0,17 ммоль, 30,0 мг) и 8,0 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 106 мг продукта (выход 73%). Строение A11 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Zn}_2(2,5\text{-I-bdc})_2\text{bpe}] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (%): С, 33,9; Н, 3,1; N, 5,6. Найдено (%): С, 33,9; Н, 2,7; N, 5,3.



**Рис. 51.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A11.

**Синтез  $[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})\text{bpen}] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A12).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,17 ммоль, 50,0 мг),  $\text{H}_2(2,5\text{-I-bdc})$  (0,17 ммоль, 70,0 мг), bpen (0,17 ммоль, 30,0 мг) и 7,0 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 110 мг продукта (выход 76%). Строение A12 установлено методом РСА.

Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Zn}_2(2,5\text{-I-bdc})_2\text{bpen}] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (%): С, 33,3; Н, 2,9; N, 5,2. Найдено (%): С, 35,4; Н, 2,6; N, 5,2.

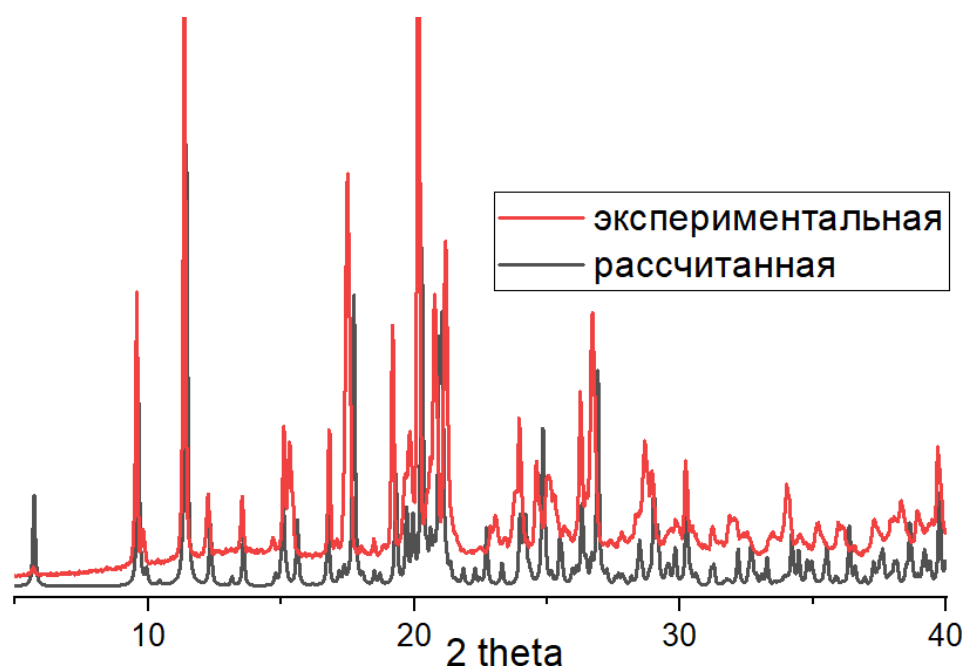
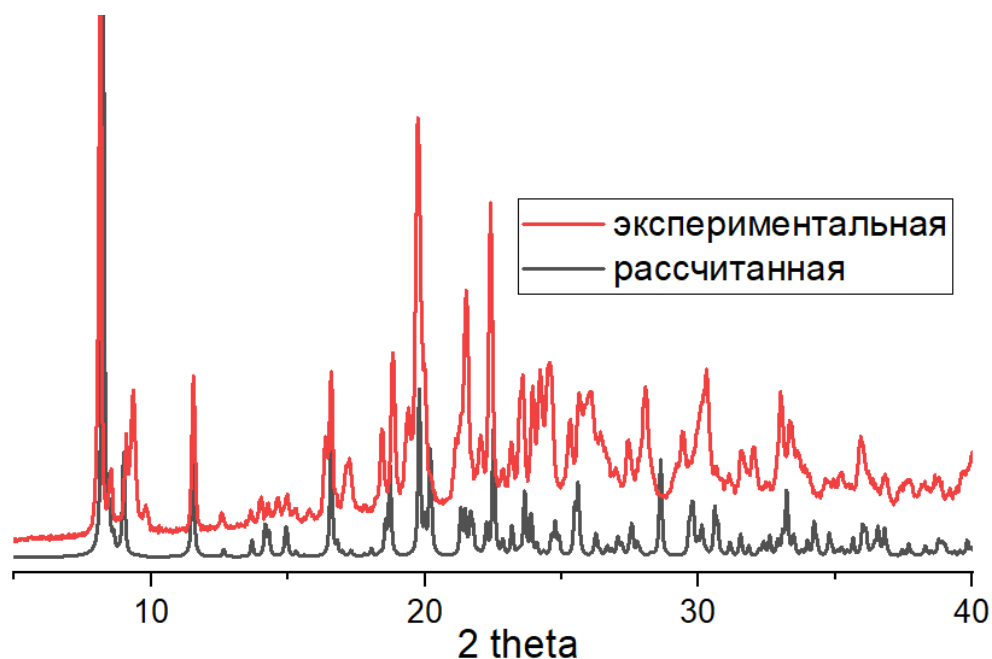


Рис. 52. Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A12**.

**Синтез  $[\text{La}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF}$  (A13).** Данное соединение было выделено в количестве нескольких монокристаллов при синтезе соединения **A14**, строение **A13** установлено методом РСА.

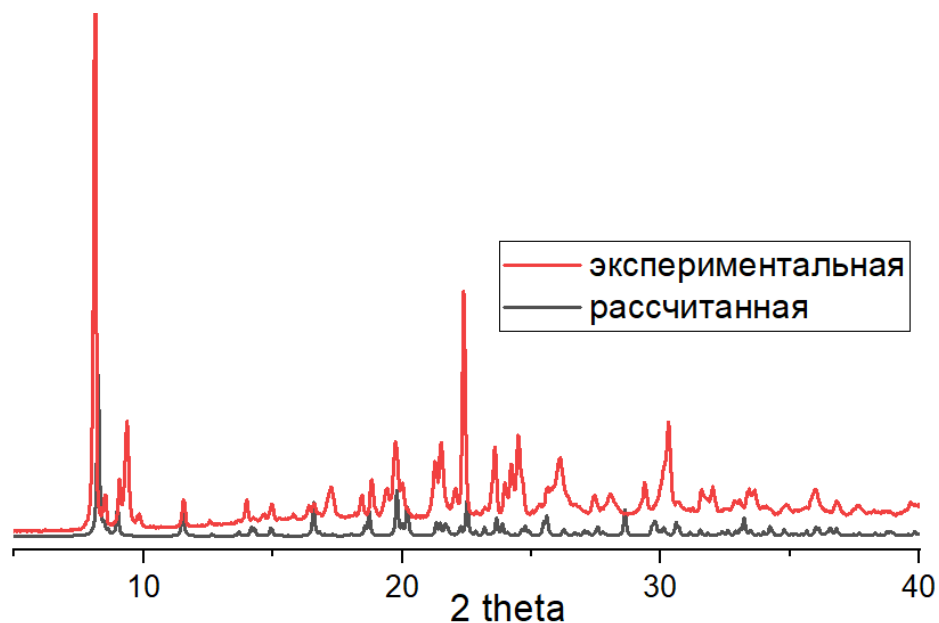
**Синтез  $[\text{La}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A14).**  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 47,6 мг),  $\text{H}_2(2,5\text{-I-bdc})$  (0,16 ммоль, 70,0 мг) и 7,0 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 80 мг продукта (выход 82%). Строение **A14** установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{La}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 23,8; Н, 2,1; N, 3,1. Найдено (%): С, 23,6; Н, 1,9; N, 3,1. ИК-спектр (KBr, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), основные полосы: 1644 (ср), 1608 (ср), 1568 (ср), 1506 (ср), 1458 (ср), 1376 (с), 1296 (ср), 1105 (ср), 1043 (ср), 913 (ср), 835 (с), 798 (сл), 781 (сл), 673 (ср), 565 (ср).

**Синтез  $[\text{Pr}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A15).** Методика аналогична **A14**, используя  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Выход составил 86 мг (87%). Строение **A15** установлено методом РСА.



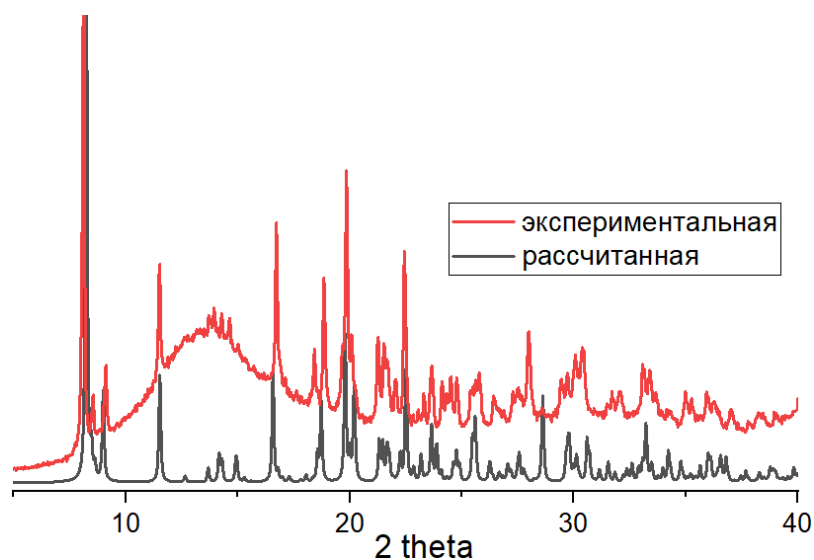
**Рис. 53.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A15**.

**Синтез  $[\text{Nd}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A16).** Методика аналогична **A14**, используя  $\text{NdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 40,0 мг) Выход составил 83 мг (85%). Строение **A16** установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Nd}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 24,0; Н, 2,1; N, 3,1. Найдено (%): С, 24,2; Н, 2,1; N, 3,4. ИК (KBr, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), основные полосы: 1644 (ср), 1611 (с), 1571 (ср), 1462 (ср), 1379 (с), 1296 (ср), 1106 (ср), 1036 (ср), 912 (сл), 817 (с), 799 (сл), 674 (ср), 564 (сл).



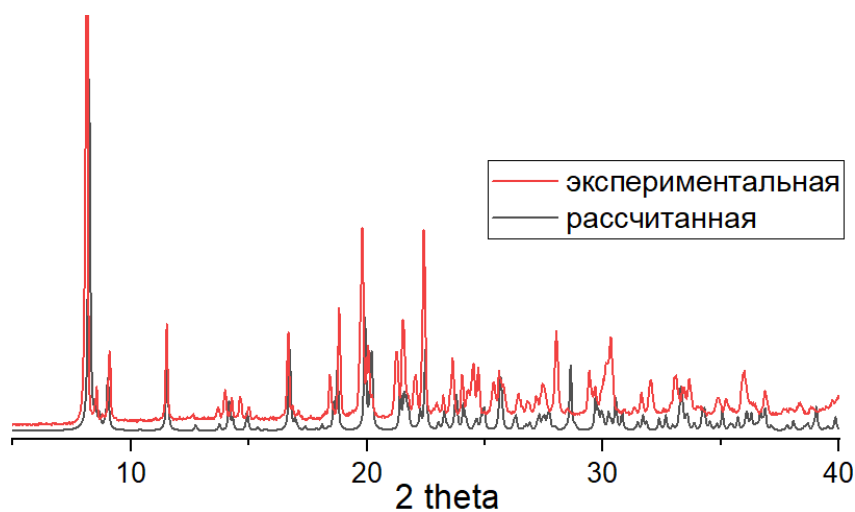
**Рис. 54.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A16**.

**Синтез  $[\text{Sm}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A17).** Методика аналогична A14, используя  $\text{SmCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 40,8 мг). Выход составил 81 мг (82%). Строение A17 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Sm}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 23,9; Н, 2,1; N, 3,1. Найдено (%): С, 25,0; Н, 2,3; N, 3,9.



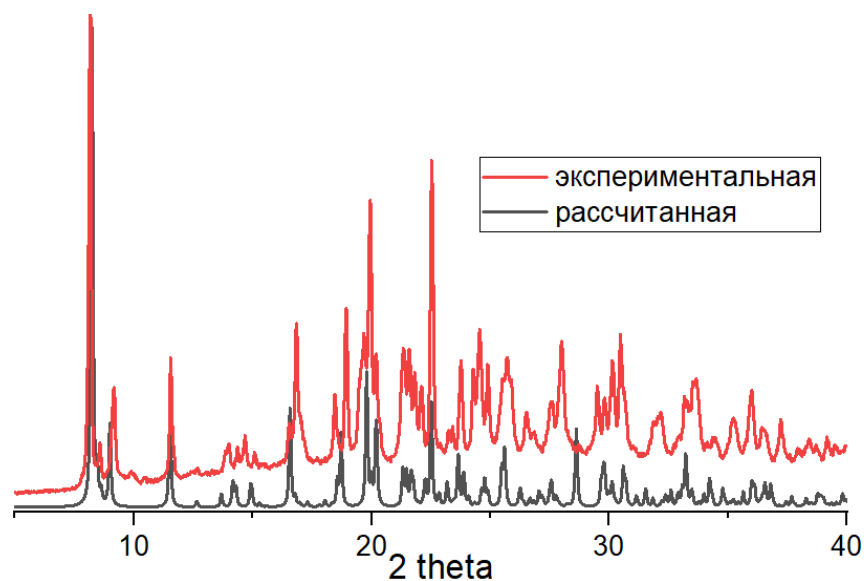
**Рис. 55.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A17.

**Синтез  $[\text{Eu}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A18).** Методика аналогична A14, используя  $\text{EuCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 41,0 мг). Выход составил 92 мг (91%). Строение A18 установлено методом РСА. Элементный анализ, рассчитано для  $[\text{Eu}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): С, 23,8; Н, 2,1; N, 3,1. Найдено (%): С, 24,2; Н, 2,2; N, 3,2. ИК-спектр (KBr,  $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ ), основные полосы: 1647 (ср), 1610 (ср), 1563 (с), 1464 (ср), 1380 (с), 1299 (ср), 1109 (ср), 1041 (с), 902 (сл), 840 (с), 817 (сл), 783 (ср), 678 (ср).



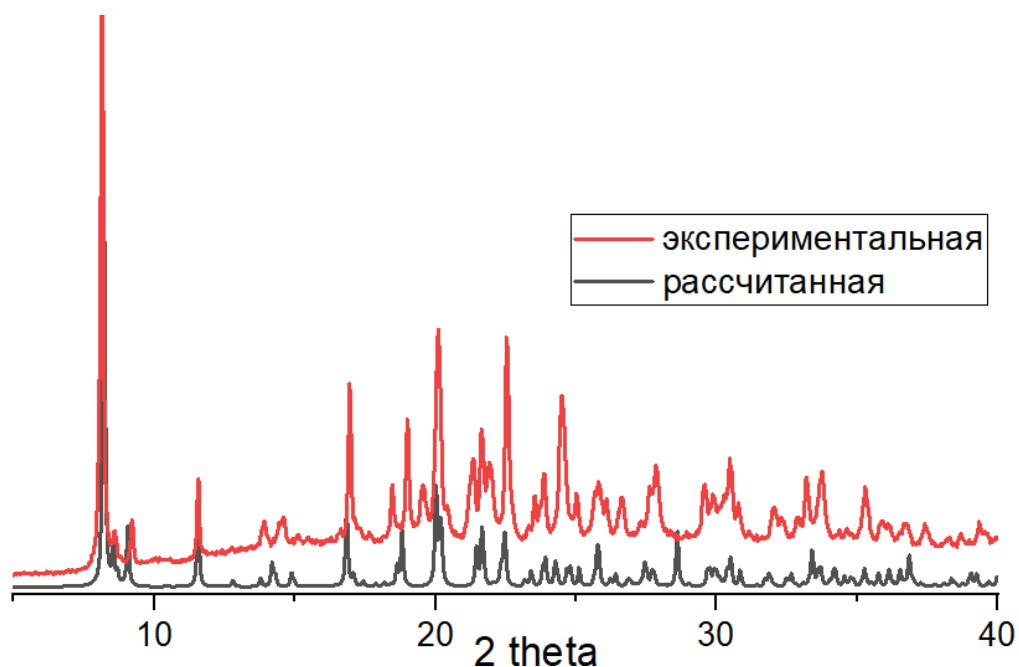
**Рис. 56.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A18.

**Синтез  $[\text{Gd}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A19).** Методика аналогична A14, используя  $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 41,0 мг). Выход составил 84 мг (84%). Строение A19 установлено методом РСА.



**Рис. 57.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A19.

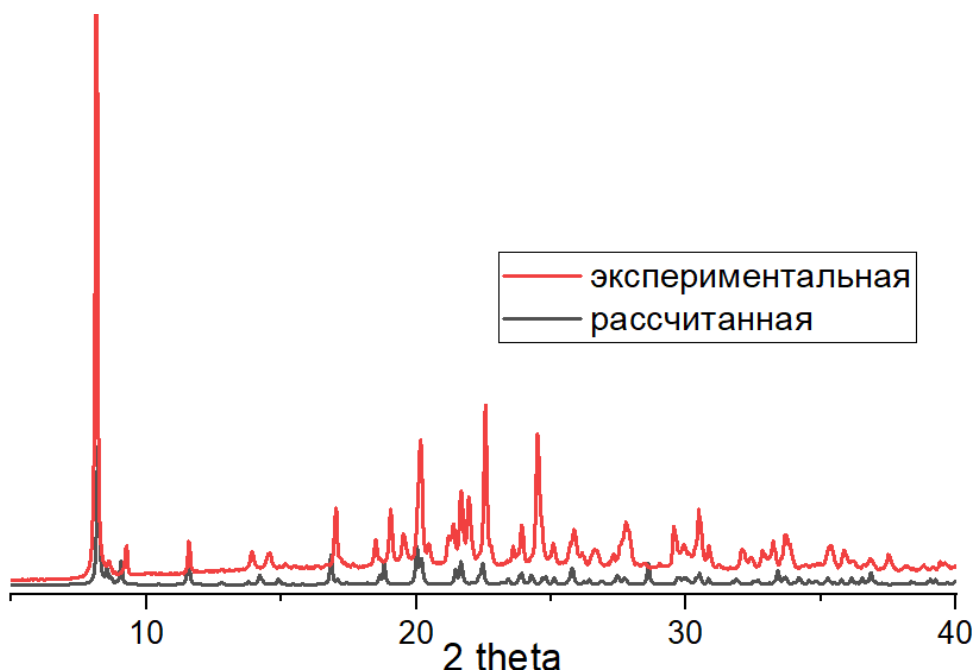
**Синтез  $[\text{Dy}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A20).** Методика аналогична A14, используя  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 48,2 мг). Выход составил 88 мг (87%). Строение A20 установлено методом РСА.



**Рис. 58.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A20.



**Синтез  $[\text{Ho}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A21).** Методика аналогична A14, используя  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,11 ммоль, 48,5 мг). Выход составил 89 мг (88%). Строение A21 установлено методом РСА.



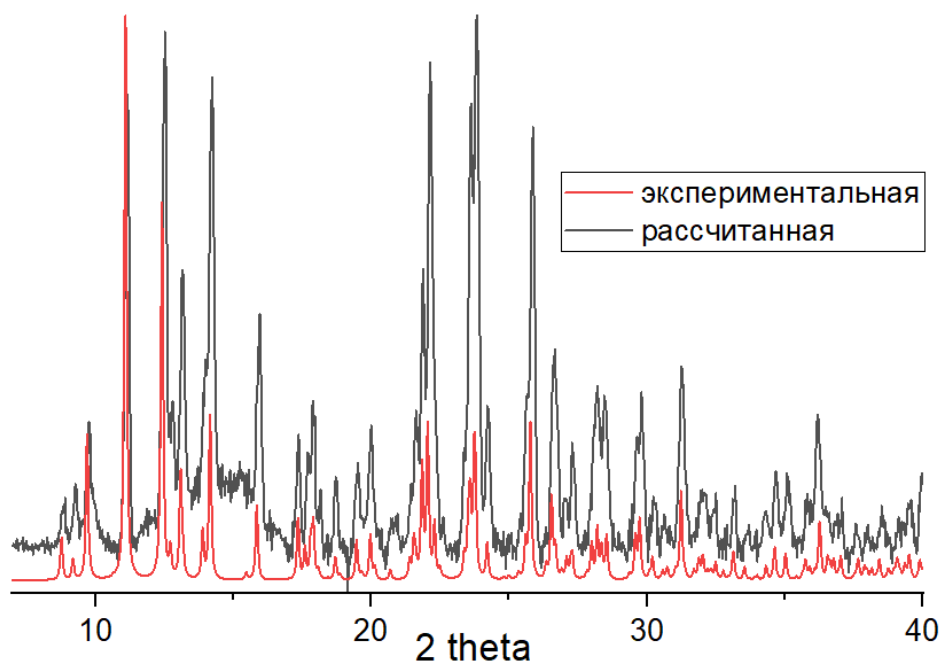
**Рис. 59.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для A21.

**Синтез  $[\text{Zn}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})_3\text{dabco}_2]$  (A22).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 74,5 мг), 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту (0,375 ммоль, 185,0 мг), dabco (0,25 ммоль, 28 мг) и 6,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение A22 установлено методом РСА.

**Синтез  $[\text{Zn}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})(\text{H}(\text{I}_2\text{-bpdc}))_2\text{dabco}_2]$  (A22).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 74,5 мг), 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту (0,375 ммоль, 185,0 мг), dabco (0,25 ммоль, 28 мг) и 6,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение A22 установлено методом РСА.

**Синтез  $[\text{Cu}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})_2\text{bpe}]$  (A23).**  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,25 ммоль, 48,0 мг), 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту (0,201 ммоль, 123,3 мг), bpe (0,13 ммоль, 22 мг) и 6,5 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры зеленые кристаллы отбирали,

промывали DMF и высушивали на воздухе, получая 138 мг продукта (выход 74%). Строение **A23** установлено методом PCA.



**Рис. 60.** Экспериментальная и рассчитанная порошковые дифрактограммы для **A23**.

**Синтез [La<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdс)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (A24).** La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,11 ммоль, 47,6 мг), 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту (0,17 ммоль, 84,0 мг) и 7,0 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение **A24** установлено методом PCA.

**Синтез [Nd<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdс)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (A25).** Методика аналогична **A24**, используя NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,11 ммоль, 40,0 мг). Строение **A25** установлено методом PCA.

**Синтез [Sm<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdс)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (A26).** Методика аналогична **A24**, используя SmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,11 ммоль, 40,8 мг). Строение **A26** установлено методом PCA.

**Синтез [Gd<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdс)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (A27).** Методика аналогична **A24**, используя GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,11 ммоль, 41,0 мг). Строение **A27** установлено методом PCA.

**Синтез [Dy<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-bpdс)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>] (A28).** Методика аналогична **A24**, используя Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,11 ммоль, 48,2 мг). Строение **A28** установлено методом PCA.

**Синтез [Zn(I<sub>2</sub>-ndс)(DMF)] (A29).** Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,17 ммоль, 50,0 мг), 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоновую кислоту (0,17 ммоль, 78,4 мг) и 7,0 мл безводного DMF загружали в

стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение **A29** установлено методом РСА.

**Синтез  $[\text{Zn}_2(\text{I}_2\text{-ndc})_2\text{dabco}]$  (A30).**  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,17 ммоль, 50,0 мг), 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоновую кислоту (0,17 ммоль, 78,4 мг) и dabco (0,09 ммоль, 9,4 мг) 7,0 мл безводного DMF загружали в стеклянную ампулу, которую запаивали и помещали в ультразвуковую ванну на 10-15 минут, после чего выдерживали при 120 °С на протяжении 48 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры бесцветные кристаллы отбирали, промывали DMF и высушивали на воздухе. Строение **A30** установлено методом РСА.

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

---

### 3.1 СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ.

В ходе данной работы было синтезировано и структурно охарактеризовано 30 новых металл-органических координационных полимеров, содержащих анионы иодзамещенных дикарбоновых кислот. Во всех случаях для получения соединений использовался хорошо воспроизводимый метод синтеза, отлично зарекомендовавший себя в данной области. Эксперименты производились многократно; оптимальные условия (загрузки реагентов и объемы растворителей), позволяющие получить кристаллы, пригодные для РСА, а также, в ряде случаев, выделить однофазный образец, подбирались эмпирическим путем.

Выбор прекурсоров – солей металлов был обусловлен как их доступностью, так и иными соображениями. Так, например для лантанидов характерна высокая оксофильность, что делает образование галогенидных гетеролептических комплексов при использовании в качестве исходных соединений соответствующих тригалогенидов крайне маловероятным.

Список полученных соединений, а также информация о физико-химических методах, которыми были охарактеризованы полученные МОКП, представлены в Табл.1.

**Таблица 1.** Список соединений, полученных в работе и методы их характеристики

Шифр соединения	Формула	Методы исследования
<b>A1</b>	$[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco] \cdot 3DMF \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК, КР
<b>A2</b>	$[Zn_2(2-I-bdc)_2bpe] \cdot DMF \cdot 6H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A3</b>	$[Co_2(2-I-bdc)_2bpe] \cdot 6,5H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A4</b>	$[Zn_2(2-I-bdc)_2bpen]$	РСА, РФА, ТГА
<b>A5</b>	$[Zn_2bdc(ThioTerPy)_2(OH)_2]$	РСА
<b>A6</b>	$[Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] \cdot DMF \cdot H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A7</b>	$[Zn(2-I-bdc)(FurTerPy)] \cdot DMF \cdot H_2O$	РСА
<b>A8</b>	$[Cd_2(2-I-bdc)_2(bimb)_2]$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A9</b>	$[Zn(I-ipa)]$	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ЛС
<b>A10</b>	$[Zn_2(2,5-I-bdc)_2dabco]$	РСА
<b>A11</b>	$[Zn(2,5-I-bdc)bpe] \cdot 3DMF \cdot H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A12</b>	$[Zn(2,5-I-bdc)bpen] \cdot 3DMF \cdot H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА
<b>A13</b>	$[La_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2DMF$	РСА
<b>A14</b>	$[La_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$	РСА, РФА, ТГА, ИК, ЛС, ЭА
<b>A15</b>	$[Pr_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A16</b>	$[Nd_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ИК, ЛС, ЭА
<b>A17</b>	$[Sm_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЛС, ЭА
<b>A18</b>	$[Eu_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ИК, ЛС, ЭА
<b>A19</b>	$[Gd_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A20</b>	$[Dy_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A21</b>	$[Ho_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4] \cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЛС
<b>A22</b>	$[Zn_2(I_2-bpdc)(H(I_2-bpdc))_2dabco_2]$	РСА
<b>A23</b>	$[Cu_2(I_2-bpdc)_2bpe]$	РСА, РФА, ТГА
<b>A24</b>	$[La_2(I_2-bpdc)_3(DMF)_4]$	РСА
<b>A25</b>	$[Nd_2(I_2-bpdc)_3(DMF)_4]$	РСА
<b>A26</b>	$[Sm_2(I_2-bpdc)_3(DMF)_4]$	РСА
<b>A27</b>	$[Gd_2(I_2-bpdc)_3(DMF)_4]$	РСА
<b>A28</b>	$[Dy_2(I_2-bpdc)_3(DMF)_4]$	РСА
<b>A29</b>	$[Zn(I_2-ndc)(DMF)]$	РСА
<b>A30</b>	$[Zn_2(I_2-ndc)_2dabco]$	РСА

### 3.1.1 Структура металл-органических координационных полимеров с 2-идотерефталатными линкерами

Ранее описанные МОКП семейства  $[Zn_2(bdc)_2dabco]$  состоят из вторичных строительных блоков  $\{Zn_2(bdc)_{4/2}\}$ . В зависимости от условий реакции, могут получены различные типы координационных полимеров данного типа. Большинство из них представляют собой трехмерные каркасы с квадратными порами (Рис. 61) [174, 175].

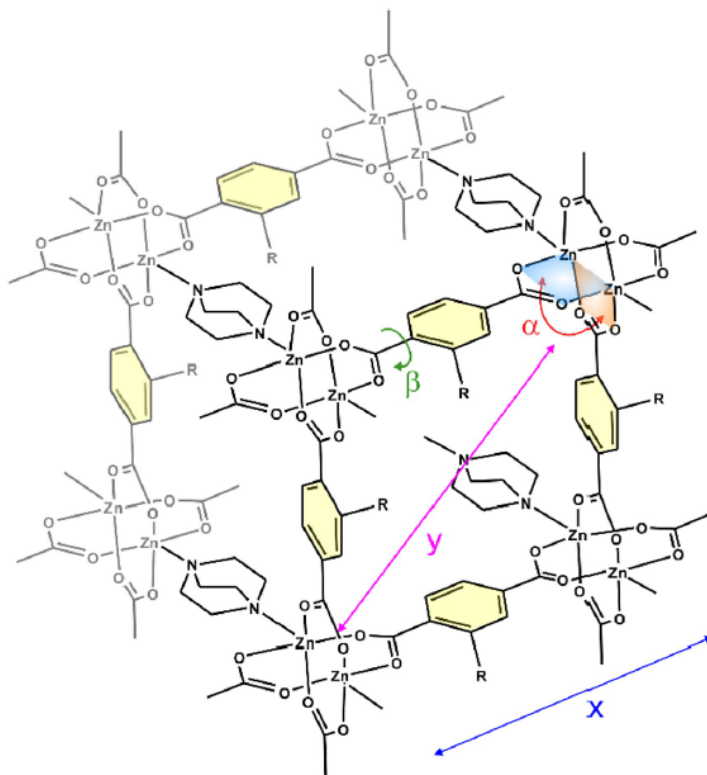


Рис. 61. Каркас типа  $[Zn_2(R-bdc)_2dabco]_n$ .

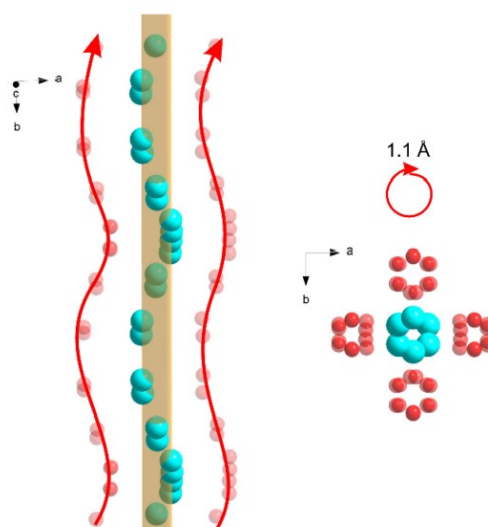
Основные отличия заключаются в пространственной геометрии слоев терефталатов цинка. Так, слои имеют разный угол  $\alpha$  (рис. 61) между соседними терефталатными линкерами, в результате чего геометрия пор может быть как квадратной [174], так и ромбической [176] (таблица 2). Кроме того, фенильный фрагмент может быть расположен под разным углом  $\beta$  относительно терефталатного слоя (при  $\beta \sim 0^\circ$  этот фрагмент расположен вдоль слоя).

Каркас **A1** имеет поры формы, близкой к квадратной (угол  $\alpha = 81,4 - 88,4^\circ$ ), а атом иода от 2-I-bdc направлен внутрь поры (угол  $\beta = 18,2-24,8^\circ$ ) [177]. В отличие от МОКП приведенных в таблице 2, в структуре  $[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco]$  наблюдаются изменения (Рис. 62), приводящие к шестикратному увеличению элементарной ячейки (атомы не укладываются один над другим, а отклоняются от среднего положения на  $0,5 \text{ \AA}$ ). Атомы кислорода карбоксилатных групп также расположены по спирали, атомы иода разупорядочены по нескольким положениям.

**A1** имеет размеры карбоксилатных фрагментов около 10,9x15,5 Å (x и y на рис. 61); эти параметры сравнимы с таковыми для  $[Zn_2(X-bdc)_2(dabco)]_n$  (X = Cl, Br) [178], а также для смешаннолигандных  $[Zn_2(bdc)_{2-x}(Br-bdc)_x(dabco)]_n$ . Длины связей очень близки к длинам связей в других родственных МОКП (например, Zn-O = 1,984–2,082 Å, Zn-N = 2,032–2,057 Å). Доступный объем составляет 54%.

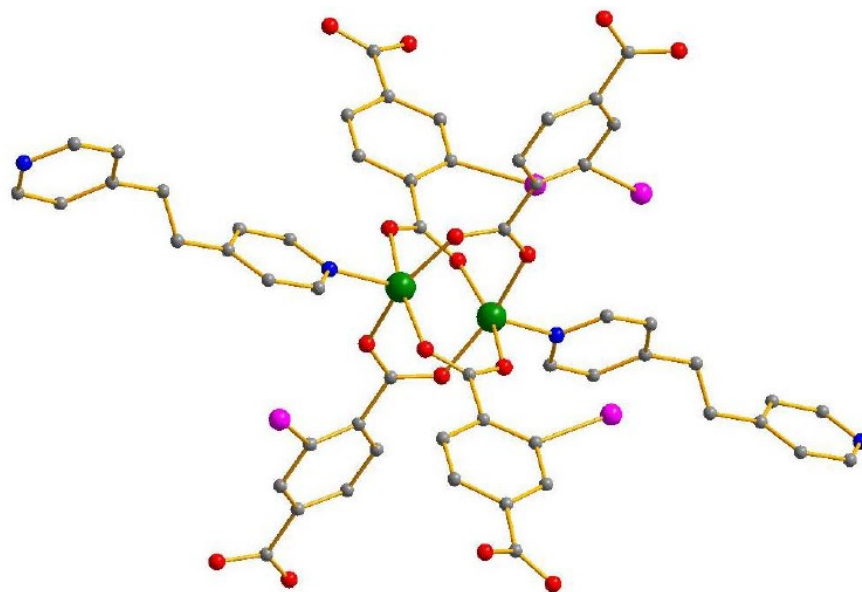
**Таблица 2.** Значения углов  $\alpha$  и  $\beta$  для структур семейства  $[Zn_2(R-bdc)_2dabco]$

Код CSD	Терефталатный линкер	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$
RUQVEF	bdc	90	0
CILFIN	bdc	86,6	11,6
TIDRUW	bdc	90	0,8
VURNED	bdc	76,2	0,1
OLEKUM	Cl <sub>2</sub> -bdc	81,3 - 89,7	34,7 - 38,4
PUVFOD	(Br-bdc)(bdc)	86,3	11,7 - 15,8
PUVFUJ	(Br-bdc)(bdc)	86,1	11,4 - 17,5
PUVFIX	(Br-bdc) <sub>3</sub> (bdc)	81,4	20,8 - 24,2
PUVFIX01	Br-bdc	66,9	15,2 - 19,4
PUVGEU	Br-bdc	69,2	17,4 - 19,8
OLEKOG	Br-bdc	89,6	22,7 - 23,3
PUVHAR	(Br-bdc) <sub>3</sub> (I-bdc)	74,0	0,7- 27,2
<b>A1</b>	<b>I-bdc</b>	<b>81,4 - 88,4</b>	<b>18,2 - 24,8</b>



**Рис. 62.** Расположение атомов Zn и O в  $[Zn_2(2-I-bdc)_2dabco]$ , показывающее их отклонение от средних положений.

**A2** и **A3** состоят из биядерных карбоксилатных блоков состава  $\{M_2(OOCR)_4(bpe)_{2/2}\}$ , как показано на Рис. 63 [179].



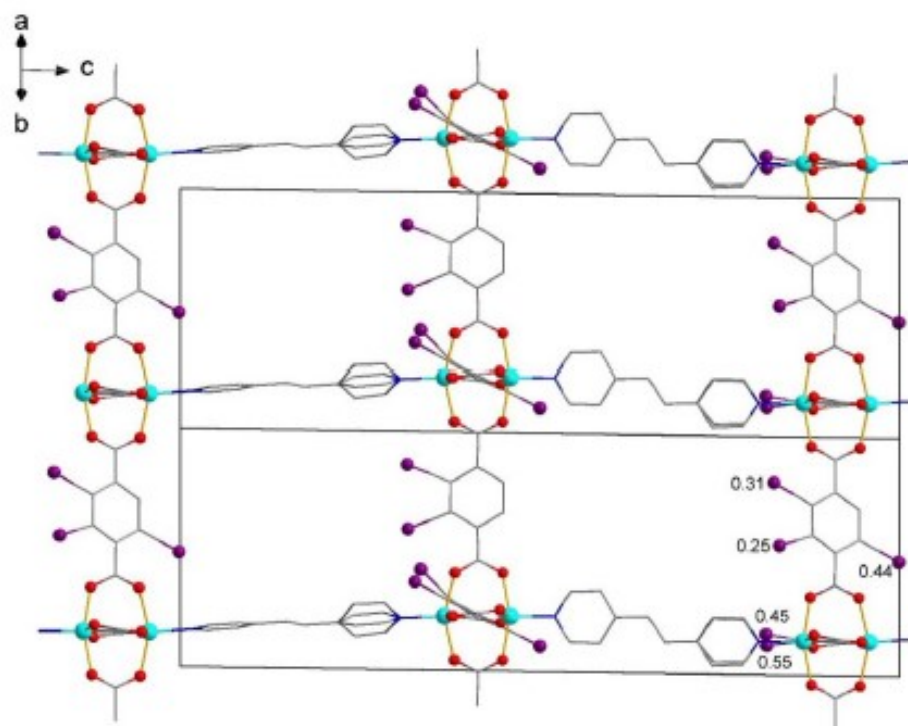
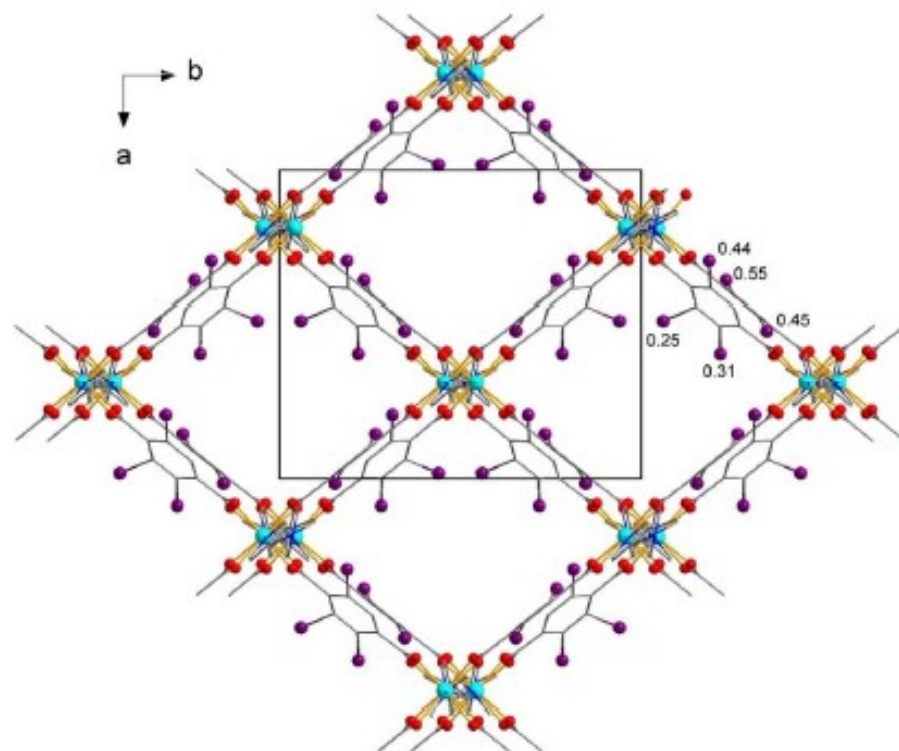
**Рис. 63.** Строительный блок  $\{M_2(OOCR)_4(bpe)_{2/2}\}$ . Атомы водорода не показаны.

Длины связей М-О в **A2** и **A3** составляют 2,029-2,051 и 2,013-2,036 Å, соответственно, связи М-N - 2,019-2,030 и 2,044 Å, соответственно. Атомы иода лигандов 2-I-bdc в обеих структурах разупорядочены по трем позициям (заселенности 0,444:0,307:0,249 для **A2** и 0,641:0,160:0,199 для **A3**). Азотсодержащие линкеры bpe связывают вторичные строительные единицы  $\{M_2(OOCR)_4\}$  в трехмерный каркас с ромбовидными порами. Ранее сообщалось, что в «неиодированном» каркасе  $[Zn_2(bdc)_2(bpe)]$  [180] bpe разупорядочены по восьми положениям. В **A2** данный эффект не проявляется (рис. 64), в результате чего образуется менее симметричный каркас, демонстрирующий примерно в 4 раза больше структурно независимых атомов.

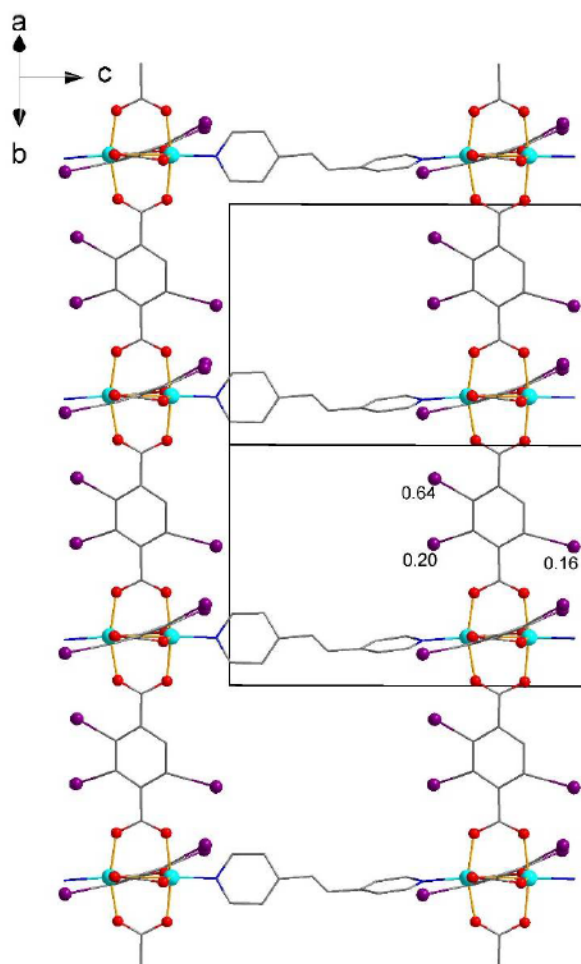
Структура **A3** более симметрична (а именно имеет меньше элементов трансляционной симметрии на один и тот же фрагмент структуры), включает только один независимый лиганд 2-I-bdc и 1/2 bpe (Рис. 65).

В структурах **A2** и **A3** каркасы имеют двукратное взаимопрораствание (Рис. 66), что уменьшает объем пустот, доступный для включения сольватных молекул. Потенциальный объем оценивается в 31% и 35% от общего объема структур **A2** и **A3**, соответственно.

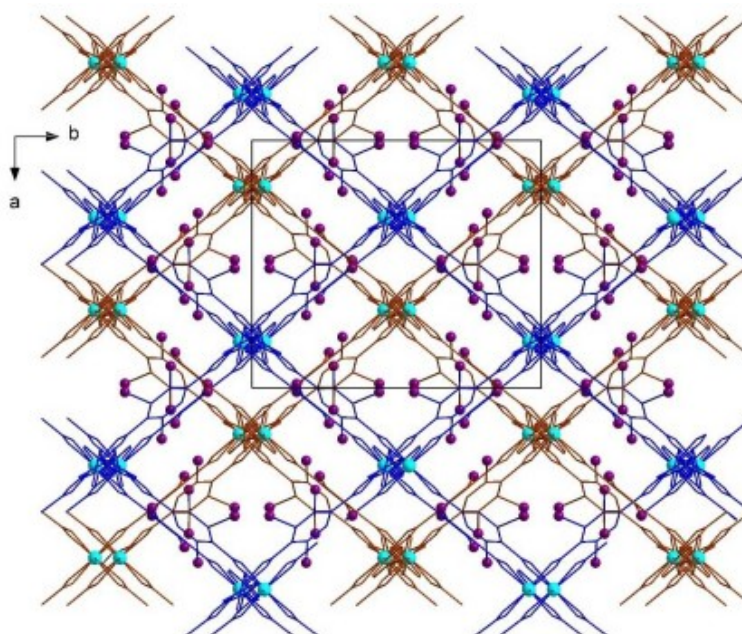




**Рис. 64.** Фрагмент каркаса  $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]$  (**A2**). Показана заселенность атомов иода, атомы водорода не показаны.



**Рис. 65.** Фрагмент каркаса  $[\text{Co}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]$  (**A3**). Показана заселенность атомов иода, атомы водорода не показаны.



**Рис. 66.** Фрагмент структуры  $[\text{Co}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]$ , демонстрирующий взаимопроникающие каркасы, окрашенные синим и коричневым цветом.

Строение **A2** и **A4** демонстрирует близкое сходство. Хотя подобный эффект мог бы считаться предсказуемым, при переходе от *bpe* к геометрически жесткому за счет двойной связи  $C=C$  *bpen* это наблюдается не всегда.

**A4** состоит из биядерных гетеролептических карбоксилатных строительных блоков состава  $\{Zn_2(OOCR)_4(bpen)_{2/2}\}$ . Длина связи  $Zn-O$  составляет 2,029-2,040 Å, связи  $Zn-N$  - 2,008-2,027 Å, соответственно. В отличие от **A2**, атомы иода лигандов 2-*I-bdc* в структуре **A4** разупорядочены по двум соседним позициям с равными заселенностями. Это трехмерный пористый каркас (Рис. 67), однако, точно так же, как и в случаях **A2** и **A3**, имеет место двукратное взаимопрорастание.

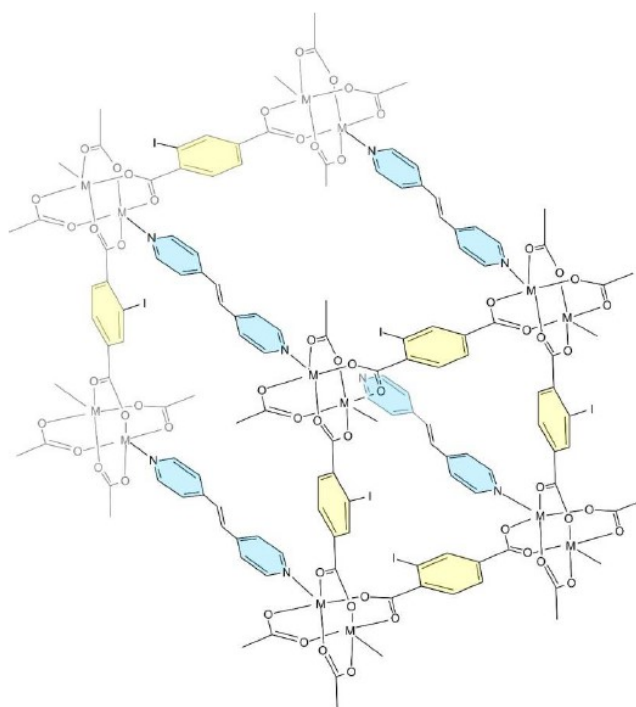
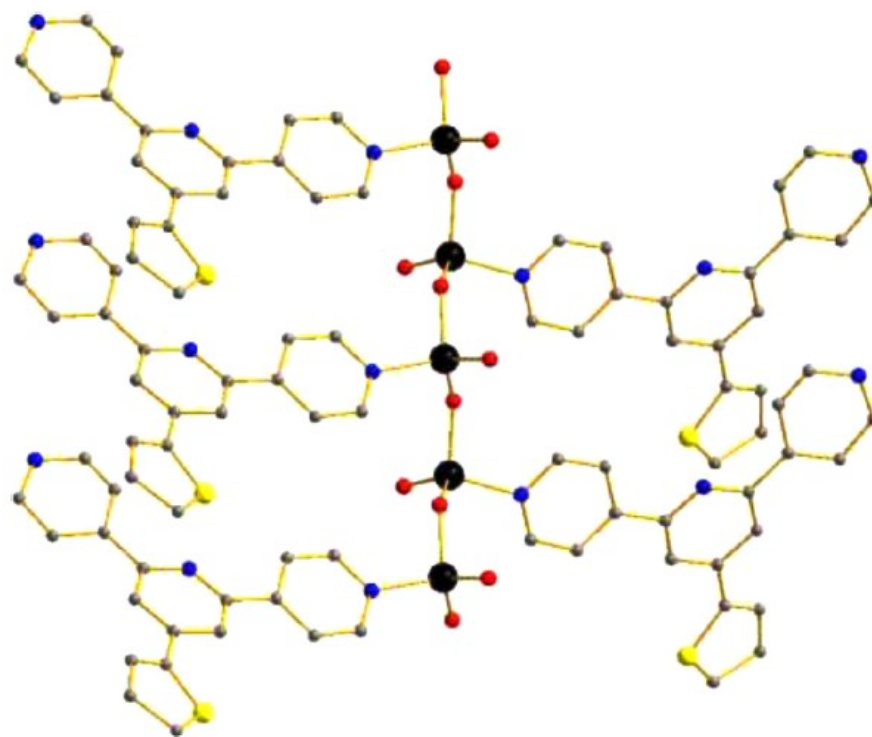
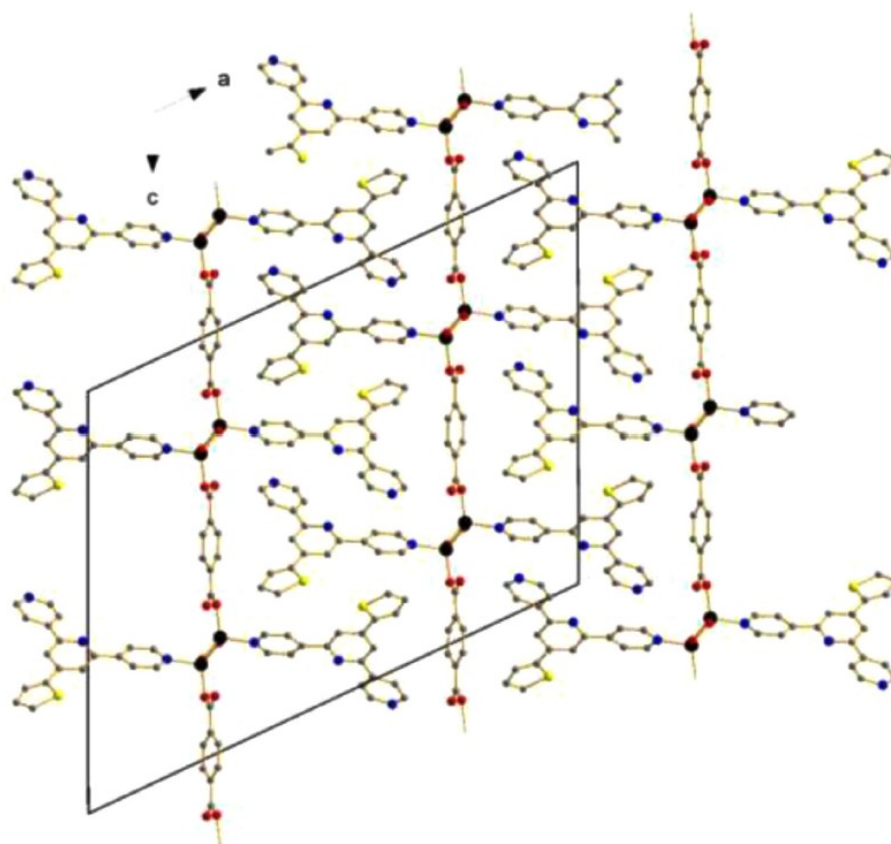


Рис. 67. Структура  $[Zn_2(2-I-bdc)_2bpen]$  (**A4**).

При использовании 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридина (ThioTerPy), теоретически способного выступать в роли линкера, было синтезировано 2 новых МОКП. При использовании в качестве дикарбоксилатных линкеров анионов незамещенной и 2-иодзамещенной терефталевой кислоты были получены комплексы **A5** и **A6**, демонстрирующие кардинальные отличия в строении [181]. В **A5**  $Zn(II)$  находится в тетраэдрическом координационном окружении, будучи связанным с одним *bdc*-, одним гидроксо- ( $Zn-O = 1,913-1,939$  Å) и двумя ThioTerPy-лигандами. Последние, вопреки ожиданиям, координированы монодентатно ( $Zn-N = 2,064$  Å). Гидроксо-лиганды соединяют  $Zn(II)$  в зигзагообразные цепочки (Рис. 68), а *bdc* ( $Zn-O = 1,946$  Å) – далее в двухмерные слои (Рис. 69).



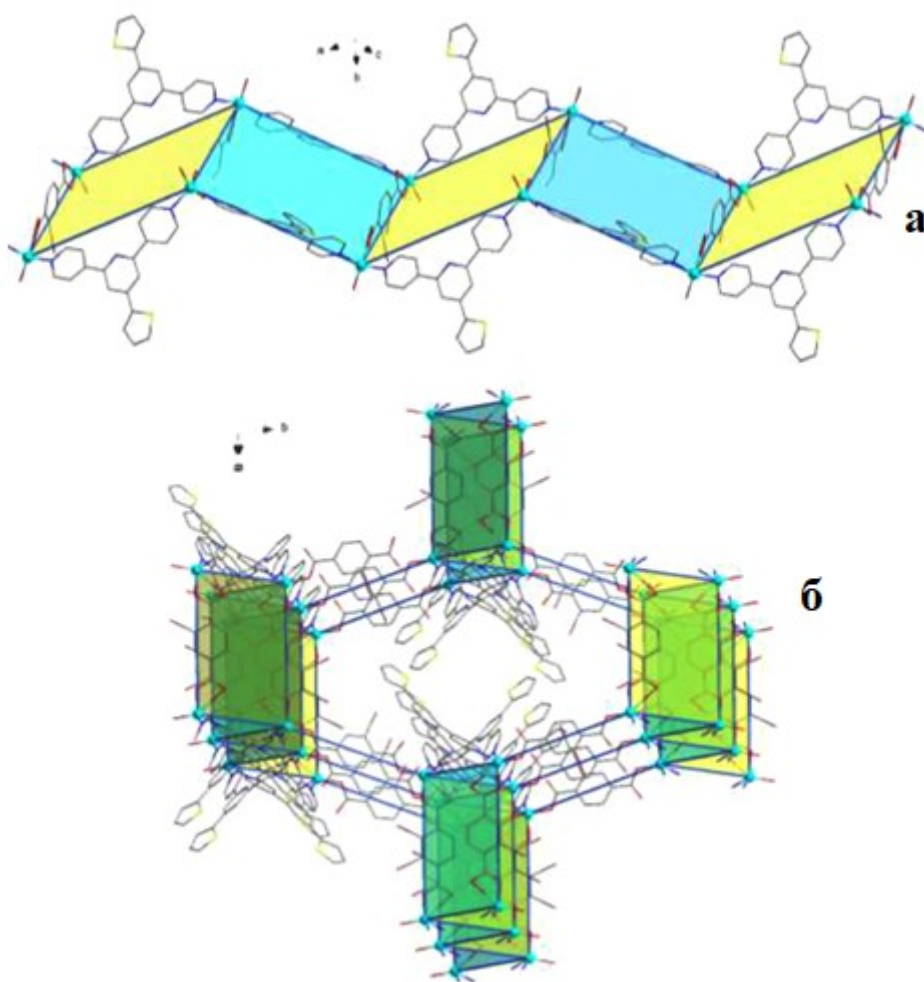
**Рис. 68.** Фрагмент слоя соединения  $[Zn_2bdc(ThioTerPy)_2(OH)_2]$ . Для терефталатов показаны только донорные атомы. Атомы водорода не показаны.



**Рис. 69.** Структура соединения  $[Zn_2bdc(ThioTerPy)_2(OH)_2]$ .

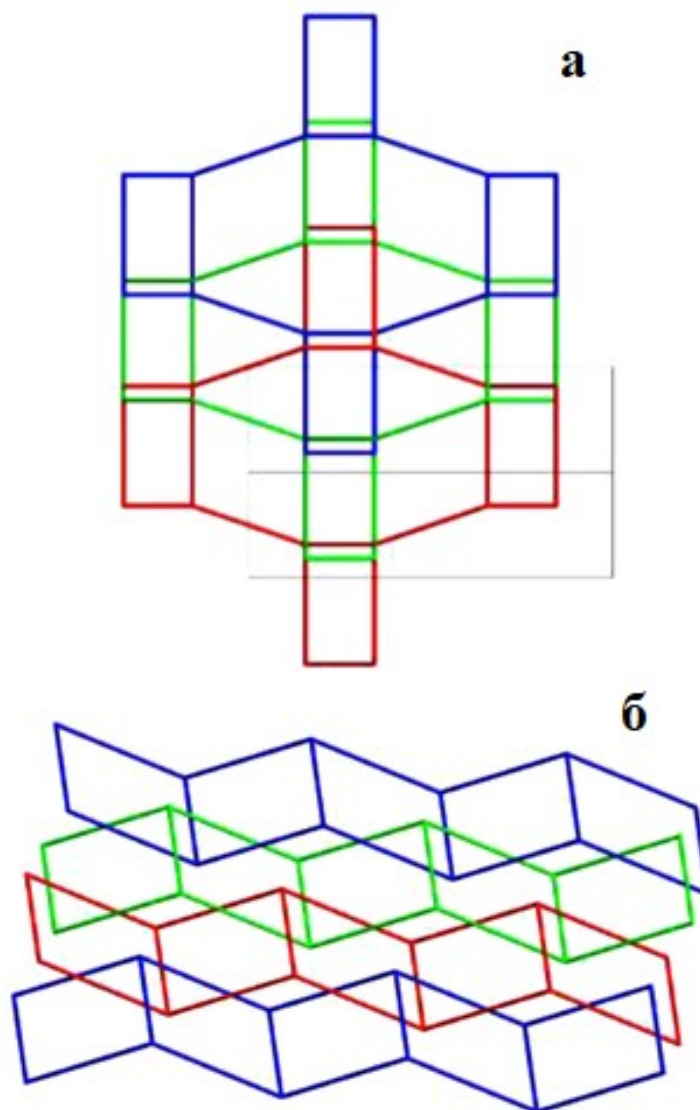
Тиофеновые заместители разупорядочены по двум позициям с почти одинаковой заселенностью (0,545:0,455). К сожалению, хотя синтез **A5** достоверно воспроизводим, нам не удалось найти условий, позволяющих получить чистую фазу, как и идентифицировать побочные продукты.

При переходе от терефталевой кислоты к ее 2-иодзамещенному производному исход синтеза меняется радикальным образом: образующийся комплекс **A6** имеет трехмерное строение. Координационная сфера Zn состоит из двух терефталатов ( $Zn-O = 1,943 \text{ \AA}$ ) и двух лигандов ThioTerPy ( $Zn-N = 2,022-2,037 \text{ \AA}$ ). Оба лиганда 2-I-bdc и ThioTerPy выступают в роли линкеров. ThioTerPy соединяют атомы Zn с образованием зигзагообразных цепей, которые, в свою очередь, попарно соединяются терефталатами в двумерные слои (рис. 70а). Последние связаны дополнительными терефталатами, образующими трехмерный каркас (рис. 70б).



**Рис. 70.** Структура соединения  $[Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)]$ . Мостиковые соединения показаны синими линиями. Цветными прямоугольниками показаны 2D слои.

Координационный полимер **A6** состоит из трех взаимопроникающих каркасов, расположенных так, чтобы заполнить восьмиугольные пустоты (рис. 71а); каждый слой проходит через два других (рис. 71б).



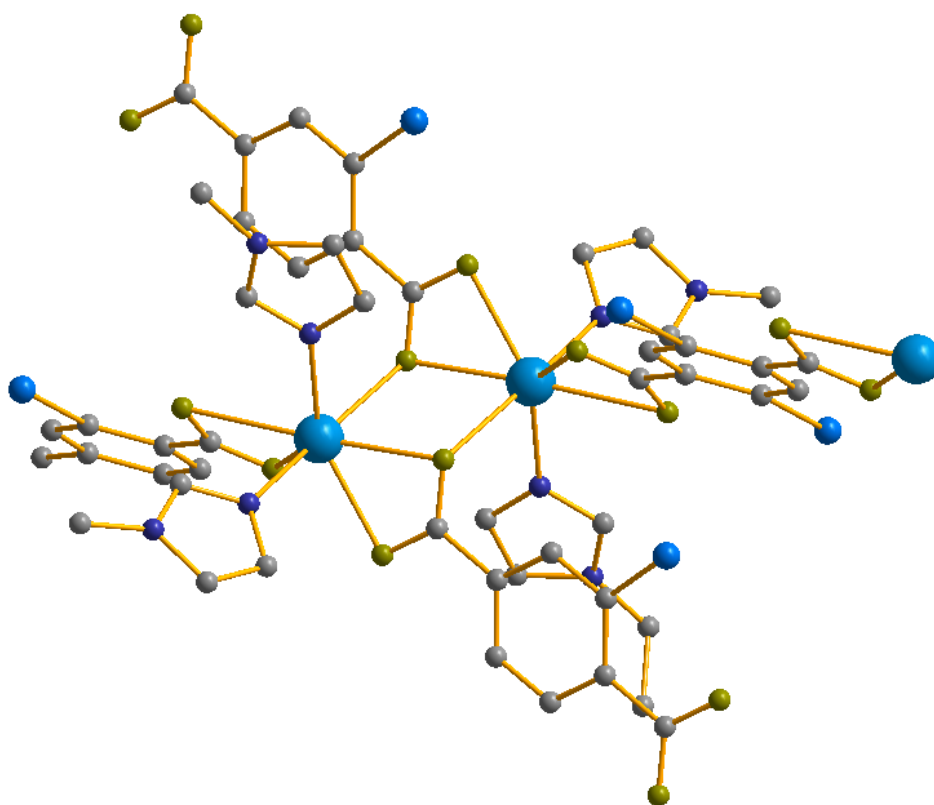
**Рис. 71.** Взаимопрорастание в  $[\text{Zn}(2\text{-I-bdc})(\text{ThioTerPy})]$

Несмотря на взаимопрорастание, в структуре присутствуют каналы, заполненные неупорядоченными молекулами DMF. Потенциальный объем для включения сольватных молекул оценивается в 32%.

В ходе дальнейшей работы с линкерами, подобными ThioTerPy, был получен МОКП **A7** на основе 4'-(фуран-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридина (FurTerPy) и 2-I-bdc. В **A7** атомы Zn не образуют полядерные фрагменты. Структура является трехмерной благодаря тому, что FurTerPy выступают в роли линкеров (в координации участвуют в том числе 4-N;  $\text{Zn-N} = 2,023\text{-}2,026 \text{ \AA}$ ). Длины связей Zn-O составляют 1,932-1,956 Å. В структуре наблюдается сильное частичное

разупорядочение атомов I, а также ароматических колец 2-I-bdc-лигандов. Следует отметить, что **A7** изоструктурен родственному координационному МОКП **A6**, отличающемуся лишь гетероатомом в заместителе в 4 положении (тиофеновый вместо фуранового фрагмента). Интересно, что  $[\text{Zn}(\text{ThioTerPy})(2\text{-I-bdc})]$  был получен в виде однофазного образца, в то время как все попытки получить чистый **A7** не привели к успеху.

При синтезе **A8** был использован структурно нежесткий 1,4-бис(имидазол-1-ил)-бутан. Образующийся МОКП состоит из биядерных строительных блоков состава  $\{\text{Cd}_2(\text{OOCR})_4(\text{bimb})_{4/4}\}$  (Рис. 72).



**Рис. 72.** Строительный блок  $\{\text{Cd}_2(\text{OOCR})_4(\text{bimb})_{4/4}\}$ . Атомы водорода не показаны.

Длины связей Cd-O в **A8** составляют 2,223-2,446 Å, Cd-N – 2,243-2,343 Å, соответственно. Атомы иода лигандов 2-I-bdc разупорядочены по двум позициям (заселенности 0,5). Азотные лиганды bimb связывают вторичные строительные единицы  $\{\text{Cd}_2(\text{OOCR})_4\}$  в трехмерный каркас (Рис. 73).

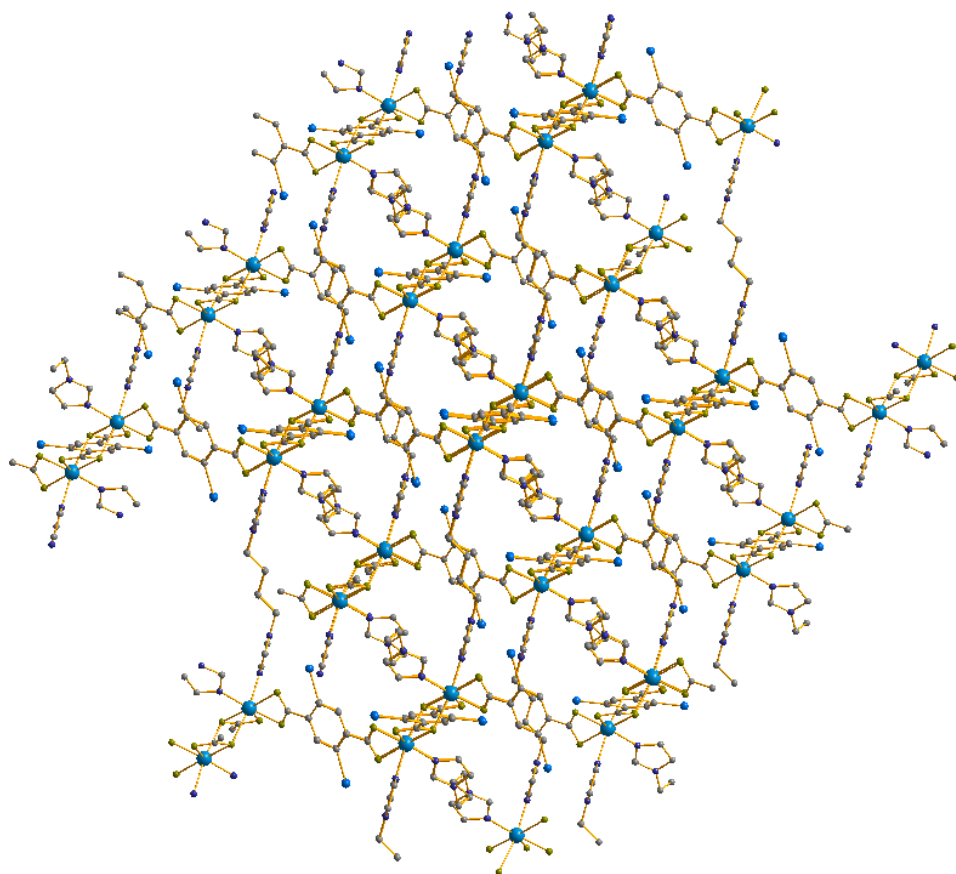
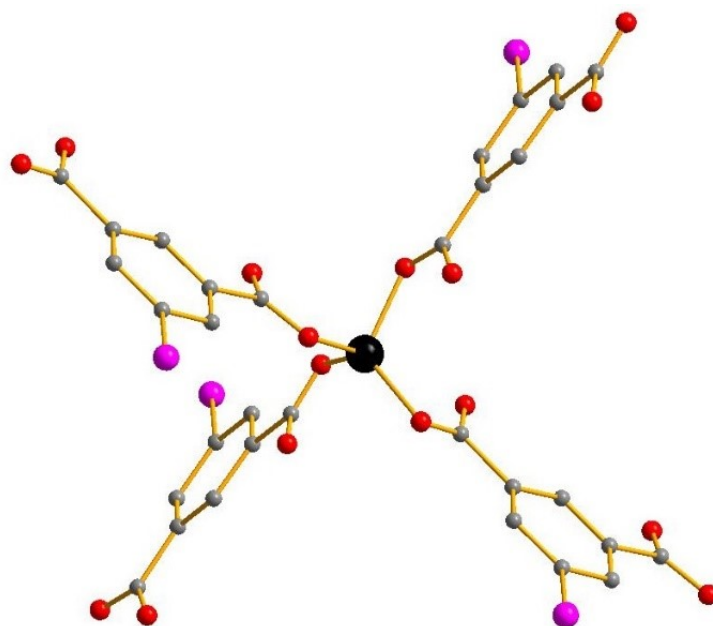


Рис. 73. Строение  $[\text{Cd}_2(2\text{-I-bdc})_2(\text{bimb})_2]$ . Атомы водорода не показаны.

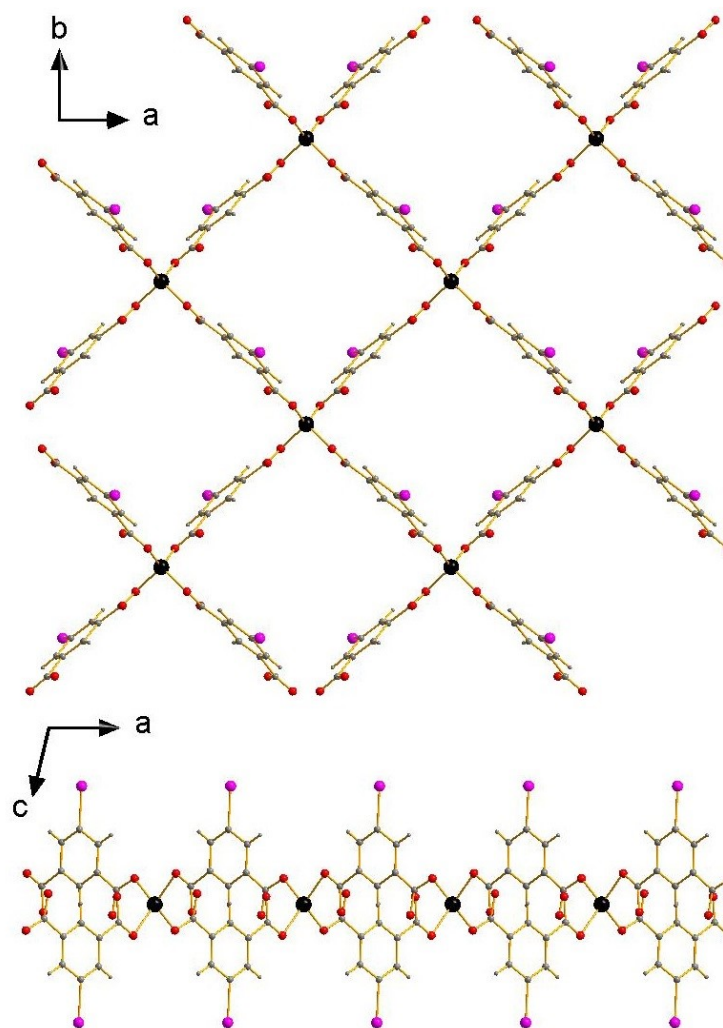
### 3.1.2 Строение металл-органических координационных полимеров с 5-иодизофталат-анионом

Из всех относительно доступных иодзамещенных кислот 5-иодизофталевая является, пожалуй, наиболее исследованной с точки зрения координационной химии – с ней известно больше всего МОКП. С этой точки зрения, а также учитывая тот факт, что  $\text{Zn}(\text{II})$  является крайне распространенным в химии МОКП металлом, отсутствие данных о гомолигандном 5-изофталате  $\text{Zn}(\text{II})$  стало для нас неожиданностью. Это соединение (**A9**) было получено нами впервые [182].  $[\text{Zn}(\text{I-ira})]$  представляет собой двухмерный координационный полимер. Атомы  $\text{Zn}$  находятся в искаженном ( $\text{O-Zn-O} = 92,78 - 118,96^\circ$ ) тетраэдрическом окружении (рис. 74). Длины связей  $\text{Zn-O}$  составляют 1,993-2,044 Å. Строение слоев показано на рисунке 75. Интересно, что атомы иода ориентированы «наружу» полимерных слоев, являясь, таким образом, доступными для гипотетического образования ГС.





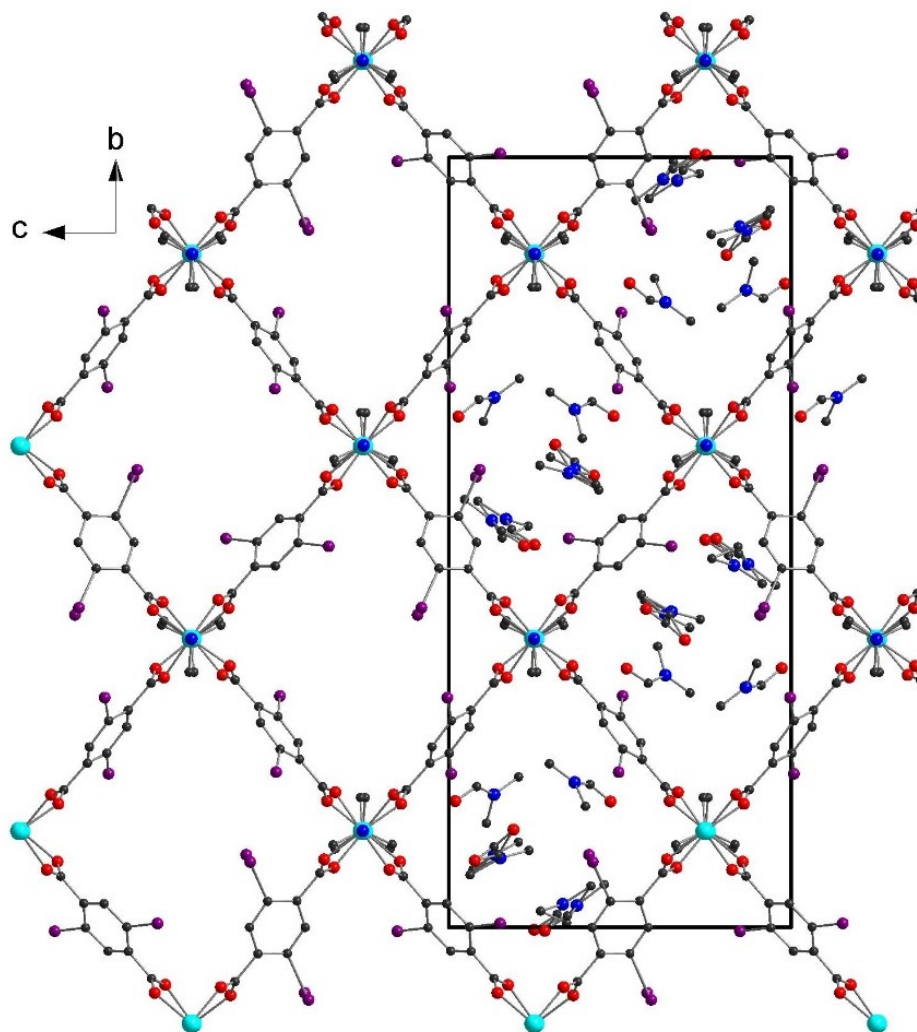
**Рис. 74.** Координационное окружение атомов цинка в  $[Zn(I-ira)]$  (**A9**). Атомы Н не показаны.



**Рис. 75.** Фрагмент полимерной структуры  $[Zn(I-ira)]$  (**A9**). Атомы водорода не показаны.

### 3.1.3 Структура металл-органических координационных полимеров с 2,5-диидтерфталат-анионами

Комплекс **A10** содержит вторичные строительные единицы  $\{Zn_2(OOCR)_4\}$ , которые далее связаны через лиганды dabco в трехмерный каркас (рис. 76) с квадратными порами. Этот структурный тип достаточно характерен для МОКП на основе терефталатов и мостиковых N-донорных лигандов.

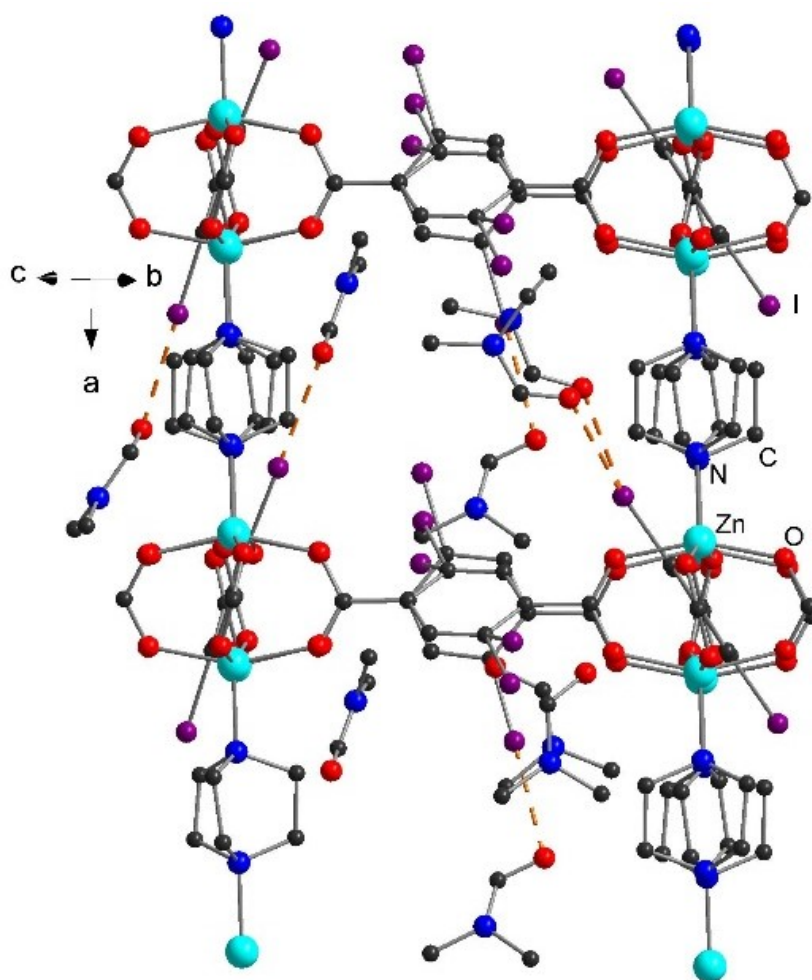


**Рис. 76.** Фрагмент полимерной структуры  $[Zn_2(2,5-I-bdc)_2dabco]$ . Атомы водорода не показаны.

К сожалению, несмотря на многочисленные попытки, нам не удалось найти условий, подходящих для выделения  $[Zn_2(2,5-I-bdc)_2dabco]$  в виде однофазного образца - как следует из данных РФА, образование **A10** всегда сопровождается неидентифицированными кристаллическими побочными продуктами.

Семейство соединений  $[Zn_2(X-bdc)_2(dabco)]$  ( $X =$  галоген или водород) [176, 178] зачастую характеризуется высокой степенью разупорядоченности как дикарбоксилатных, так и азотных

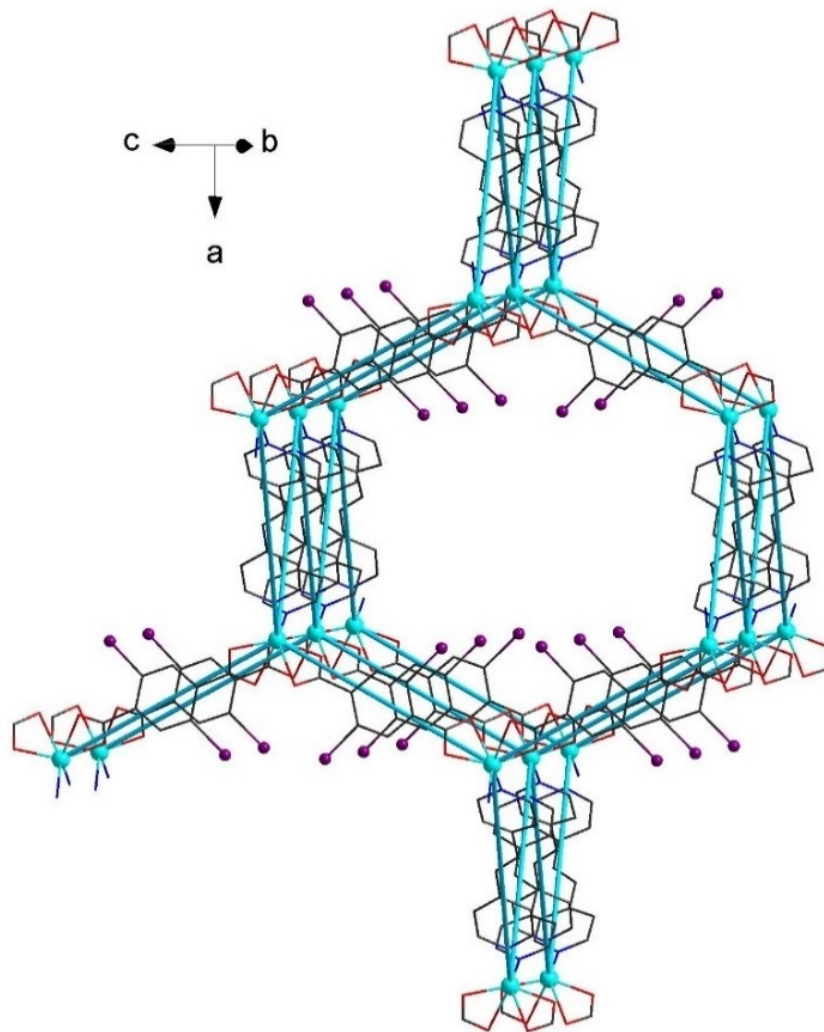
лигандов. Это связано с относительно большой свободой расположения лигандов в кристалле. Молекулы растворителей, располагающиеся в порах МОКП, также демонстрируют высокую степень разупорядочения и, как правило, не могут быть локализованы. В случае 2,5-I-bdc тяжелые атомы I стабилизируют карбоксилатные линкеры в определенных ориентациях, что приводит к низкосимметричной моноклинной сингонии соединения **A10**. Сольватные молекулы ДМФА также стабилизированы в определенных ориентациях, показывая незначительную разупорядоченность. Можно отметить наличие галогенной связи между атомом иода МОКП и атомом кислорода гостевой молекулы ДМФА, расстояния  $I \cdots O$  составляют 2,93 – 3,03 Å (при том, что сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов по Бонди для соответствующих атомов составляет 3,50 Å,  $C-I-O = 178^\circ$ ,  $C-O-I = 103^\circ$  (рис. 77).



**Рис. 77.** Фрагмент полимерной структуры  $[Zn_2(2,5-I-bdc)_2dabco]$  (**A10**). Оранжевым пунктиром показана галогенная связь.

Следует отметить, что такое расстояние  $I \cdots O$  является одним из самых коротких среди известных в литературе МОКП. Такое значения может говорить о высокой силе ГС в данном соединении. В отсутствие молекул ДМФА доступный растворителю объем оценивается в 49%.

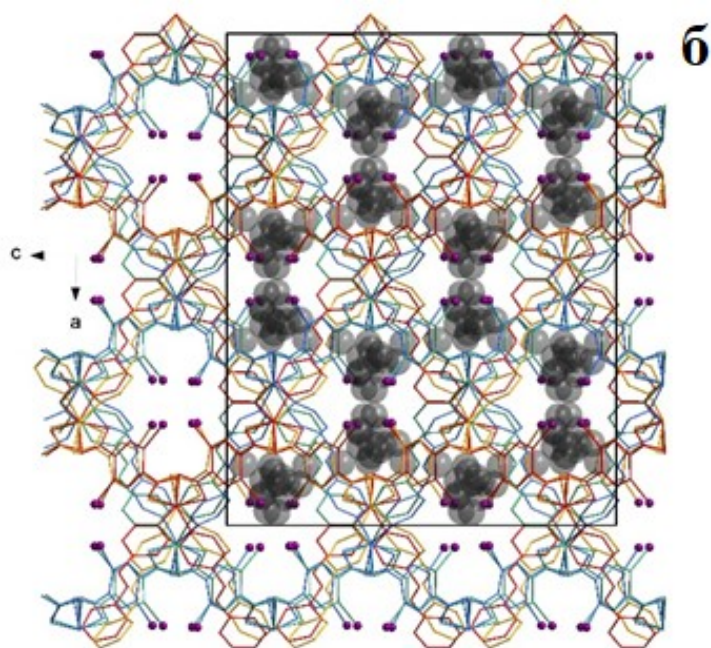
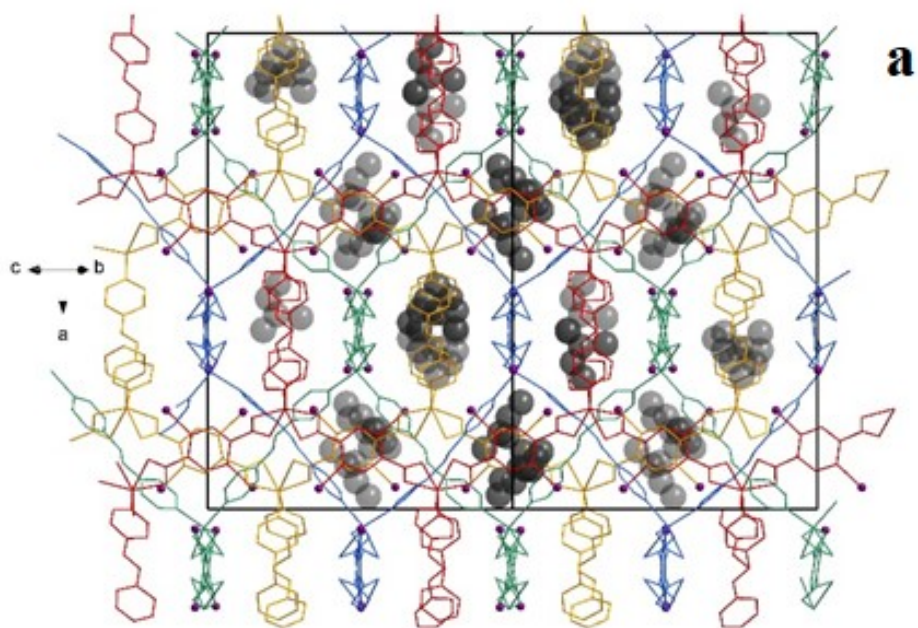
Соединения **A11** и **A12** были получены аналогичным способом и различаются только использованным азотным лигандом. Это *bpe* в случае **A11** и *bpen* в случае **A12**. Эти соединения изоструктурны и состоят из вторичных строительных блоков состава  $\{Zn(OOCR)_2L_{2/2}\}$  ( $L = bpe, bpen$ ), которые соединяются друг с другом в алмазоподобном каркасе (Рис. 78).



**Рис. 78.** Фрагмент алмазоподобной структуры  $[Zn(2,5-I-bdc)bpe]$  и  $[Zn(2,5-I-bdc)bpen]$ .

Атомы цинка, связанные мостиковыми лигандами, соединены голубыми линиями.

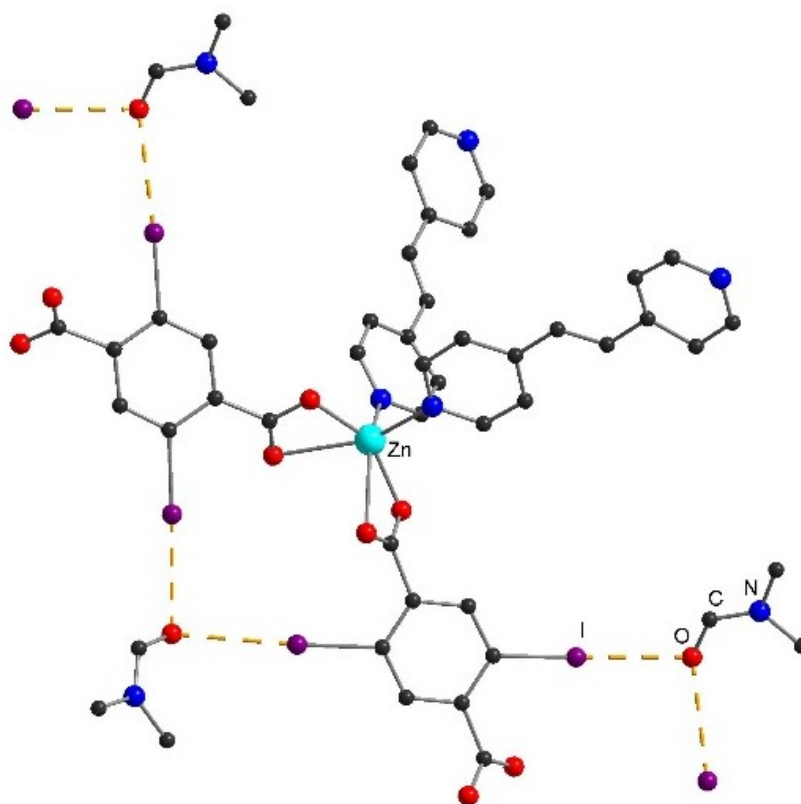
Вся структура представляет собой результат четырехкратного взаимопроникновения каркасов (Рис. 79) с сохранением пустот, «устланных» атомами I.



**Рис. 79.** Фрагменты кристаллической упаковки в **A11** и **A12** на примере последнего. Атомы водорода не показаны. Взаимопроникающие каркасы выделены разными цветами; молекулы сольвата ДМФА показаны серыми сферами.

Две кристаллографически независимые молекулы ДМФА локализованы, полностью заполняя пустоты; свободный объем в отсутствие гостевых ДМФА оценивается примерно в 25%. Как и в случае **A10**, в структурах **A11** и **A12** присутствует сильная ГС  $I \cdots O$  (2,98–3,10 Å) между

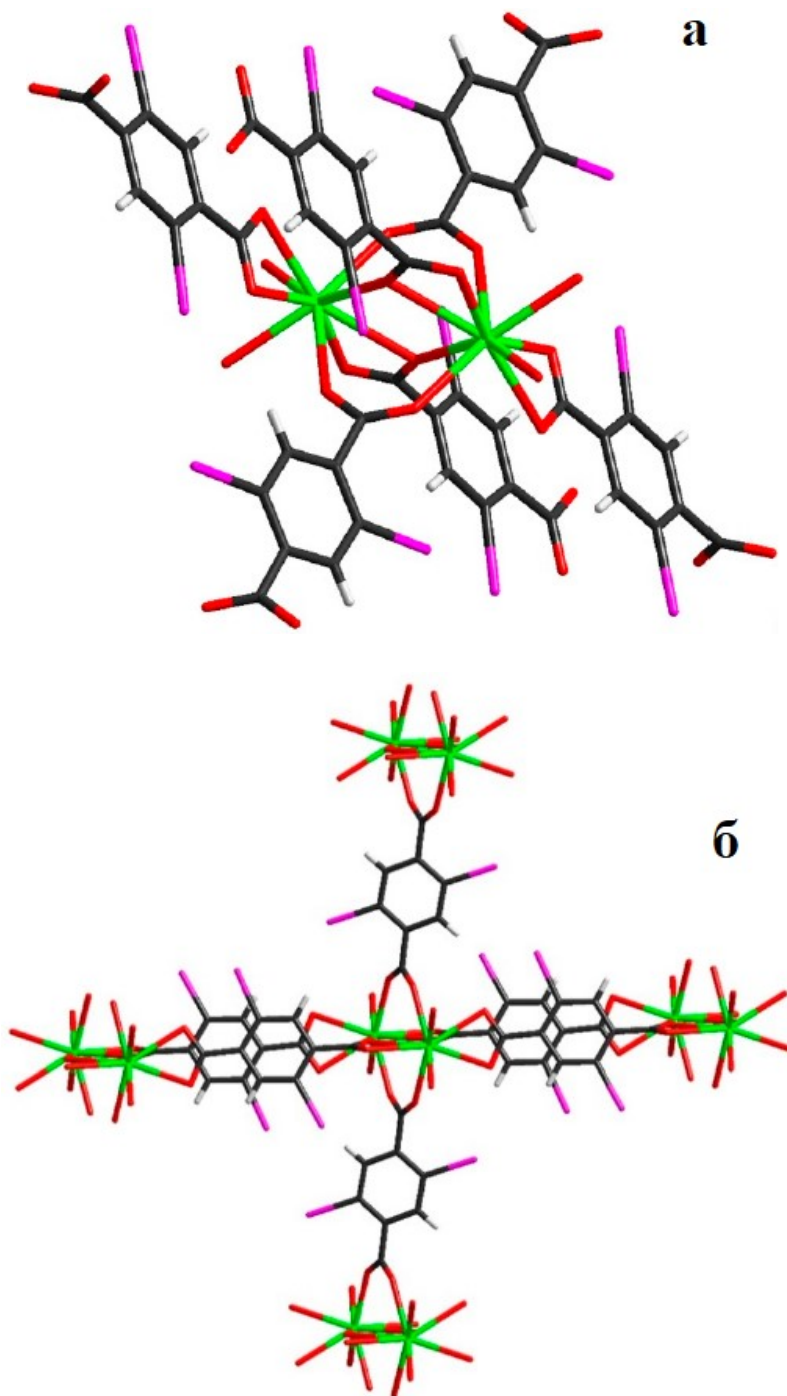
ДМФА и 2,5-I-bdc, для **A11** углы C-I-O = 175°, C-O-I = 100°, для **A12** C-I-O = 173°, C-O-I = 91°. Посредством этих нековалентных взаимодействий каждая молекула ДМФ связывается с двумя атомами I (рис. 80).



**Рис. 80.** Фрагмент полимерной структуры [Zn(2,5-I-bdc)bren]. Оранжевым пунктиром показана ГС.

Для получения **A13-A21** использовали общие подходы, описанные выше. Следует отметить, что изначально все кристаллы были выделены в экспериментах, где в реакционной смеси присутствовали также различные N-донорные лиганды (dabco, bre, bren, bimb и др.). Однако из-за высокой оксофильности лантаноидов N-линкеры не входят в координационную сферу, уступая это место молекулам ДМФА.

Основное отличие в строении **A13** и серии изоструктурных **A14-A21** заключается в наличии сольватных молекул ДМФА [183]. В кристаллической структуре **A13** биядерные строительные блоки  $\{La_2(OOCR)_6(DMF)_4\}$  (рис. 81а) объединяются в слои посредством мостиковых карбоксилатных лигандов (рис. 81б).



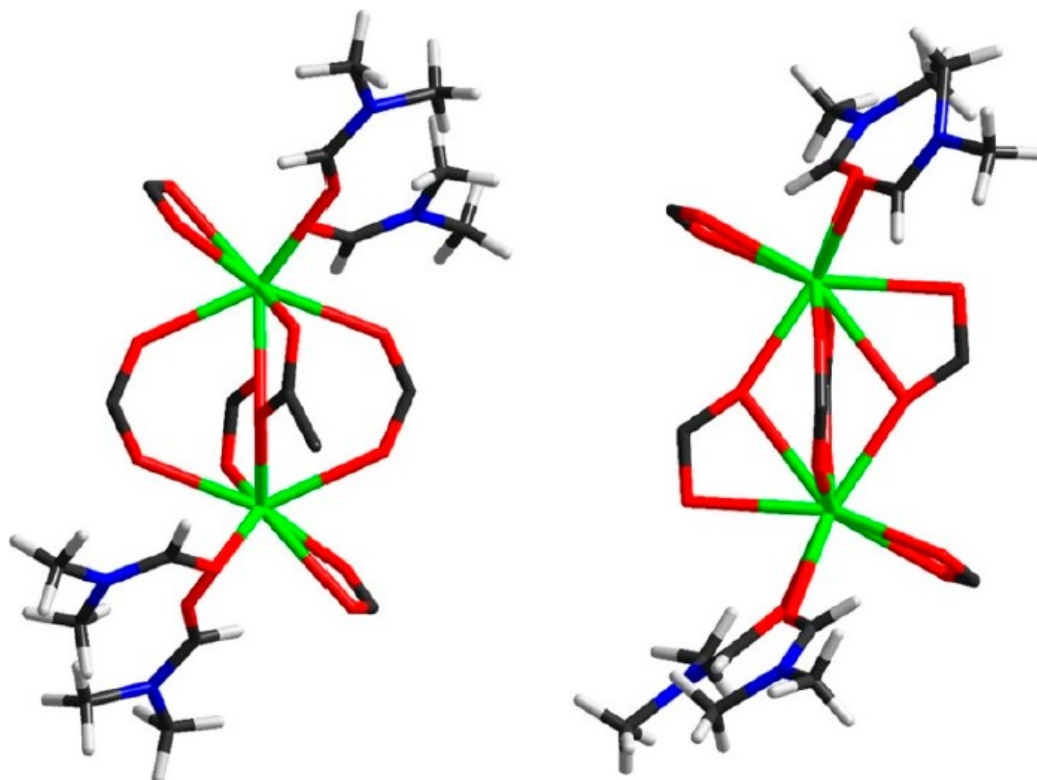
**Рис. 81.** Фрагмент полимерной структуры  $[La_2(2,5-I-bdc)_3(DMF)_4]$ : биядерный фрагмент (а) и связь между ними (б). Молекулы ДМФА для ясности опущены (показаны только атомы O).

Сольватные молекулы ДМФА заполняют пространство между слоями. Карбоксилатные лиганды соединяют каждый строительный блок с четырьмя такими же блоками, образуя 2D координационный полимер. Длины связей La-O составляют 2,451-2,715 Å.

В **A14-A21** геометрия биядерных строительных блоков  $\{Ln_2(OOCR)_6(DMF)_4\}$  существенно отличается из-за отсутствия сольватных молекул ДМФА. Сравнение геометрии таких димеров в структурах **A13** и **A14** представлено на Рис. 82. Иная ориентация дикарбоксилатных лигандов

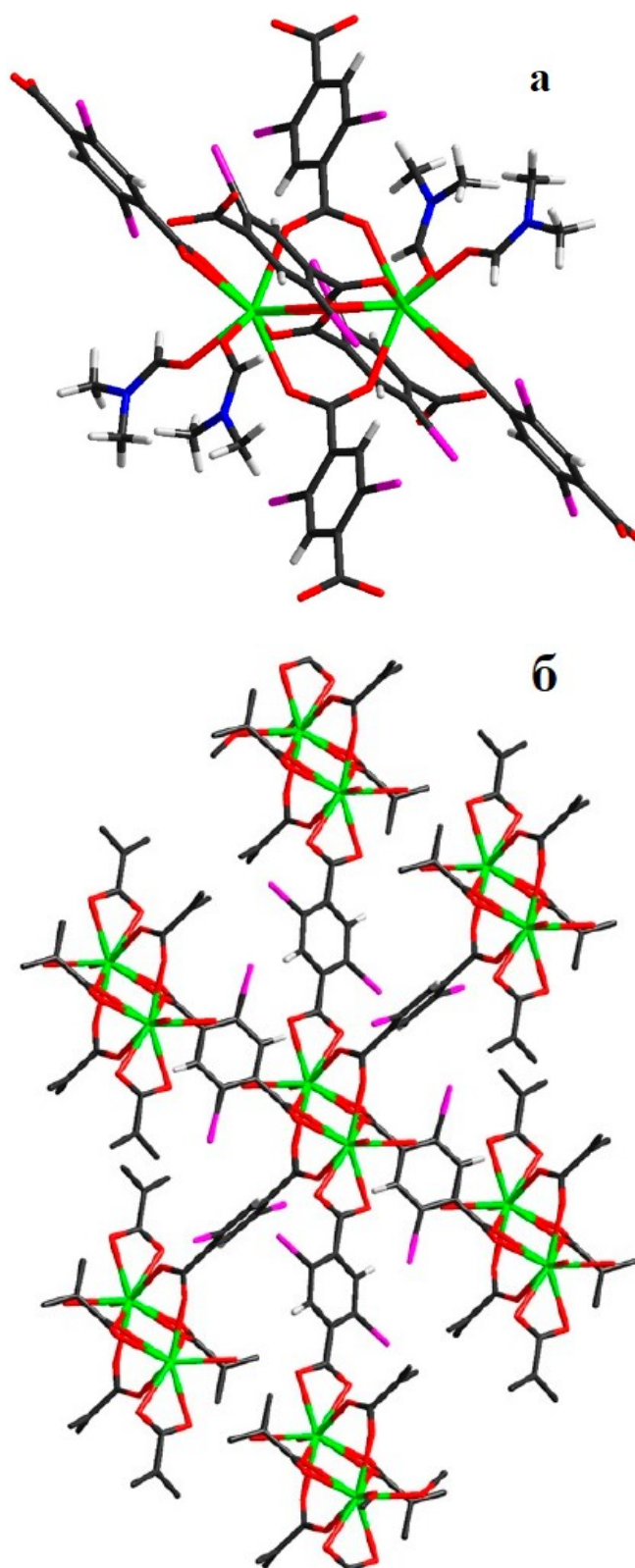
(рис. 83а) приводит к изменению топологии координационного полимера с 2D на 3D. В кристаллической структуре **A14-A21** каждый димер связан с шестью соседними (рис. 83б).

Кристаллическая упаковка **A14** (рис. 84) демонстрирует наличие одномерных каналов в кристаллическом направлении [001]. Эти каналы «декорированы» атомами иода, потенциально доступными для нековалентных взаимодействий с различными субстратами. Длины связей Ln-O составляют 2,435-2,669 Å. Доступный объем для изоструктурных **A14-A21** оценивается в 8-10%.



**Рис. 82.** Фрагмент полимерной структуры  $[\text{La}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$  в **A13** (слева) и **A14** (справа).





**Рис. 83.** Фрагмент полимерной структуры А14: биядерный фрагмент (а) и связь между ними (б).

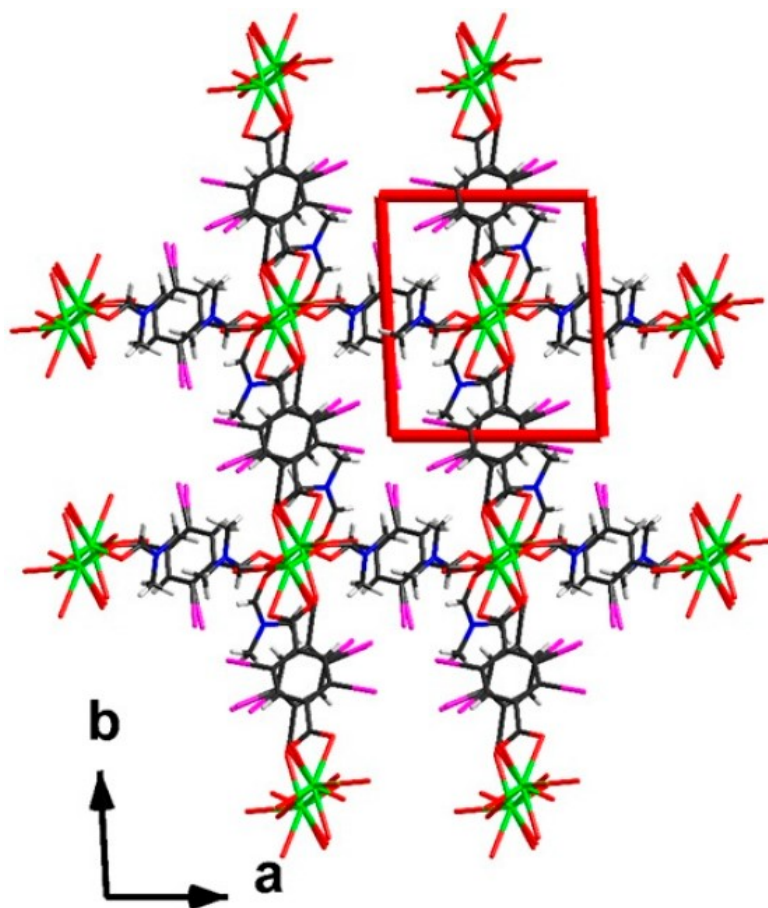


Рис. 84. Кристаллическая структура A14.

### 3.1.4 Строение МОКП с анионами 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты

При использовании 2,2'-дииодо-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты ( $H_2(I_2\text{-bpdc})$ ), нитрата цинка и dabco был синтезирован МОКП A22 (рис. 85).

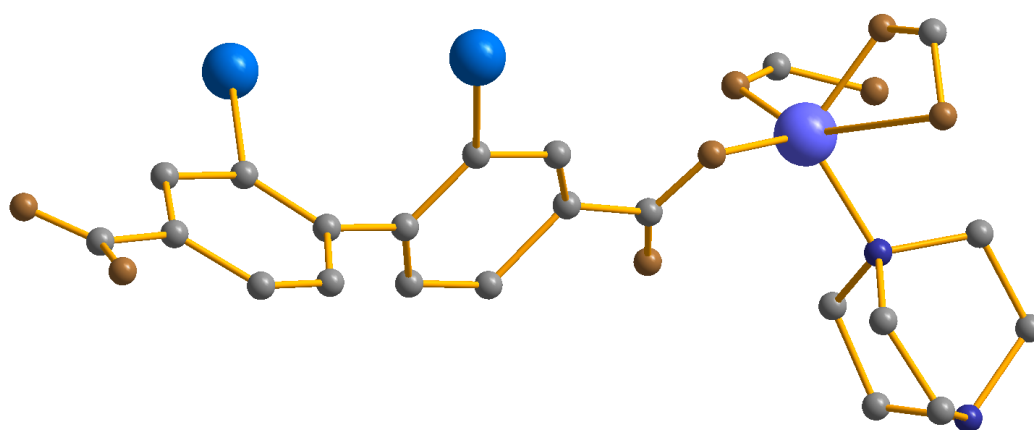
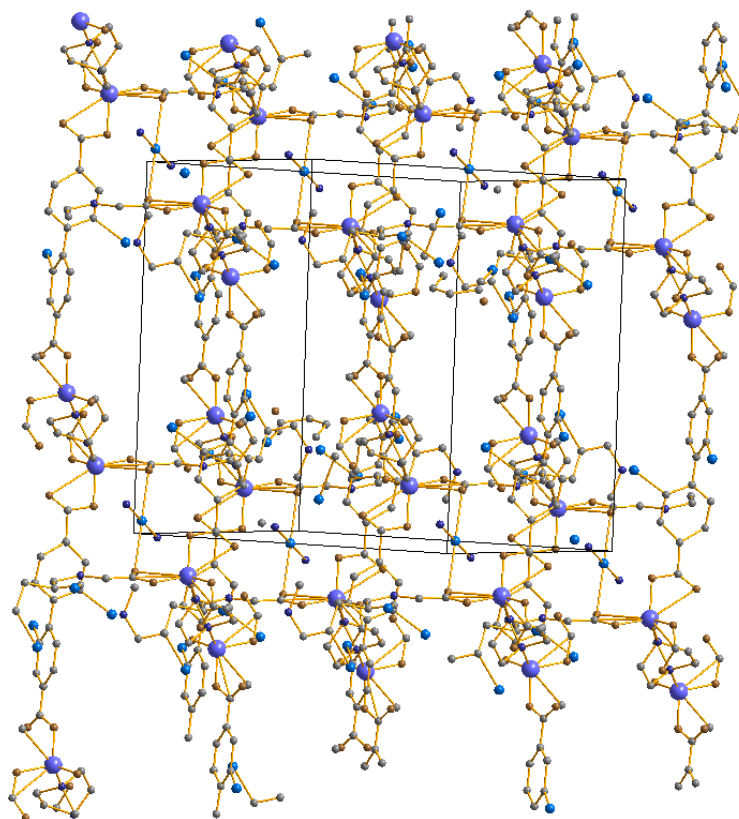


Рис. 85. Фрагмент строения  $[Zn_2(I_2\text{-bpdc})(H(I_2\text{-bpdc}))_2dabco_2]$  (A22). Для части кислот показаны только донорные атомы. Атомы водорода не показаны.

К каждому атому цинка координированно три карбоксильные группы ( $Zn-O = 1,980\text{--}2,845 \text{ \AA}$ ) и одна молекула dabco ( $Zn-N = 1,975\text{--}1,994 \text{ \AA}$ ). Торсионный угол между двумя фенильными

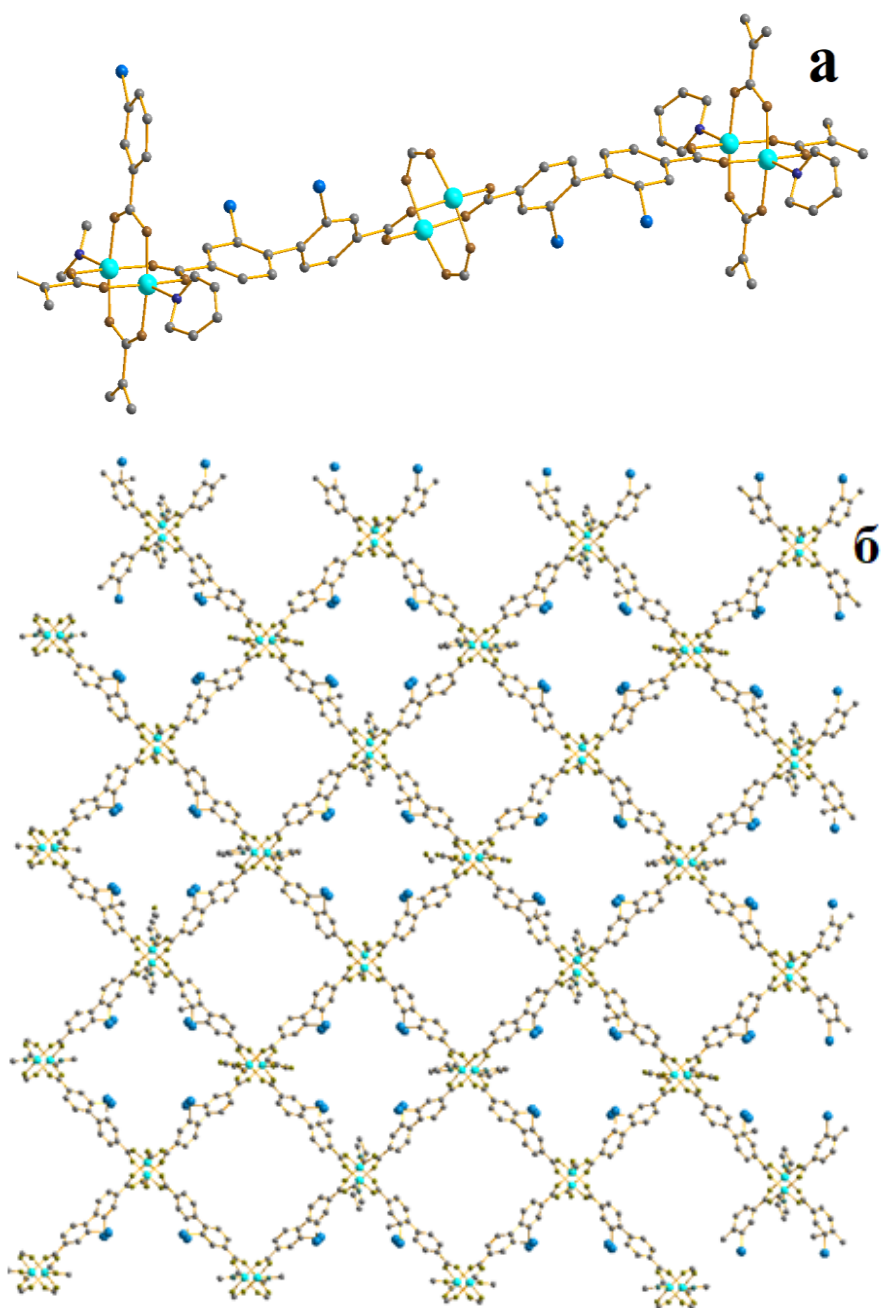
фрагментами кислоты  $\text{bpdc-I}_2$  составляет  $90^\circ$ .  $\text{I}_2\text{-bpdc}$  связывают атомы  $\text{Zn}$  в зигзагообразные цепочки (рис. 86), которые, в свою очередь, образуют трехмерный каркас с квадратными порами.



**Рис. 86.** Структура  $[\text{Zn}_2(\text{I}_2\text{-bpdc})(\text{H}(\text{I}_2\text{-bpdc}))_2\text{dabco}_2]$  (**A22**).

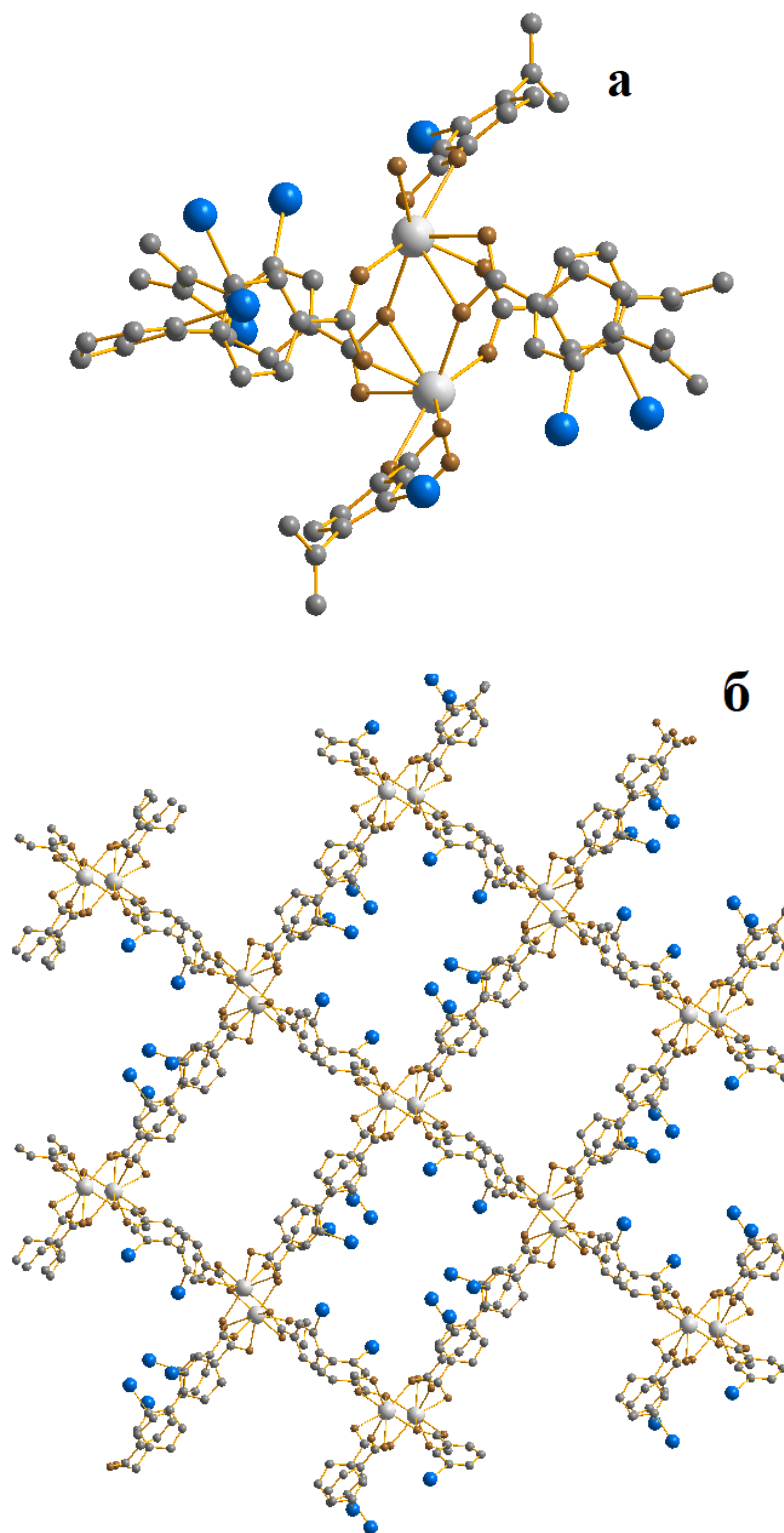
Доступный объем в данной структуре оценивается в 61 %. Это высокий показатель, который, по-видимому, достигается благодаря использованию относительно длинного дикарбоксилатного линкера. К сожалению, хотя соединение **A22** хорошо воспроизводимо, нам пока что не удалось найти условий, позволяющих получить чистую фазу.

Координационный полимер **A23** состоит из биядерных тетракарбоксилатных строительных блоков с классической структурой «китайского фонарика» состава  $\{\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4(\text{bre})_{2/2}\}$ . Длина связи  $\text{Cu-O}$  в **A23** составляет 1,953-2,153 Å, а связи  $\text{Cu-N}$  - 1,994-2,114 Å. Торсионный угол между двумя фенильными фрагментами  $\text{bpdc-I}_2$  составляет  $106^\circ$  (Рис. 87а). Соответственно, биядерные фрагменты  $\{\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4(\text{bre})_{2/2}\}$  оказываются развернуты друг относительно друга. Благодаря этому они образуют не слой, как в ряде описанных ранее случаев, а трехмерную структуру с сильно искривленными квадратными порами (Рис. 88б). Данный МОКП обладает достаточно большим доступным объемом, оцениваемом в 49 %.



**Рис. 87.** Фрагмент полимерной структуры **A23**: цепочки биядерных фрагментов (а) и трехмерный каркас (б).

МОКП **A24-A28**  $[\text{Ln}_2(\text{I}_2\text{-bpdс})_3(\text{DMF})_2]$  имеют одинаковое строение, однако из-за разупорядочения гостевых молекул кристаллизуются в различных сингониях. Они состоят из биядерных фрагментов  $\{\text{Ln}_2(\text{OOCR})_6(\text{DMF})_4\}$ , схожих с описанными выше для комплексов с 2,5-дииодтерефталатными линкерами. Каждый из данных строительных блоков связан с шестью такими же соседними (Рис. 88). Все вместе они формируют трехмерную структуру, в которой квадратные поры «декорированы» атомами иода. Длины связей Ln-O составляют 2,246-2,498 Å.



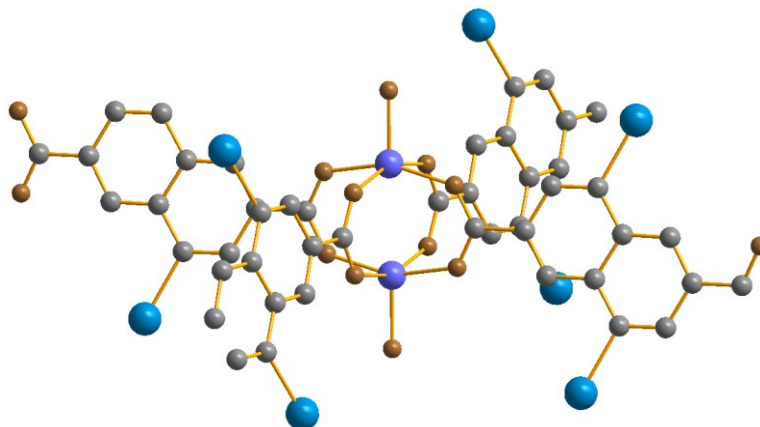
**Рис. 88.** Фрагмент структуры **A23**: биядерный фрагмент (а) и трехмерный каркас (б).

Молекулы ДМФА опущены (показаны только атомы O).

В данных структурах свободный объем составляет оценивается в 44-48 %, что гораздо больше, чем значения, полученные на каркасах  $\text{Ln}^{3+}$  с 2,5-I-bdc (см. выше). Мы полагаем, что это связано с большей длиной структурно жесткого линкера I<sub>2</sub>-bpdс в сравнении с 2,5-I-bdc.

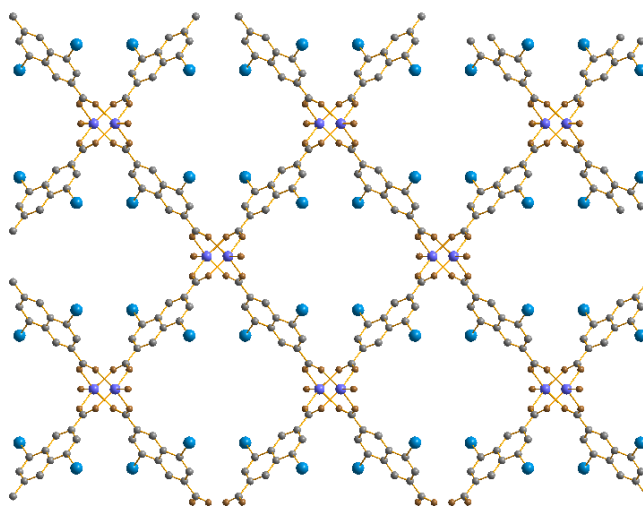
### 3.1.5 Структура металл-органических координационных полимеров с анионами 4,8-диодонафталин-2,6-дикарбоновой кислоты

Полученные новые МОКП этой серии представляют особый интерес, так как ранее в литературе не было описано ни одного примера координационных полимеров с I<sub>2</sub>-ndc. В структуре **A29** обнаруживаются обычные для МОКП на основе Zn(II) биядерные строительные блоки типа «китайского фонарика» {Zn<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>} (рис. 89).



**Рис. 89.** Строительный блок {Zn<sub>2</sub>(OOCR)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>}. Здесь и на Рис. 90: атомы водорода не показаны, отображены только атомы О молекул ДМФА

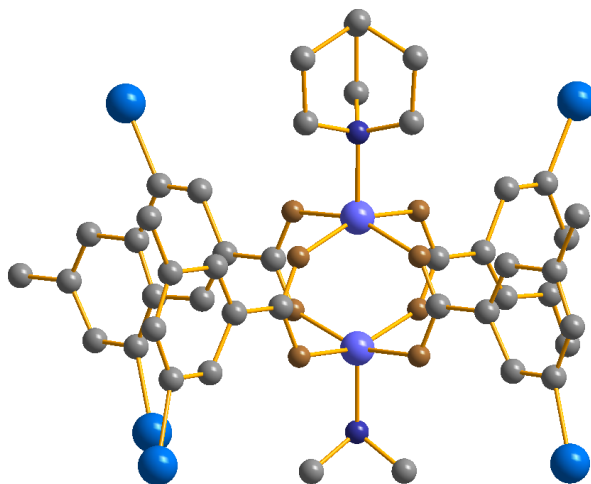
Длины связей Zn-О составляют 2,000-2,033 Å. Биядерные фрагменты связываются друг с другом с помощью карбоксилатных лигандов в слои, образуя 2D координационный полимер (рис. 90).



**Рис. 90.** Структура [Zn<sub>2</sub>(I<sub>2</sub>-ndc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] (**A24**)

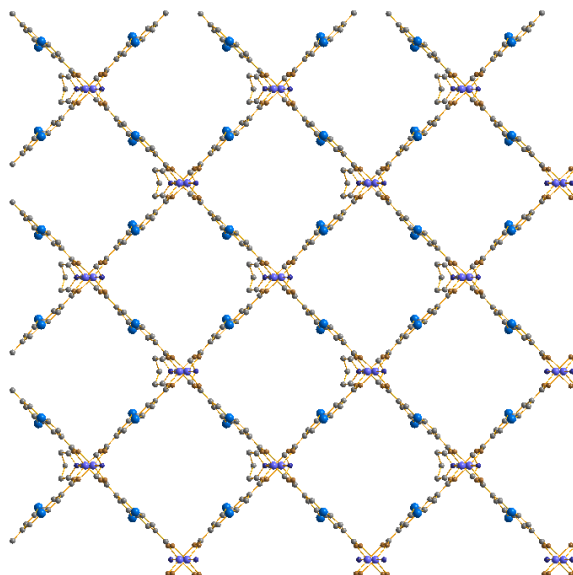
Как и в другом двумерном МОКП **A9**, атомы иода направлены наружу полимерных слоев, что делает их более стерически доступными для образования галогенной связи.

**A30** был получен аналогично предыдущей методике, однако в реакционную смесь был добавлен азотсодержащий линкер – dabco. В данном случае наблюдается появление строительных блоков аналогичного **A29** типа (рис. 91).



**Рис. 91.** Строительный блок  $\{Zn_2(OOCR)_4(dabco)_{2/2}\}$ . Атомы водорода не показаны.

Длины связей Zn-O составляют 2,017-2,046 Å, Zn-N 2,055-2,059 Å. Биядерные блоки связываются друг с другом с помощью карбоксилатных лигандов в слои, которые, в свою очередь, за счет мостиковых N-донорных лигандов образуют 3D металл-органический координационный полимер с квадратными порами (рис. 92). В данной структуре свободный объем составляет 35 %.



**Рис. 92.** Координационный полимер  $[Zn_2(I_2-ndc)_2(dabco)]$ . Атомы водорода не показаны.

## 3.2 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

### 3.2.1 Сорбция и разделение смесей

К числу наиболее важных свойств, которые активно изучаются в контексте химии пористых металл-органических координационных полимеров, является их способность к сорбции, в том числе селективной. Как уже было сказано выше, МОКП демонстрируют рекордные показатели площади поверхности среди всех материалов, в связи с чем они нередко рассматриваются на роль перспективных сорбентов для очистки и разделения смесей. Ключевым фактором, определяющим селективность, является подбор органических лигандов (в особенности линкерных) – особенности их строения, наличие определенных заместителей, способных обеспечивать тот или иной тип нековалентных взаимодействий. В данной работе, как уже отмечалось выше, такими лигандами являются иодзамещенные дикарбоновые кислоты; предполагается, что наличие атомов иода способствует образованию галогенной связи между сорбентом и субстратом, что может увеличить селективность сорбции по отношению к галогенсодержащим субстратам. Исходя из этого, нами были спланированы соответствующие эксперименты, речь о которых пойдет ниже.

#### 3.2.1.1 Сорбция и разделение смесей на МОКП на основе 2-иодтерефталата

Соединения А1-А3 были выбраны для определения текстурных характеристик методом низкотемпературной адсорбции азота. Результаты представлены в Табл. 3.

Таблица 3. Текстурные характеристики

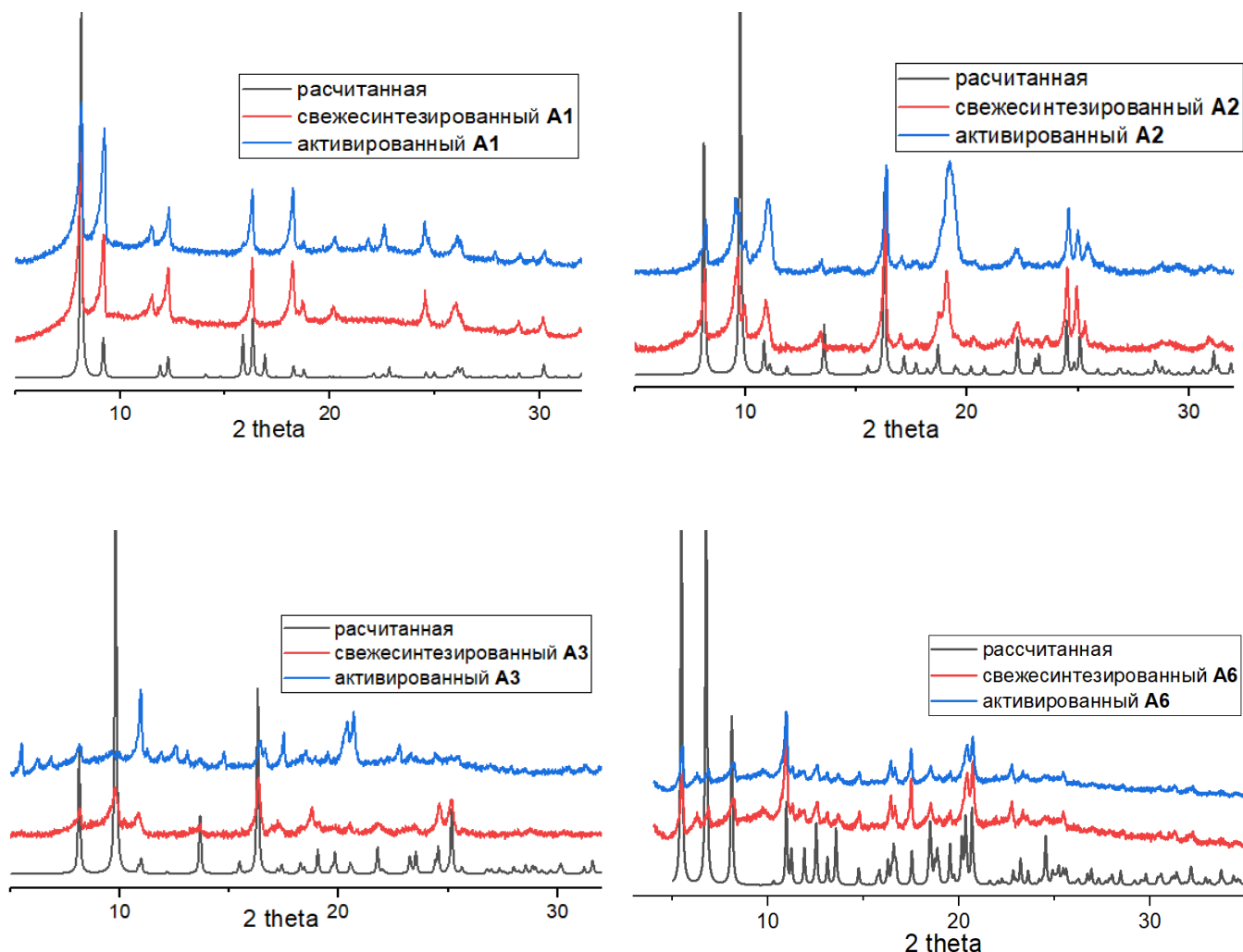
Соединение	Площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> (DR), см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> (DR), нм
А1	975	0,38	0,81
А2	487	0,19	0,73
А3	576	0,26	1,07

Сравнивая характеристики А1 и [Zn<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>dabco] [184], то можно отметить, что замена терефталата на 2-иодтерефталат приводит к снижению площади поверхности на 33%. Меньше оказался и объем пор, что в целом согласуется с расчетными данными доступного объема для этих соединений (60,1 против 54%). Это, однако, не делает А1 бесперспективным с точки зрения желаемых сорбционных свойств, поскольку гипотетическая селективность, обусловленная наличием атома иода, может компенсировать снижение емкости.

Перед проведением сорбционных экспериментов образцы были исследованы на стабильность при удалении гостевых молекул. Этот процесс называется активацией; один из



способов, примененный в данной работе и описанный ранее [185] – выдерживание в легкокипящем растворителе (ацетон, хлористый метилен) на протяжении 48 ч с последующей сушкой в динамическом вакууме при повышенной температуре. Активированные образцы были исследованы методом РФА. На Рис. 93 представлено сравнение дифрактограмм – для свежесинтезированных и активированных образцов **A1-A3, A6**.



**Рис. 93.** Сравнение порошковых дифрактограмм для активированных и рассчитанных соединений **A1-A3, A6**.

Результаты РФА демонстрируют, что образцы **A1-A3** и **A6** сохраняют свою структуру после удаления гостевых молекул, что позволяет исследовать их сорбционную способность по отношению к различным органическим субстратам.

Целесообразно сравнить селективность сорбции двух каркасов, которые очень близки по строению – синтезированного нами **A1** и  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ . В таблице 4 приведены результаты сорбционных экспериментов. Можно отметить, что **A1** демонстрирует более низкую

селективность в экспериментах со смесями бензол/циклогексан, хлороформ/ гексан, хлороформ/ бензол чем  $[Zn_2bdc_2dabco]$ . В смесях галогенбензол/толуол (как хлор-, так и бром-) поведение **A1** и  $[Zn_2bdc_2dabco]$  практически идентично.

**Таблица 4.** Селективность разделения смесей

№	Соединения	$[Zn_2bdc_2dabco]$	<b>A1</b>
1	бензол/ циклогексан	25:1	15:1
2	бромбензол/ толуол	1.7:1	1.8:1
3	хлорбензол/ толуол	1.7:1	1.6:1
4	хлороформ/ бензол	2.0:1	1.3:1
5	1,2-дибромэтан/ циклогексан	9:1	166:1
6	1,2-дибромэтан/ гексан	39:1	53:1
7	хлороформ/ гексан	26:1	11:1
8	1-бромбутан/ 1-бутанол	2.0:1	2.6:1
9	1,2-дихлорэтан/ бензол	1.2:1	1.5:1

Для смеси 1-бромбутан/1-бутанол и 1,2-дихлорэтан/бензол **A1** демонстрирует несколько лучшее разделение. В обоих случаях с 1,2-дибромэтаном **A1** демонстрирует гораздо большую селективность, чем  $[Zn_2bdc_2dabco]$ . Особенно высокой степени разделения (166:1) удалось достичь в случае смеси 1,2-дибромэтан/циклогексан. В целом, можно проследить следующую тенденцию: координационный полимер  $[Zn_2bdc_2dabco]$  предпочтительнее сорбирует бензол и хлороформ из их смесей, а 1,2-дибром- и дихлорэтан предпочтительнее сорбируются на МОКП **A1**. Такое различие в поведении этих двух МОКП при разделении смесей органических соединений может быть объяснено совокупность факторов: меньшим размером пор на МОКП **A1**, в связи с чем проявляется молекулярно-ситовой эффект; а также возможным образованием ГС  $C-I \cdots Br$  между атомом иода МОКП и атомами Br субстрата.

Координационные полимеры **A2**, **A3** и **A6** также представляют собой трехмерные пористые МОКП, в связи с этим исследование их сорбционных свойств представляло очевидный интерес. Результаты представлены в Табл. 5. При разделении бензола и циклогексана были получены

очень высокие показатели селективности (44:1) на образце **A2** – одни из самых высоких из описанных в литературе на данный момент [185]. Это может быть связано с эффектом взаимопрорастания на данном МОКП, благодаря чему узкие поры блокируют возможность поглощения более крупного циклогексана из его смеси с бензолом. Стоит отметить, что **A6** продемонстрировал обратную селективность.

**Таблица 5.** Селективность разделения смесей

№	Соединения	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A6</b>
1	бензол/ циклогексан	44:1	10:1	1:2.6
2	хлороформ/ бензол	3.3:1	1:1	1.2:1
3	1,2-дибромэтан/ бензол	8.3:1	3.1:1	2:1
4	1-бромбутан/ 1-бутанол	1:1.3	1:1.2	-
5	1,2-дихлорэтан/ бензол	2.5:1	2.6:1	1.8:1

МОКП **A2**, **A3** и **A6** легче поглощают 1,2-дихлорэтан из его смеси с бензолом, чем каркасы семейства dabco. Для смеси 1-бромбутан/1-бутанол **A2** и **A3** демонстрируют очень близкую селективность, и, в отличие от **A1**, они предпочтительнее сорбируют 1-бутанол. Кроме того, иодсодержащие образцы продолжают демонстрировать высокую селективность по 1,2-дибромэтаноу. Металл-органические координационные полимеры, представленные в таблице 5, являются взаимопроросшими, поэтому можно предположить, что в данном случае размеры пор играют бóльшую роль в селективности разделения смесей, чем нековалентные взаимодействия.

Изучение сорбции паров диiodа из газовой фазы нередко проводится для МОКП [186]. Результаты сорбции образцами  $[Zn_2bdc_2dabco]$ , **A1** и **A6** представлены в Табл. 6.

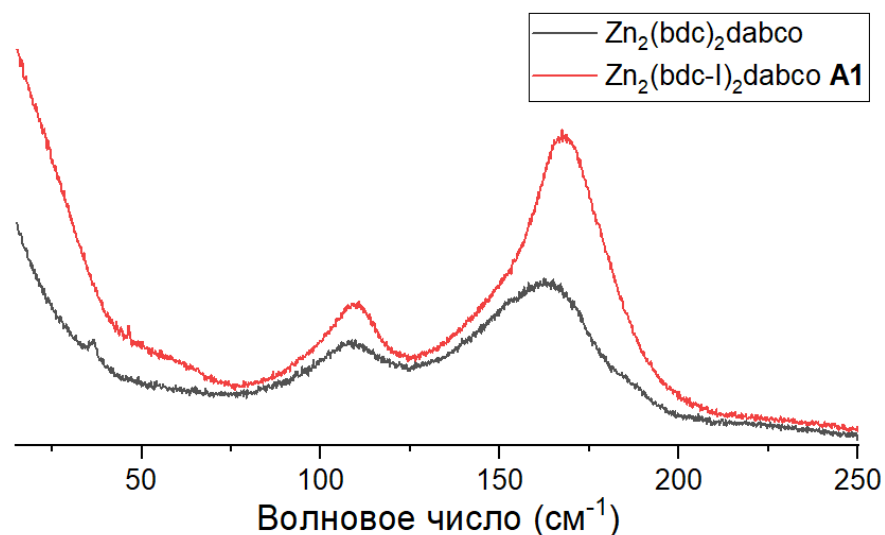
**Таблица 6.** Скорость сорбции иода

Время, мин	20	40	60	80	120	170	200	220
<b>A1</b>	0.18*	0.40	0.62	0.86	0.89	0.89	0.89	0.89
[Zn <sub>2</sub> bdc <sub>2</sub> dabco]	0.18	0.28	0.45	0.71	0.90	1.02	1.07	1.14
<b>A6</b>	-	-	-	-	-	-	-	1.27

\* Соотношение моль I<sub>2</sub>/ моль МОКП

Хотя и **A1**, и [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] легко поглощают I<sub>2</sub> из газовой фазы, их поведение различно. Как следует из экспериментальных данных, эта способность у [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] выше, чем у **A1**, что можно объяснить тем, что [Zn<sub>2</sub>bdc<sub>2</sub>dabco] имеет больший свободный. Однако **A1** демонстрирует лучшую кинетику. По нашему мнению, этот эффект может быть связан с влиянием атомов иода 2-иодтерефталата, который способен образовывать галоген...галогенные взаимодействия с I<sub>2</sub>. Один моль комплекса **A6** способен поглощать 1,27 моль иода, что превышает соответствующие значения для обоих каркасов семейства dabco.

Образцы, содержащие сорбированный диiod, были исследованы методом КР-спектроскопии (рис. 94)



**Рис. 94.** Спектры КР образцов, содержащих сорбированный диiod.

Пик в районе 110 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям I<sub>3</sub><sup>-</sup>, а на 168 см<sup>-1</sup> – колебаниям I<sub>2</sub>. Некоторые литературные источники [187] утверждают, что иод при сорбции способен окислять органическую часть МОКП до катион-радикала, сам при этом переходя в триiodид-анион. На

наш взгляд, данная гипотеза нуждается в дальнейшей проработке и отдельном детальном исследовании.

### 3.2.1.2 Сорбция и разделение смесей на МОКП на основе 2,5-дииндтерефталата

Образцы **A11** и **A12**, которые были получены в чистом виде, были выбраны для исследования сорбционных характеристик. При активации этих образцов была обнаружена следующая особенность: при удалении гостевых молекул ДМФА структура обоих МОКП изменяется, что было показано с помощью рентгенофазового анализа (рис. 95). Однако этот процесс обратим: исходную фазу можно регенерировать путем выдерживания активированного образца в ДМФА. Такой эффект в литературе часто описывается как «дыхание каркасов» [188]. Это подразумевает наличие двух или более стабильных форм, отличающихся относительным расположением атомов в пространстве и способных к обратимому переходу друг в друга.

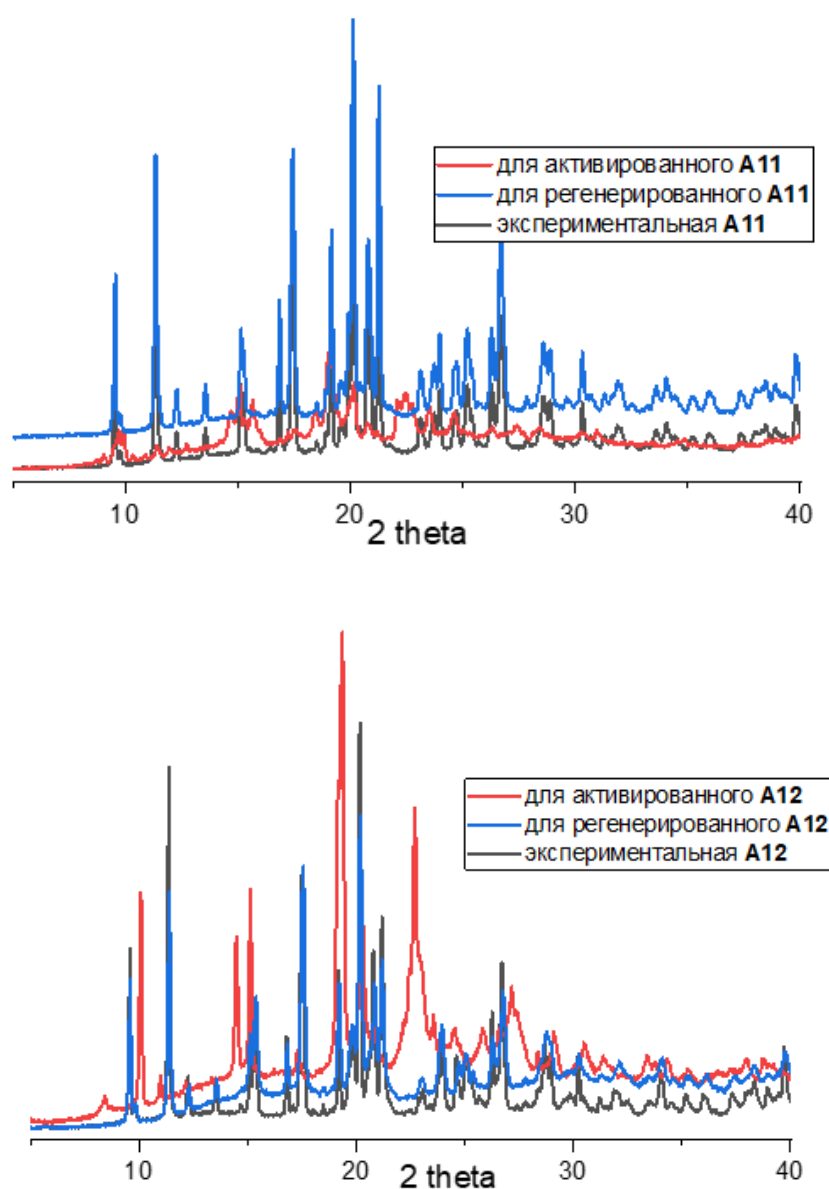


Рис. 95. Сравнение экспериментальных порошковых дифрактограмм для **A11** и **A12**

Как уже отмечено выше, в этих структурах существует ГС (по данным РСА) между атомом иода МОКП и атомом кислорода гостевой молекулы ДМФА. Соответственно, она может играть роль в стабилизации структуры образцов **A11** и **A12**.

Были проведены измерения селективности сорбции комплексов **A11** и **A12** из смесей органических соединений. Данные представлены в таблице 7. В случае смесей бромбензол/ толуол и 1,2-дибромэтан/ бензол оба МОКП продемонстрировали близкие показатели разделения.

**Таблица 7.** Селективность разделения смесей

№	Соединения	A11	A12
1	бензол/ циклогексан	6:1	10.6:1
2	бромбензол/ толуол	0.9:1	1.1:1
3	хлороформ/ бензол	2.2:1	1.5:1
4	1,2-дибромэтан/ циклогексан	25.7:1	8.1:1
5	1,2-дибромэтан/ гексан	103:1	94:1
6	1,2-дибромэтан/ бензол	1.3:1	1.5:1
7	1,2-дихлорэтан/ бензол	1.5:1	1:1

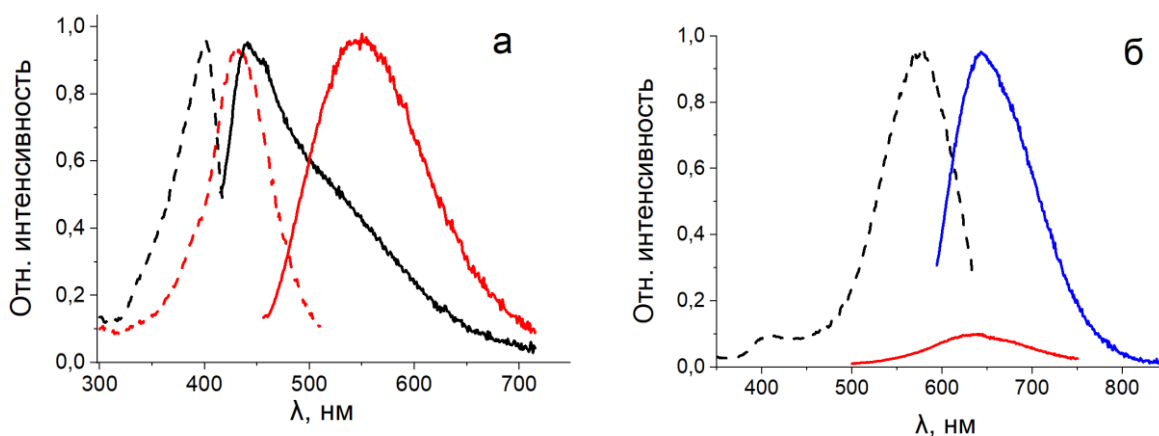
В случае разделения бензола и циклогексан **A12** показал результаты, близкие к МОКП **A3**; тем не менее, такая степень разделения является довольно низкой для данной смеси. Степень разделение смеси хлороформ/ бензол сопоставима с другими результатами, показанными в данной работе. Как и в случаях МОКП **A1-A6**, достаточно высокие показатели разделения были достигнуты в смесях 1,2-дибромэтана\ циклогексана и, особенно, гексана. Это подтверждает наши выводы о совокупном влиянии ГС и молекулярно-ситового эффекта на селективность разделения смесей в иодсодержащих МОКП. Дибромэтан в смеси с неароматическими молекулами всегда сорбируется предпочтительнее (эффект ГС), но в случае **A1** степень извлечения выше в смеси циклогексаном, а в случае **A11** и **A12** в смеси с гексаном (молекулярно-ситовой эффект). Также, во всех представленных случаях, смеси 1,2-дибромэтана и 1,2-дихлорэтана с бензолом разделяются значительно хуже. Можно предположить, что такой эффект

объясняется возможностью иода нековалентно взаимодействовать как с другим галогеном, так и с ароматической системой, что затрудняет разделение таких смесей.

### 3.2.2 Люминесцентные свойства

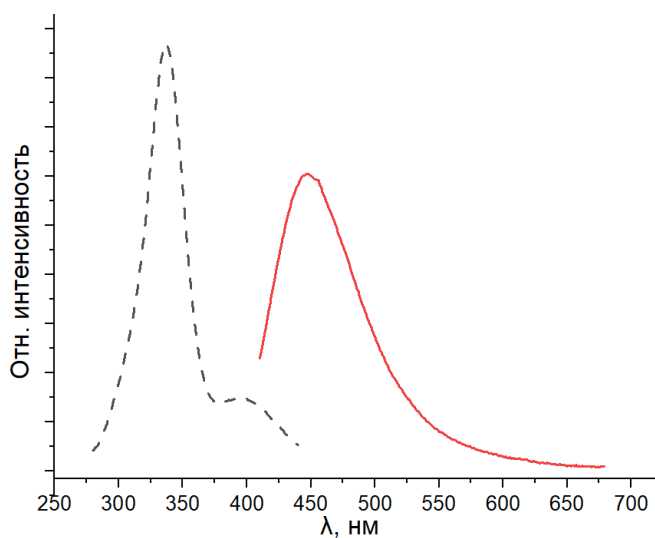
Фотолюминесцентные свойства МОКП изучаются весьма широко, в особенности в контексте возможности разработки высокочувствительных оптических сенсоров на взрывчатые вещества класса нитроаренов [189, 190], ряд экополлютантов [191, 192] и др. В литературном обзоре мы отметили, что ГС способны влиять на люминесцентные свойства различных материалов, причем возможно как разгорание люминесценции при образовании комплексов с ГС, так и ее тушение из-за эффекта тяжелого атома. В данной работе были изучены люминесцентные свойства МОКП **A9** [Zn(I-ira)] и серии различных лантаноидов **A14-A21** состава [Ln<sub>2</sub>(2,5-I-bdc)<sub>3</sub>(DMF)<sub>4</sub>].

Свойства **A9** изучались при 300К; было проведено сравнение спектров для **A9** и соответствующего лиганда H<sub>2</sub>(I-ira). Спектр эмиссии лиганда при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм имеет двухкомпонентную полосу с основным максимумом при 440 нм. При увеличении длины волны возбуждающего света до 440 нм спектр эмиссии I-ira смещается в длинноволновую область и имеет широкую полосу с максимумом 550 нм. Подобная эмиссия приписывается лиганд-центрированным  $\pi-\pi^*$  и  $n-\pi^*$  переходам (рис. 96а). Спектр эмиссии комплекса **A9** имеет заметный батохромный сдвиг относительно лиганда (рис. 96б). Известно, что люминесцентные свойства комплексов цинка (II) определяются преимущественно органическим лигандом, поскольку d-оболочка центрального иона полностью заполнена. Поэтому сильное отличие эмиссионных свойств между I-ira и [Zn(I-ira)], вероятно, можно объяснить наличием атома цинка, который играет ключевую роль в увеличении конформационной жесткости лиганда, что способствует более сопряженной структуре. Кинетика люминесценции комплекса хорошо обрабатывается в одноэкспоненциальном приближении с  $\tau = 5$  мкс. Мы полагаем, что излучение комплекса **A9** может быть отнесено к переносу заряда лиганд-металл (LMCT).



**Рис. 96.** Спектры возбуждения люминесценции и спектры эмиссии твердых фаз соединений при 300 К: а – 5-иодоизофталевой кислоты (спектры возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 440$  и 550 нм показаны пунктирными линиями, спектры эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  нм (красный) и 430 нм (черный) – сплошными линиями); б – **A9** (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 645$  нм показан пунктирной линией, спектры эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 400$  и 580 нм – сплошными линиями)

Спектры возбуждения и испускания **A14** ( $\lambda_{\text{рег}} = 340$  нм) показаны на Рис. 97. В них присутствует только полоса при 445 нм. Аналогичные спектры были получены и для **A19**.

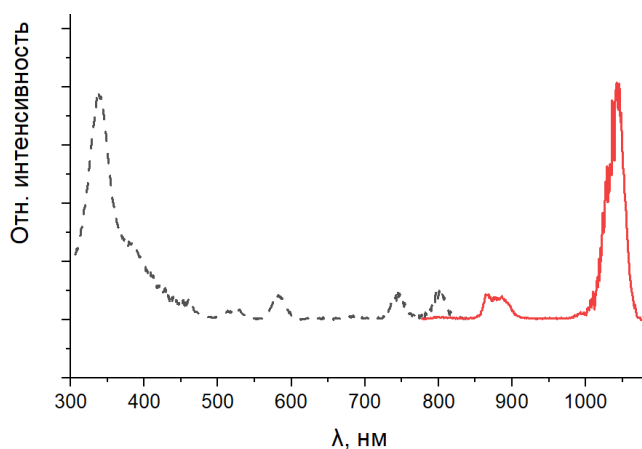


**Рис. 97.** Спектр возбуждения люминесценции и спектр эмиссии **A14** при 300 К: (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 345$  нм показан пунктирной линией, спектр эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 445$  – сплошной линией).

Поскольку  $\text{La}^{3+}$  является нелюминесцентным ионом, эти спектры демонстрируют оптические свойства люминесценции лиганда. Измеренное время жизни люминесценции  $\tau = 5$  нс. Для комплекса **A19** время жизни составило  $\tau = 7$  нс. Голубое излучение имеет колориметрические координаты (0,150, 0,128) (рис. 103).



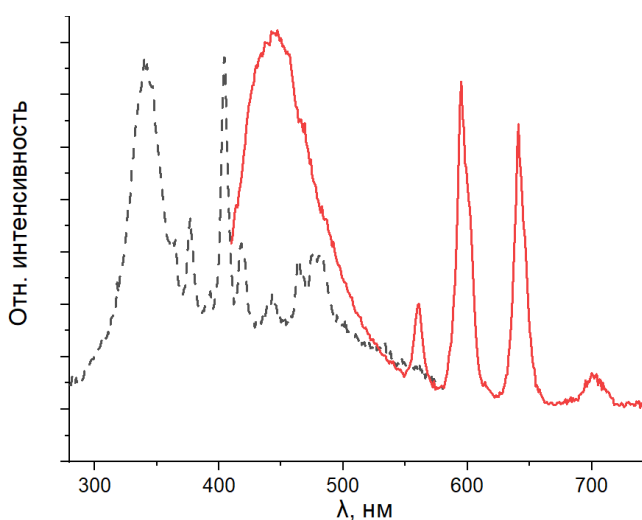
**A15** не обладает люминесцентными свойствами. Спектры фотолюминесценции комплекса **A16** имеют ярко выраженные пики, соответствующие переходам  ${}^4F^{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  (880 нм) и  ${}^4F^{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  (1060 нм) в  $Nd^{3+}$  (рис. 98).



**Рис. 98.** Спектр возбуждения люминесценции и спектр эмиссии **A16** при 300 К: (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 345$  нм показан пунктирной линией, спектр эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 1060$  – сплошной линией).

Наиболее интенсивная полоса излучения, наблюдаемая при 1060 нм, соответствует  ${}^4F^{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  переходу. В спектрах возбуждения, полученных при  $\lambda_{\text{возб}} = 1060$  нм, были обнаружены узкие полосы возбуждения (область 500–850 нм) и широкая полоса ( $< 400$  нм), которые относятся к поглощению центрального иона  $Nd^{3+}$  и фрагментов лиганда соответственно.

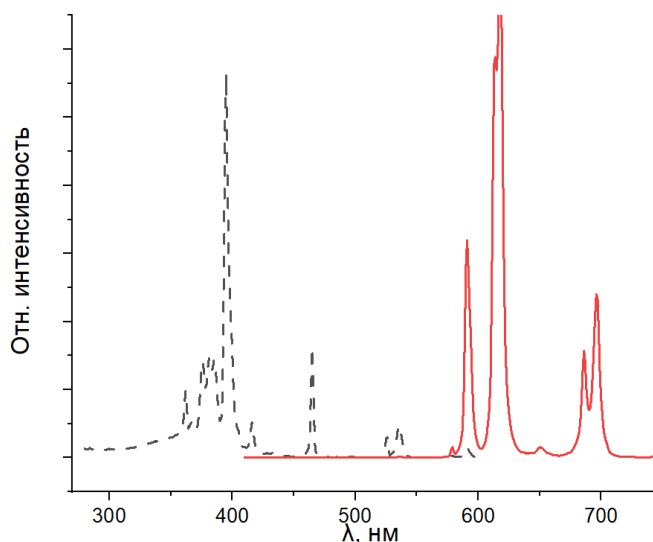
В спектре люминесценции соединения **A17** в видимой области присутствуют характерные для  $Sm^{3+}$  полосы излучения ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  и  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ ) (рис. 99).



**Рис. 99.** Спектр возбуждения люминесценции и спектр эмиссии **A17** при 300 К: (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 345$  нм показан пунктирной линией, спектр эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 601$  нм – сплошной линией).

Наиболее интенсивная линия  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  (601 нм) и лиганд-центрированное излучение при 445 нм индуцируют фиолетовое свечение с колориметрическими координатами (0,238, 0,175). Время жизни люминесценции комплекса **A17** составляет 50 мкс, квантовый выход <1%. Спектр возбуждения **A17** имеет широкую полосу в области 290–370 нм, приписываемую электронному  $\pi\text{-}\pi^*$  переходу лиганда, и узкие полосы в области 400–500 нм, приписываемые к внутренним  $f\text{-}f$  переходам иона  $\text{Sm}^{3+}$ .

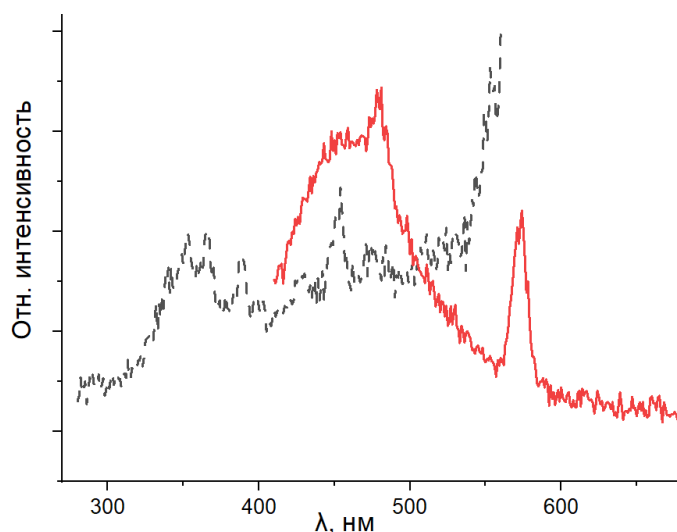
Для соединения **A18** в спектре люминесценции наблюдаются следующие переходы:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ . Наиболее интенсивной является линия вынужденного электродипольного перехода  $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (615 нм) (рис. 100). Интенсивность остальных линий сильно ниже.



**Рис. 100.** Спектр возбуждения люминесценции и спектр эмиссии **A18** при 300 К: (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 345$  нм показан пунктирной линией, спектр эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 615$  нм – сплошной линией).

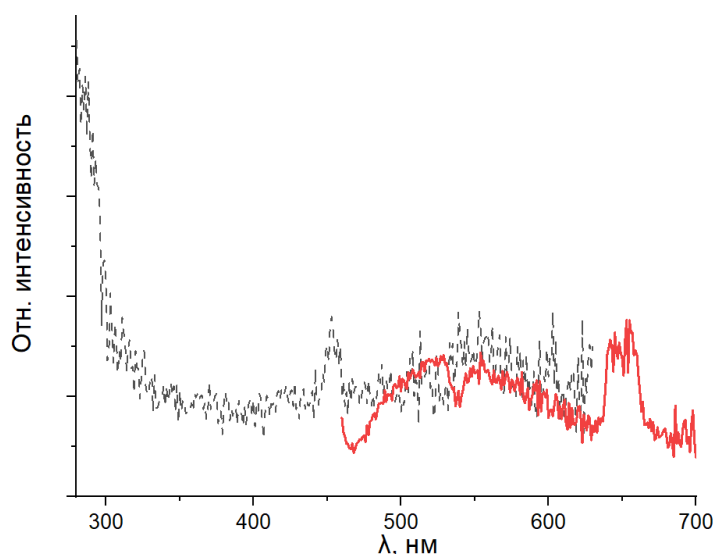
Ранее сообщалось, что эти характеристики указывают на низкосимметричные координационные соединения  $\text{Eu}^{3+}$  [193], что согласуется с данной работой. Кроме того, пик излучения с центром на 615 нм является самым сильным, что приводит к красному излучению с колориметрическими координатами (0,627, 0,342). Время жизни люминесценции комплекса **A18** составляет 1,1 мс, квантовый выход — 4,5%. В спектре возбуждения присутствует широкая полоса в диапазоне от 290 до 360 нм, приписываемая электронному переходу  $\pi\text{-}\pi^*$  лиганда. Узкие полосы в области 360-600 нм относятся к внутренним  $f\text{-}f$  переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Спектр эмиссии комплекса **A20** при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм содержит три расщепленные полосы, относящиеся к переходам в ионе  $\text{Dy}^{3+}$ , около 479 (переход  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ), 573 ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ) и 660 нм ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ) с цветовыми координатами CIE (0,200, 0,230) (рис. 101.).

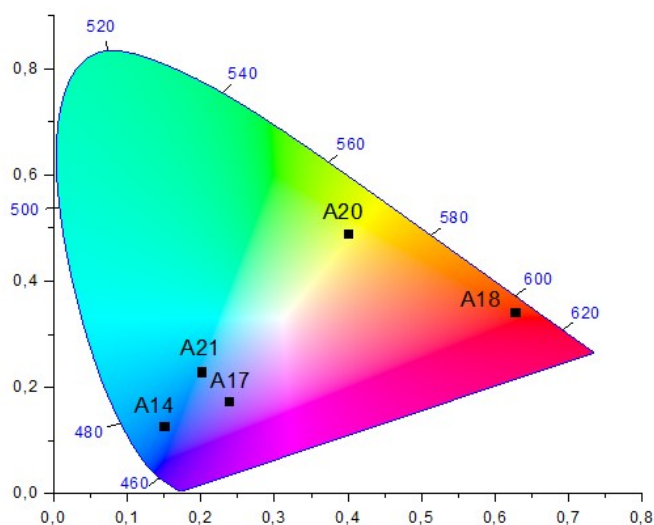


**Рис. 101.** Спектр возбуждения люминесценции и спектр эмиссии **A21** при 300 К: (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 573$  нм показан пунктирной линией, спектр эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм – сплошной линией).

В спектре эмиссии **A21** при возбуждении  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм наблюдаются пики в зеленой (545 нм) и красной (660 нм) области (рис. 102). Эти пики отнесены к переходам  ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{F}_4$  и  ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$  в ионе  $\text{Ho}^{3+}$ , соответственно, с цветовыми координатами CIE (0,400, 0,490).

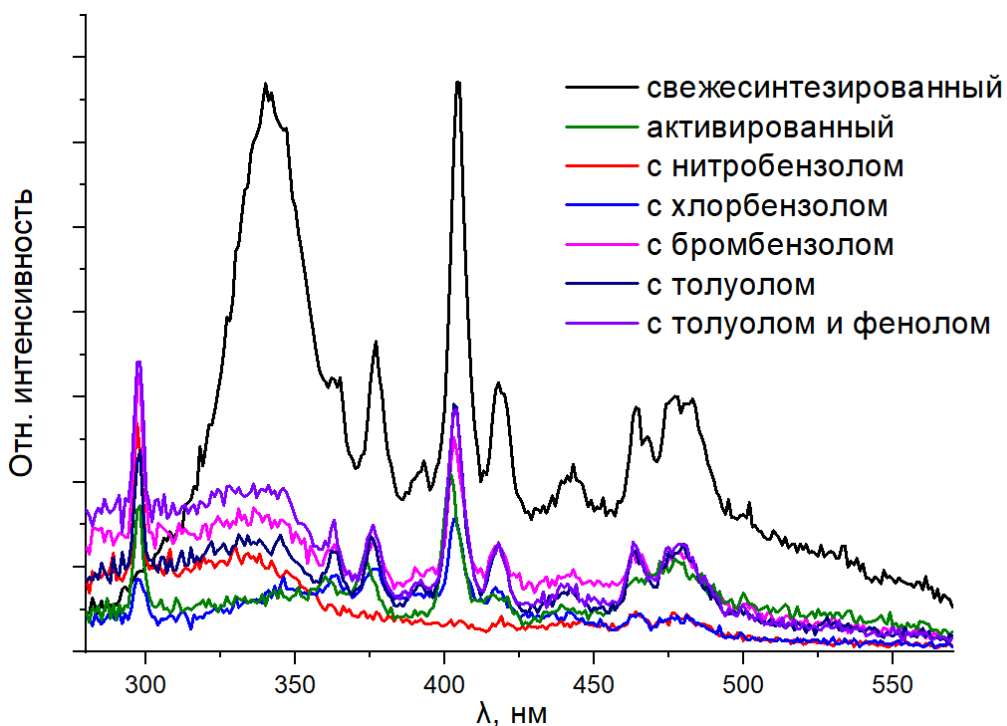


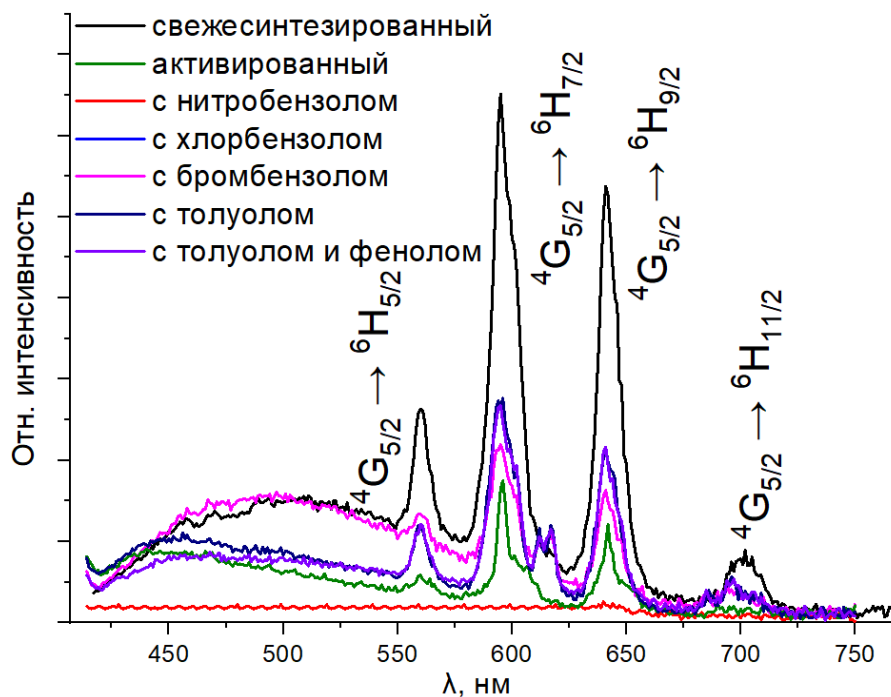
**Рис. 102.** Спектр возбуждения люминесценции и спектр эмиссии **A20** при 300 К: (спектр возбуждения при  $\lambda_{\text{рег}} = 545$  нм показан пунктирной линией, спектр эмиссии при  $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм – сплошной линией).



**Рис. 103.** Цветовая диаграмма CIE 1931 для образцов A14-A21.

Соединения **A17** и **A18** продемонстрировали наиболее интенсивные пики переходов в  $\text{Ln}^{3+}$  из серии образцов состава  $[\text{Ln}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$ . Поэтому они были выбраны для исследования изменения их эмиссии при смачивании различными органическими соединениями. Эксперимент проводился следующим образом: к навеске МОКП (20 мг) добавляли 300 мкл пробы (в случае фенола использовался его 0,1 М раствор в толуоле) и выдерживали в течение 12 ч. После чего образец фильтровали, высушивали на воздухе и проводили соответствующие измерения. Спектры люминесценции **A17** при  $\lambda_{\text{возб}} = 404$  нм показаны на рис. 104.

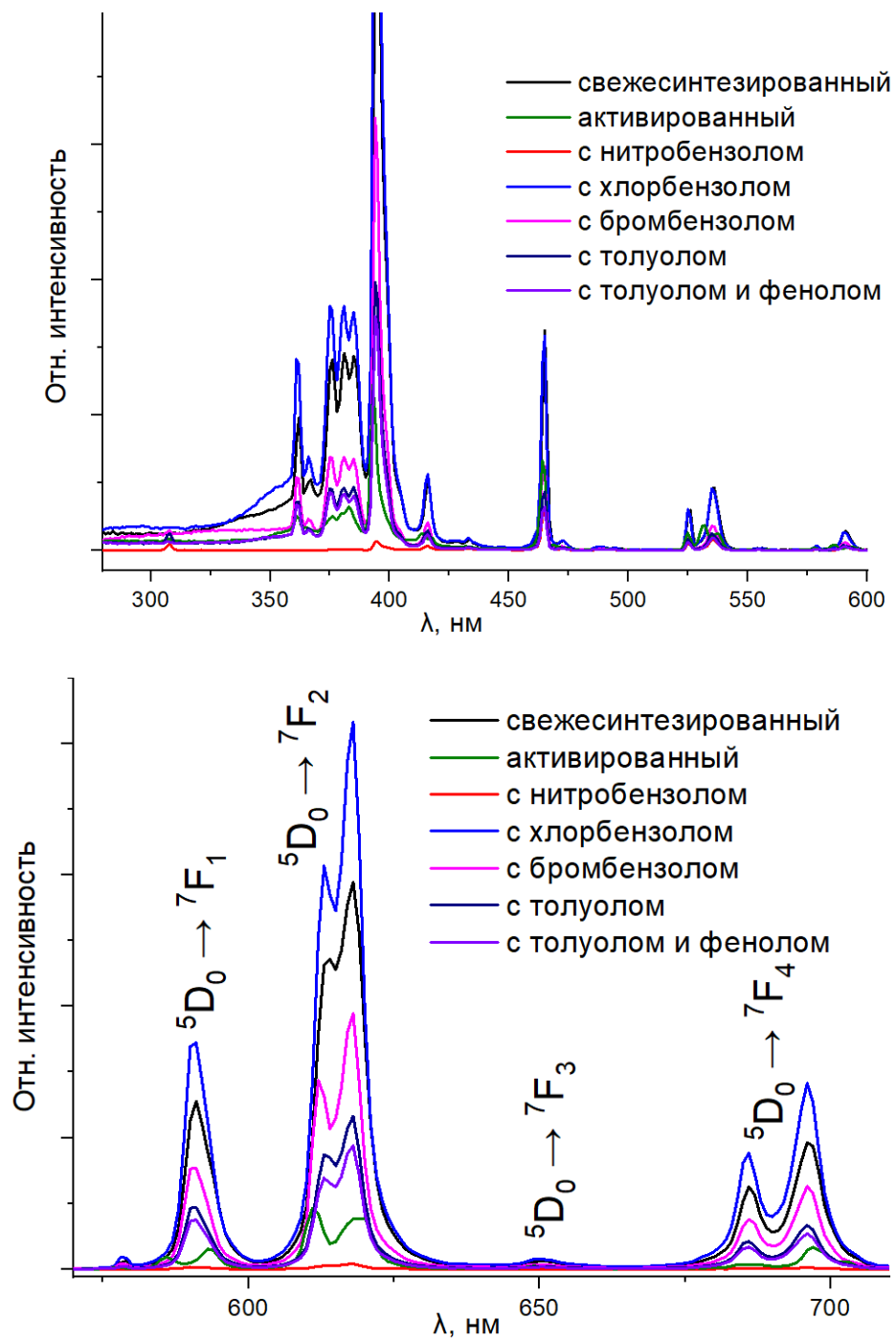




**Рис. 104.** Спектры поглощения (сверху) и эмиссии (снизу) **A17** с добавлением аналитов, при  $\lambda_{\text{возб}} = 404$  нм.

Добавление нитробензола практически полностью тушит люминесценцию. Подобный эффект был описан ранее [194–197]; предполагается, что это происходит из-за переноса заряда на электронно-дефицитную ароматическую систему в результате электроноакцепторного эффекта нитрогруппы. При добавлении остальных гостевых молекул к свежесинтезированному образцу, а также при его активации наблюдается некоторое тушение интенсивности люминесценции.

Спектры люминесценции **A18** при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм, с включенными гостевыми молекулами, а также активированного образца показаны на рис. 105. Аналогично **A17**, показано полное тушение люминесценции с нитробензолом в качестве гостевой молекулы. Увеличение квантового выхода люминесценции до 10% было показано в присутствии хлорбензола. Для сравнения, в случае активированного образца квантовый выход не удалось записать (из-за низкой интенсивности), а для свежесинтезированного образца он составил 4,5%. Таким образом, относительно свежесинтезированного образца квантовый выход вырос почти в 2,5 раза. Скорее всего, такое влияние на люминесцентные свойства связано с образованием галогенных связей между атомом иода МОКП и атомом хлора гостевой молекулы хлорбензола, в связи с чем увеличивается жесткость структуры и подавляются безызлучательные пути перехода.



**Рис. 105.** Спектры поглощения (сверху) и эмиссии (снизу) **A18** с добавлением аналитов, при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

---

1. С использованием иодзамещенных кислот синтезировано 29 новых металл-органических координационных полимеров, кристаллическая структура которых установлена методом РСА. Впервые получены МОКП с 4,8-дииодонафталин-2,6-дикарбоновой кислотой. Соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов.
2. Показано, что при использовании иодзамещенных кислот могут быть получены комплексы как изоструктурные МОКП с соответствующими неиодированными линкерами, там и принципиально отличающиеся по строению.
3. Методом РСА установлено наличие галогенных связей в металл-органических координационных полимерах  $[\text{Zn}_2(2,5\text{-I-bdc})_2\text{dabco}]$ ,  $[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})\text{bpe}]$  и  $[\text{Zn}(2,5\text{-I-bdc})\text{bpen}]$ , которые могут играть роль в стабилизации данных структур. Расстояние  $\text{I}\cdots\text{O}$  в них составляет 2,93 – 3,10 Å и является одним из самых коротких среди известных в литературе по МОКП, в которых гостевые молекулы связаны ГС.
4. Изучены сорбционные свойства ряда пористых МОКП по отношению к смесям органических соединений, обнаружена высокая степень разделения смеси (44:1) бензол/циклогексан на МОКП  $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{bpe}]$ .
5. Для иодсодержащих МОКП обнаружена высокая селективность адсорбции паров 1,2-дибромэтана из смесей с алифатическими углеводородами. При этом в экспериментах по сорбции 1,2-дибромэтана в смеси с ароматическими углеводородами подобная селективность не наблюдается. Данный факт согласуется с возможным образованием специфичных галогенных связей МОКП как с 1,2-дибромэтаном, так и с ароматическими молекулами, но не с алифатическими углеводородами.
6. Изучены сорбционные свойства по отношению к парам  $\text{I}_2$ . Показана более высокая скорость сорбции дииода на  $[\text{Zn}_2(2\text{-I-bdc})_2\text{dabco}]$  в сравнении с изоструктурным  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ .
7. Изучены люминесцентные свойства координационных полимеров серии  $[\text{Ln}_2(2,5\text{-I-bdc})_3(\text{DMF})_4]$ . Обнаружено, что в ряде случаев наблюдается сильное тушение интенсивности люминесценции в присутствии нитробензола, в то время как в присутствии хлорбензола происходит увеличение квантового выхода люминесценции (с 4,5 до 10%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Как отмечено выше, на момент начала нашей работы было известно сравнительно небольшое число МОКП с анионами иодсодержащих ароматических карбоновых кислот. Нам удалось существенно расширить круг данных соединений, получив МОКП на основе лантаноидов, Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II). В ряде случаев удалось оптимизировать методики синтеза таким образом, что были выделены однофазные образцы, что позволило более детально изучить их физико-химические свойства.

Нами было показано, что в некоторых случаях использование иодсодержащих дикарбоксилатных линкеров ведет к образованию продуктов, изоструктурных комплексам с соответствующими неиодированными линкерами (2-иодтерефталева/терефталева кислоты).

Была изучена селективность сорбции МОКП органических субстратов из газовой фазы. В целом наши ожидания относительно существенного повышения селективности по отношению к галогенсодержащим субстратам не оправдались, однако в некоторых случаях были получены другие интересные результаты. Так, для комплекса **A2** удалось достичь очень высокой селективности разделения смеси бензол/циклогексан (44:1), что сопоставимо с наилучшими значениями среди опубликованных в литературе.

Наиболее многообещающие результаты были получены для МОКП на основе Ln<sup>3+</sup>: эксперименты показали, что некоторые из них являются эффективными люминесцентными сенсорами (сильное тушение и, наоборот, разгорание при добавлении нитро- и хлораренов, соответственно). Дальнейшая работа будет направлена на изучение селективности и чувствительности таких систем.

По нашему мнению, данная тематика имеет существенные перспективы развития, ее потенциал далеко не исчерпан. С точки зрения дизайна МОКП, интерес представляет использование зачастую более доступных бромсодержащих ароматических поликарбоновых кислот, а также галогензамещенных N-донорных лигандов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Agafonov, M. A., Alexandrov, E. V., Artyukhova, N. A., Bekmukhamedov, G. E., Blatov, V. A., Butova, V. V., Gayfulin, Y. M., Garibyan, A. A., Gafurov, Z. N., Gorbunova, Y. G., Gordeeva, L. G., Gruzdev, M. S., Gusev, A. N., Denisov, G. L., Dybtsev, D. N., Enakieva, Y. Y., Kagilev, A. A., Kantyukov, A. O., Kiskin, M. A., Kovalenko, K. A., Kolker, A. M., Kolokolov, D. I., Litvinova, Y. M., Lysova, A. A., Maksimchuk, N. V., Mironov, Y. V., Nelyubina, Y. V., Novikov, V. V., Ovcharenko, V. I., Piskunov, A. V., Polyukhov, D. M., Polyakov, V. A., Ponomareva, V. G., Poryvaev, A. S., Romanenko, G. V., Soldatov, A. V., Solovyeva, M. V., Stepanov, A. G., Terekhova, I. V., Trofimova, O. Y., Fedin, V. P., Fedin, M. V., Kholdeeva, O. A., Tsivadze, A. Y., Chervonova, U. V., Cherevko, A. I., Shul'gin, V. F., Shutova, E. S., Yakhvarov, D. G. Metal-organic frameworks in russia: from the synthesis and structure to functional properties and materials // *J. Struct. Chem.* – 2022. – V. 63. – N. 5. – P. 671–843.
2. Freund, R., Zaremba, O., Arnauts, G., Ameloot, R., Skorupskii, G., Dincă, M., Bavykina, A., Gascon, J., Ejsmont, A., Goscianska, J., Kalmutzki, M., Lächelt, U., Ploetz, E., Diercks, C. S., Wuttke, S. The Current Status of MOF and COF Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – N. 45. – P. 23975–24001.
3. Ding, M., Cai, X., Jiang, H.-L. Improving MOF stability: approaches and applications // *Chem. Sci.* – 2019. – V. 10. – N. 44. – P. 10209–10230.
4. Hanikel, N., Prévot, M. S., Yaghi, O. M. MOF water harvesters // *Nat. Nanotechnol.* – 2020. – V. 15. – N. 5. – P. 348–355.
5. Yao, R.-X., Cui, X., Jia, X.-X., Zhang, F.-Q., Zhang, X.-M. A Luminescent Zinc(II) Metal–Organic Framework (MOF) with Conjugated  $\pi$ -Electron Ligand for High Iodine Capture and Nitro-Explosive Detection // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 18. – P. 9270–9275.
6. Zhang, W., Nafady, A., Shan, C., Wojtas, L., Chen, Y., Cheng, Q., Zhang, X. P., Ma, S. Functional Porphyrinic Metal–Organic Framework as a New Class of Heterogeneous Halogen-Bond-Donor Catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – N. 45. – P. 24312–24317.
7. Shan, H., Zhou, L., Ji, W., Zhao, A. Flexible Alkali–Halogen Bonding in Two Dimensional Alkali-Metal Organic Frameworks // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2021. – V. 12. – N. 44. – P. 10808–10814.
8. Kalaj, M., Momeni, M. R., Bentz, K. C., Barcus, K. S., Palomba, J. M., Paesani, F., Cohen, S. M. Halogen bonding in UiO-66 frameworks promotes superior chemical warfare agent simulant degradation // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – N. 24. – P. 3481–3484.

9. Gurbanov, A. V., Kuznetsov, M. L., Karmakar, A., Aliyeva, V. A., Mahmudov, K. T., Pombeiro, A. J. L. Halogen bonding in cadmium MOFs: its influence on the structure and on the nitroaldol reaction in aqueous medium // *Dalt. Trans.* – 2022. – V. 51. – N. 3. – P. 1019–1031.
10. Dong, J., Mo, Q., Wang, Y., Jiang, L., Zhang, L., Su, C. Ultrathin Two-Dimensional Metal–Organic Framework Nanosheets Based on a Halogen-Substituted Porphyrin Ligand: Synthesis and Catalytic Application in CO<sub>2</sub> Reductive Amination // *Chem. – A Eur. J.* – 2022. – V. 28. – N. 41. – P. e202200555.
11. Li, H.-P., Dou, Z.-D., Xiao, Y., Fan, G.-J., Pan, D.-C., Hu, M.-C., Zhai, Q.-G. Rational regulation of acetylene adsorption and separation for ultra-microporous copper-1,2,4-triazolate frameworks by halogen hydrogen bonds // *Nanoscale.* – 2022. – V. 14. – N. 48. – P. 18200–18208.
12. Colin, M. Note sur quelques combinaisons de l'iode // *Ann. Chim.* – 1814. – V. 91. – P. 252–272.
13. Guthrie, F. On the iodide of iodammonium // *J. Chem. Soc.* – 1863. – V. 16. – N. 0. – P. 239–244.
14. Costa, P. J. The halogen bond: Nature and applications // *Phys. Sci. Rev.* – 2019. – V. 2. – N. 11. – P. 20170136.
15. Mulliken, R. S. Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72. – N. 1. – P. 600–608.
16. Gilday, L. C., Robinson, S. W., Barendt, T. A., Langton, M. J., Mullaney, B. R., Beer, P. D. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – N. 15. – P. 7118–7195.
17. Berger, G., Soubhye, J., Meyer, F. Halogen bonding in polymer science: From crystal engineering to functional supramolecular polymers and materials // *Polym. Chem.* – 2015. – V. 6. – N. 19. – P. 3559–3580.
18. Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., Terraneo, G. The halogen bond // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – N. 4. – P. 2478–2601.
19. Xie, W., Cui, D., Zhang, S. R., Xu, Y. H., Jiang, D. L. Iodine capture in porous organic polymers and metal-organic frameworks materials // *Mater. Horizons.* – 2019. – V. 6. – N. 8. – P. 1571–1595.
20. Li, B., Zang, S. Q., Wang, L. Y., Mak, T. C. W. Halogen bonding: A powerful, emerging tool for constructing high-dimensional metal-containing supramolecular networks // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – V. 308. – P. 1–21.
21. Teyssandier, J., Mali, K. S., De Feyter, S. Halogen Bonding in Two-Dimensional Crystal Engineering // *ChemistryOpen.* – 2020. – V. 9. – N. 2. – P. 225–241.
22. Varadwaj, P. R., Varadwaj, A., Marques, H. M. Halogen bonding: A halogen-centered noncovalent

- interaction yet to be understood // *Inorganics*. – 2019. – V. 7. – N. 3. – P. 40–106.
23. Bertani, R., Sgarbossa, P., Venzo, A., Lelj, F., Amati, M., Resnati, G., Pilati, T., Metrangolo, P., Terraneo, G. Halogen bonding in metal-organic-supramolecular networks // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – N. 5–6. – P. 677–695.
24. Wolters, L. P., Schyman, P., Pavan, M. J., Jorgensen, W. L., Bickelhaupt, F. M., Kozuch, S. The many faces of halogen bonding: A review of theoretical models and methods // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* – 2014. – V. 4. – N. 6. – P. 523–540.
25. Meyer, F., Dubois, P. Halogen bonding at work: Recent applications in synthetic chemistry and materials science // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15. – N. 16. – P. 3058–3071.
26. Kampes, R., Zechel, S., Hager, M. D., Schubert, U. S. Halogen bonding in polymer science: Towards new smart materials // *Chem. Sci.* – 2021. – V. 12. – N. 27. – P. 9275–9286.
27. Desiraju, G. R., Shing Ho, P., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., Politzer, P., Resnati, G., Rissanen, K. Definition of the halogen bond (IUPAC recommendations 2013) // *Pure Appl. Chem.* – 2013. – V. 85. – N. 8. – P. 1711–1713.
28. Bondi, A. van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N. 3. – P. 441–451.
29. Chopra, D., Row, T. N. G. Role of organic fluorine in crystal engineering // *CrystEngComm*. – 2011. – V. 13. – N. 7. – P. 2175–2186.
30. Laurence, C., Graton, J., Gal, J. F. An overview of Lewis basicity and affinity scales // *J. Chem. Educ.* – 2011. – V. 88. – N. 12. – P. 1651–1657.
31. Karan, N. K., Arunan, E. Chlorine bond distances in ClF and Cl<sub>2</sub> complexes // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 688. – N. 1–3. – P. 203–205.
32. Raghavendra, B., Arunan, E. Unpaired and  $\sigma$  bond electrons as H, Cl, and Li bond acceptors: An anomalous one-electron blue-shifting chlorine bond // *J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 111. – N. 39. – P. 9699–9706.
33. Rosokha, S. V., Neretin, I. S., Rosokha, T. Y., Hecht, J., Kochi, J. K. Charge-transfer character of halogen bonding: Molecular structures and electronic spectroscopy of carbon tetrabromide and bromoform complexes with organic  $\sigma$ - and  $\pi$ -donors // *Heteroat. Chem.* – 2006. – V. 17. – N. 5. – P. 449–459.
34. Imakubo, T., Tajima, N., Shirahata, T., Miyake, A., Sawa, H., Nakamura, T., Ohnuki, H., Tamura, M., Kato, R., Izumi, M., Nishio, Y., Kajita, K. Crystal design of organic conductors using the iodine

bond // *Synth. Met.* – 2003. – V. 135–136. – P. 601–602.

35. Laurence, C., Graton, J., Berthelot, M., El Ghomari, M. J. The diiodine basicity scale: Toward a general halogen-bond basicity scale // *Chem. - A Eur. J.* – 2011. – V. 17. – N. 37. – P. 10431–10444.

36. Sakurai, T., Sundaralingam, M., Jeffrey, G. A. A nuclear quadrupole resonance and X-ray study of the crystal structure of 2,5-dichloroaniline // *Acta Crystallogr.* – 1963. – V. 16. – N. 5. – P. 354–363.

37. Prakash, G. K. S., Aniszfeld, R., Hashimoto, T., Bausch, J. W., Olah, G. A. Onium ions. 38. 7-Bromoniabicyclo[2.2.1]heptane: a stable 1,4-bridged bicyclic bromonium ion // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111. – N. 23. – P. 8726–8727.

38. Mukherjee, A., Tothadi, S., Desiraju, G. R. Halogen bonds in crystal engineering: Like hydrogen bonds yet different // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47. – N. 8. – P. 2514–2524.

39. Xu, K., Ho, D. M., Pascal, R. A. Azaaromatic chlorides: a prescription for crystal structures with extensive nitrogen-chlorine donor-acceptor interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V. 116. – N. 1. – P. 105–110.

40. Müller, M., Albrecht, M., Gossen, V., Peters, T., Hoffmann, A., Raabe, G., Valkonen, A., Rissanen, K. Anion- $\pi$  interactions in salts with polyhalide anions: Trapping of I<sup>4-</sup> // *Chem. - A Eur. J.* – 2010. – V. 16. – N. 41. – P. 12446–12453.

41. Messina, M. T., Metrangolo, P., Panzeri, W., Ragg, E., Resnati, G. Perfluorocarbon-hydrocarbon self-assembly. Part 3. Liquid phase interactions between perfluoroalkylhalides and heteroatom containing hydrocarbons // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – V. 39. – N. 49. – P. 9069–9072.

42. Mantina, M., Chamberlin, A. C., Valero, R., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. Consistent van der Waals radii for the whole main group // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – N. 19. – P. 5806–5812.

43. Hays, F. A., Vargason, J. M., Ho, P. S. Effect of sequence on the conformation of DNA holliday junctions // *Biochemistry.* – 2003. – V. 42. – N. 32. – P. 9586–9597.

44. Walsh, R. B., Padgett, C. W., Metrangolo, P., Resnati, G., Hanks, T. W., Pennington, W. T. Crystal Engineering through Halogen Bonding: Complexes of Nitrogen Heterocycles with Organic Iodides // *Cryst. Growth Des.* – 2001. – V. 1. – N. 2. – P. 165–175.

45. Aakeröy, C. B., Baldrighi, M., Desper, J., Metrangolo, P., Resnati, G. Supramolecular hierarchy among halogen-bond donors // *Chem. - A Eur. J.* – 2013. – V. 19. – N. 48. – P. 16240–16247.

46. Riley, K. E., Hobza, P. Investigations into the nature of halogen bonding including symmetry adapted perturbation theory analyses // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4. – N. 2. – P. 232–242.

47. Palusiak, M. On the nature of halogen bond - The Kohn-Sham molecular orbital approach // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2010. – V. 945. – N. 1–3. – P. 89–92.
48. Politzer, P., Murray, J. S., Clark, T. Halogen bonding and other  $\sigma$ -hole interactions: A perspective // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – N. 27. – P. 11178–11189.
49. Clark, T., Hennemann, M., Murray, J. S., Politzer, P. Halogen bonding: The  $\sigma$ -hole: Proceedings of “Modeling interactions in biomolecules II”, Prague, September 5th-9th, 2005 // *J. Mol. Model.* – 2007. – V. 13. – N. 2. – P. 291–296.
50. Tsirelson, V. G., Zhou, P. F., Tang, T. -H, Bader, R. F. W. Topological definition of crystal structure: determination of the bonded interactions in solid molecular chlorine // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1995. – V. 51. – N. 2. – P. 143–153.
51. Cavallo, G., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., Terraneo, G. Naming interactions from the electrophilic site // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – N. 6. – P. 2697–2702.
52. Yarwood, J., Brownson, G. W. Infrared intensity and band shape measurements on molecular complexes of the halogens // *Adv. Mol. Relax. Process.* – 1973. – V. 5. – N. 1–3. – P. 1–9.
53. Gayles, J. N. Amine–Halogen Charge-Transfer Interactions: Vibrational Spectra and Intramolecular Potentials // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 49. – N. 4. – P. 1840–1847.
54. Yada, H., Tanaka, J., Nagakura, S. Infrared absorption spectrum of charge-transfer complex between trimethylamine and iodine // *J. Mol. Spectrosc.* – 1962. – V. 9. – P. 461–468.
55. Kiefer, W., Bernstein, H. J. The UV-laser excited resonance raman spectrum of the I<sup>-3</sup> ion // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – V. 16. – N. 1. – P. 5–9.
56. Kaya, K., Mikami, N., Udagawa, Y., Ito, M. Resonance Raman effect of I<sup>-3</sup> ion by ultraviolet laser excitation // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – V. 16. – N. 1. – P. 151–153.
57. Schmulbach, C. D., Drago, R. S. Molecular Addition Compounds of Iodine. III. An Infrared Investigation of the Interaction Between Dimethylacetamide and Iodine // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – N. 17. – P. 4484–4487.
58. Cheetham, N. F., Pullin, A. D. E. A gas-phase donor–acceptor complex // *Chem. Commun. (London).* – 1967. – N. 5. – P. 233–234.
59. Metrangolo, P., Resnati, G., Pilati, T., Liantonio, R., Meyer, F. Engineering functional materials by halogen bonding // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2007. – V. 45. – N. 1. – P. 1–15.
60. Perkins, C., Libri, S., Adams, H., Brammer, L. Diiodoacetylene: Compact, strong ditopic halogen

- bond donor // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14. – N. 9. – P. 3033–3038.
61. Navarrini, W., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G. Crown ethers as pre-organised exo-receptors in the divergent recognition of  $\alpha,\omega$ -diiodoperfluoroalkanes // *New J. Chem.* – 2000. – V. 24. – N. 10. – P. 777–780.
62. Ji, B., Wang, W., Deng, D., Zhang, Y. Symmetrical bifurcated halogen bond: Design and synthesis // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 8. – P. 3622–3628.
63. Bertani, R., Chaux, F., Gleria, M., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Resnati, G., Sansotera, M., Venzo, A. Supramolecular rods via halogen bonding-based self-assembly of fluorinated phosphazene nanopillars // *Inorganica Chim. Acta.* – 2007. – V. 360. – N. 3. – P. 1191–1199.
64. Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., Stevenazzi, A. Metric engineering of perfluorocarbohydrocarbon layered solids driven by the halogen bonding // *Chem. Commun.* – 2004. – V. 4. – N. 13. – P. 1492–1493.
65. Aullón, G., Bellamy, D., Guy Orpen, A., Brammer, L., Bruton, † Eric A. Metal-bound chlorine often accepts hydrogen bonds // *Chem. Commun.* – 1998. – V. 3. – N. 6. – P. 653–654.
66. Jenny, N. M., Wang, H., Neuburger, M., Fuchs, H., Chi, L., Mayor, M. Synthesis and solid-state investigations of oligo-phenylene-ethynylene structures with halide end-groups // *European J. Org. Chem.* – 2012. – N. 14. – P. 2738–2747.
67. Shen, Q. J., Pang, X., Zhao, X. R., Gao, H. Y., Sun, H. L., Jin, W. J. Phosphorescent cocrystals constructed by 1,4-diiodotetrafluorobenzene and polyaromatic hydrocarbons based on C-I $\cdots$  $\pi$  halogen bonding and other assisting weak interactions // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14. – N. 15. – P. 5027–5034.
68. Farina, A., Meille, S. V., Messina, M. T., Metrangolo, P., Resnati, G., Vecchio, G. Resolution of racemic 1,2-dibromohexafluoropropane through halogen-bonded supramolecular helices // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1999. – V. 38. – N. 16. – P. 2433–2436.
69. Metrangolo, P., Carcenac, Y., Lahtinen, M., Pilati, T., Rissanen, K., Vij, A., Resnati, G. Nonporous Organic Solids Capable of Dynamically Resolving Mixtures of Diiodoperfluoroalkanes // *Science.* – 2009. – V. 323. – N. 5920. – P. 1461–1464.
70. Abate, A., Brischetto, M., Cavallo, G., Lahtinen, M., Metrangolo, P., Pilati, T., Radice, S., Resnati, G., Rissanen, K., Terraneo, G. Dimensional encapsulation of I $\cdots$ I $\cdots$ I in an organic salt crystal matrix // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – N. 16. – P. 2724–2726.

71. Mínguez Espallargas, G., van de Streek, J., Fernandes, P., Florence, A. J., Brunelli, M., Shankland, K., Brammer, L. Mechanistic Insights into a Gas-Solid Reaction in Molecular Crystals: The Role of Hydrogen Bonding // *Angew. Chem.* – 2010. – V. 122. – N. 47. – P. 9076–9080.
72. Bruckmann, A., Pena, M., Bolm, C. Organocatalysis through Halogen-Bond Activation // *Synlett.* – 2008. – N. 6. – P. 900–902.
73. Dordonne, S., Crousse, B., Bonnet-Delpon, D., Legros, J. Fluorous tagging of DABCO through halogen bonding: Recyclable catalyst for the Morita–Baylis–Hillman reaction // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – N. 20. – P. 5855–5857.
74. Walter, S. M., Jungbauer, S. H., Kniep, F., Schindler, S., Herdtweck, E., Huber, S. M. Polyfluorinated versus cationic multidentate halogen-bond donors: A direct comparison // *J. Fluor. Chem.* – 2013. – V. 150. – P. 14–20.
75. Gierschner, J., Park, S. Y. Luminescent distyrylbenzenes: Tailoring molecular structure and crystalline morphology // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – V. 1. – N. 37. – P. 5818–5832.
76. Gorman, A., Killoran, J., O’Shea, C., Kenna, T., Gallagher, W. M., O’Shea, D. F. In vitro demonstration of the heavy-atom effect for photodynamic therapy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 34. – P. 10619–10631.
77. Sivchik, V. V., Solomatina, A. I., Chen, Y. T., Karttunen, A. J., Tunik, S. P., Chou, P. T., Koshevoy, I. O. Halogen Bonding to Amplify Luminescence: A Case Study Using a Platinum Cyclometalated Complex // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N. 47. – P. 14057–14060.
78. Tomic, E. A. Thermal stability of coordination polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1965. – V. 9. – N. 11. – P. 3745–3752.
79. Biondi, C., Bonamico, M., Torelli, L., Vaciago, A. On the structure and water content of copper(II) tricyanomethanide // *Chem. Commun.* – 1965. – V. 10. – N. 10. – P. 191.
80. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage // *Science.* – 2002. – V. 295. – N. 5554. – P. 469–472.
81. Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim, D., Kim, K. Microporous Manganese Formate: A Simple Metal–Organic Porous Material with High Framework Stability and Highly Selective Gas Sorption Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 1. – P. 32–33.
82. Jiao, L., Seow, J. Y. R., Skinner, W. S., Wang, Z. U., Jiang, H. L. Metal–organic frameworks: Structures and functional applications // *Mater. Today.* – 2019. – V. 27. – P. 43–68.

83. Czaja, A. U., Trukhan, N., Müller, U. Industrial applications of metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 5. – P. 1284–1293.
84. Zhou, H. C., Long, J. R., Yaghi, O. M. Introduction to metal–organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 2. – P. 673–674.
85. James, S. L. Metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2003. – V. 32. – N. 5. – P. 276–288.
86. Dybtsev, D. N., Nuzhdin, A. L., Chun, H., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P., Fedin, V. P., Kim, K. A. Homochiral Metal–Organic Material with Permanent Porosity, Enantioselective Sorption Properties, and Catalytic Activity // *Angew. Chem.* – 2006. – V. 118. – N. 6. – P. 930–934.
87. Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 5. – P. 1477–1504.
88. Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal–organic frameworks // *Science.* – 2013. – V. 341. – N. 6149.
89. Kuppler, R. J., Timmons, D. J., Fang, Q. R., Li, J. R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. C. Potential applications of metal–organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – N. 23–24. – P. 3042–3066.
90. Jiang, H. L., Makal, T. A., Zhou, H. C. Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. – V. 257. – N. 15–16. – P. 2232–2249.
91. Pettinari, C., Marchetti, F., Mosca, N., Tosi, G., Drozdov, A. Application of metal – organic frameworks // *Polym. Int.* – 2017. – V. 66. – N. 6. – P. 731–744.
92. Ghasempour, H., Wang, K.-Y., Powell, J. A., ZareKarizi, F., Lv, X.-L., Morsali, A., Zhou, H.-C. Metal–organic frameworks based on multicarboxylate linkers // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 426. – P. 213542.
93. Li, B., Wen, H. M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G., Chen, B. Emerging Multifunctional Metal–Organic Framework Materials // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – N. 40. – P. 8819–8860.
94. Li, J. R., Sculley, J., Zhou, H. C. Metal–organic frameworks for separations // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 2. – P. 869–932.
95. Nugent, P., Giannopoulou, E. G., Burd, S. D., Elemento, O., Giannopoulou, E. G., Forrest, K., Pham, T., Ma, S., Space, B., Wojtas, L., Eddaoudi, M., Zaworotko, M. J. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for co2 separation // *Nature.* – 2013. – V. 495. – N. 7439. – P. 80–84.



96. Wang, C., Liu, D., Lin, W. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N. 36. – P. 13222–13234.
97. Yan, Y., Yang, S., Blake, A. J., Schröder, M. Studies on Metal–Organic Frameworks of Cu(II) with Isophthalate Linkers for Hydrogen Storage // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47. – N. 2. – P. 296–307.
98. Furukawa, S., Reboul, J., Diring, S., Sumida, K., Kitagawa, S. Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macroscopic scale // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 16. – P. 5700–5734.
99. Li, B., Wen, H.-M., Zhou, W., Xu, J. Q., Chen, B. Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage // *Chem.* – 2016. – V. 1. – N. 4. – P. 557–580.
100. Spanopoulos, I., Tsangarakis, C., Klontzas, E., Tylianakis, E., Froudakis, G., Adil, K., Belmabkhout, Y., Eddaoudi, M., Trikalitis, P. N. Reticular Synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with Enhanced CH<sub>4</sub> Storage // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – N. 5. – P. 1568–1574.
101. Zhao, X., Bu, X., Zhai, Q. G., Tran, H., Feng, P. Pore space partition by symmetry-matching regulated ligand insertion and dramatic tuning on carbon dioxide uptake // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N. 4. – P. 1396–1399.
102. Lim, D.-W., Chyun, S. A., Suh, M. P. Hydrogen Storage in a Potassium-Ion-Bound Metal-Organic Framework Incorporating Crown Ether Struts as Specific Cation Binding Sites // *Angew. Chem.* – 2014. – V. 126. – N. 30. – P. 7953–7956.
103. Cadiau, A., Adil, K., Bhatt, P. M., Belmabkhout, Y., Eddaoudi, M. A metal-organic framework-based splitter for separating propylene from propane // *Science.* – 2016. – V. 353. – N. 6295. – P. 137–140.
104. Dau, P. V., Cohen, S. M. A bifunctional, site-isolated metal-organic framework-based tandem catalyst // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N. 7. – P. 3134–3138.
105. Valvekens, P., Vandichel, M., Waroquier, M., Van Speybroeck, V., De Vos, D. Metal-dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 type: Microporous basic catalysts with well-defined active sites // *J. Catal.* – 2014. – V. 317. – P. 1–10.
106. Yang, Y., Yao, H. F., Xi, F. G., Gao, E. Q. Amino-functionalized Zr(IV) metal-organic framework as bifunctional acid-base catalyst for Knoevenagel condensation // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2014. – V. 390. – P. 198–205.
107. Yang, H., He, X. W., Wang, F., Kang, Y., Zhang, J. Doping copper into ZIF-67 for enhancing gas uptake capacity and visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye // *J. Mater. Chem.* –

2012. – V. 22. – N. 41. – P. 21849–21851.

108. Pintado-Sierra, M., Rasero-Almansa, A. M., Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F. Bifunctional iridium-(2-aminoterephthalate)-Zr-MOF chemoselective catalyst for the synthesis of secondary amines by one-pot three-step cascade reaction // *J. Catal.* – 2013. – V. 299. – P. 137–145.

109. Lin, R. B., Xiang, S., Zhou, W., Chen, B. Microporous Metal-Organic Framework Materials for Gas Separation // *Chem.* – 2020. – V. 6. – N. 2. – P. 337–363.

110. Kolkowitz, S., Bleszynski Jayich, A. C., Unterreithmeier, Q. P., Bennett, S. D., Rabl, P., Harris, J. G. E., Lukin, M. D. Coherent sensing of a mechanical resonator with a single-spin qubit // *Science.* – 2012. – V. 335. – N. 6076. – P. 1603–1606.

111. Niu, Z., Cui, X., Pham, T., Lan, P. C., Xing, H., Forrest, K. A., Wojtas, L., Space, B., Ma, S. A Metal–Organic Framework Based Methane Nano-trap for the Capture of Coal-Mine Methane // *Angew. Chem.* – 2019. – V. 131. – N. 30. – P. 10244–10247.

112. Bae, Y.-S., Lee, C. Y., Kim, K. C., Farha, O. K., Nickias, P., Hupp, J. T., Nguyen, S. T., Snurr, R. Q. High Propene/Propane Selectivity in Isostructural Metal-Organic Frameworks with High Densities of Open Metal Sites // *Angew. Chem.* – 2012. – V. 124. – N. 8. – P. 1893–1896.

113. Wu, M.-X., Yang, Y.-W. Metal-Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy // *Adv. Mater.* – 2017. – V. 29. – N. 23. – P. 1606134.

114. Lawson, H. D., Walton, S. P., Chan, C. Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2021. – V. 13. – N. 6. – P. 7004–7020.

115. Sun, Y., Zheng, L., Yang, Y., Qian, X., Fu, T., Li, X., Yang, Z., Yan, H., Cui, C., Tan, W. Metal–Organic Framework Nanocarriers for Drug Delivery in Biomedical Applications // *Nano-Micro Lett.* – 2020. – V. 12. – N. 1. – P. 103.

116. Wang, Y., Yan, J., Wen, N., Xiong, H., Cai, S., He, Q., Hu, Y., Peng, D., Liu, Z., Liu, Y. Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery // *Biomaterials.* – 2020. – V. 230. – P. 119619.

117. Cai, W., Wang, J., Chu, C., Chen, W., Wu, C., Liu, G. Metal-Organic Framework-Based Stimuli-Responsive Systems for Drug Delivery // *Adv. Sci.* – 2019. – V. 6. – N. 1. – P. 1801526.

118. Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., Chen, B. Luminescent functional metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – N. 2. – P. 1126–1162.

119. Yin, H. Q., Yin, X. B. Metal-Organic Frameworks with Multiple Luminescence Emissions: Designs and Applications // *Acc. Chem. Res.* – 2020. – V. 53. – N. 2. – P. 485–495.

120. Heine, J., Müller-Buschbaum, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – N. 24. – P. 9232–9242.
121. Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K., Houk, R. J. T. Luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 5. – P. 1330–1352.
122. Zhang, Y., Yuan, S., Day, G., Wang, X., Yang, X., Zhou, H. C. Luminescent sensors based on metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 354. – P. 28–45.
123. Rocha, J., Carlos, L. D., Paz, F. A. A., Ananias, D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – V. 40. – N. 2. – P. 926–940.
124. Hu, Z., Deibert, B. J., Li, J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 16. – P. 5815–5840.
125. Xu, Y., Li, Q., Xue, H., Pang, H. Metal-organic frameworks for direct electrochemical applications // *Coord. Chem. Rev.* – 2018. – V. 376. – P. 292–318.
126. Morozan, A., Jaouen, F. Metal organic frameworks for electrochemical applications // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – N. 11. – P. 9269–9290.
127. Zhu, B., Wen, D., Liang, Z., Zou, R. Conductive metal-organic frameworks for electrochemical energy conversion and storage // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 446.
128. Liu, J., Song, X., Zhang, T., Liu, S., Wen, H., Chen, L. 2D Conductive Metal-Organic Frameworks: An Emerging Platform for Electrochemical Energy Storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – V. 60. – N. 11. – P. 5612–5624.
129. Kurmoo, M. Magnetic metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38. – N. 5. – P. 1353–1379.
130. Meteku, B. E., Huang, J., Zeng, J., Subhan, F., Feng, F., Zhang, Y., Qiu, Z., Aslam, S., Li, G., Yan, Z. Magnetic metal-organic framework composites for environmental monitoring and remediation // *Coord. Chem. Rev.* – 2020. – V. 413. – P. 213261.
131. Smith, J. A., Singh-Wilmot, M. A., Carter, K. P., Cahill, C. L., Ridenour, J. A. Lanthanide-2,3,5,6-Tetrabromoterephthalic Acid Metal-Organic Frameworks: Evolution of Halogen···Halogen Interactions across the Lanthanide Series and Their Potential as Selective Bifunctional Sensors for the Detection of  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , and Nitroaromatics // *Cryst. Growth Des.* – 2019. – V. 19. – N. 1. – P. 305–319.
132. Wu, Y., Feng, X., Zhai, Q., Wang, H., Jiang, H., Ren, Y. Metal-Organic Framework Surface Functionalization Enhancing the Activity and Stability of Palladium Nanoparticles for Carbon-Halogen

Bond Activation // *Inorg. Chem.* – 2022. – V. 61. – N. 18. – P. 6995–7004.

133. Yang, X. G., Lu, X. M., Zhai, Z. M., Qin, J. H., Chang, X. H., Han, M. Le, Li, F. F., Ma, L. F.  $\pi$ -Type halogen bonding enhanced the long-lasting room temperature phosphorescence of Zn(II) coordination polymers for photoelectron response applications // *Inorg. Chem. Front.* – 2020. – V. 7. – N. 11. – P. 2224–2230.

134. Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-9 // *Tetrahedron.* – 2008. – V. 64. – N. 36. – P. 8553–8557.

135. Dybtsev, D. N., Sapianik, A. A., Fedin, V. P. Pre-synthesized secondary building units in the rational synthesis of porous coordination polymers // *Mendeleev Commun.* – 2017. – V. 27. – N. 4. – P. 321–331.

136. Dybtsev, D. N., Bryliakov, K. P. Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* – 2021. – V. 437. – P. 213845.

137. Wang, R., Xu, H., Zhang, K., Wei, S., Deyong, W. High-quality Al@Fe-MOF prepared using Fe-MOF as a micro-reactor to improve adsorption performance for selenite // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – V. 364. – P. 272–280.

138. Ghanbari, T., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 707. – P. 135090.

139. Petit, C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation // *Curr. Opin. Chem. Eng.* – 2018. – V. 20. – P. 132–142.

140. Ivan, N., Benin, V., Morgan, A. B. Preparation of Phosphonoterephthalic Acids via Palladium-Catalyzed Coupling of Aromatic Iodoesters // *Synth. Commun.* – 2013. – V. 43. – N. 13. – P. 1831–1836.

141. Kommreddy, A., Bowsher, M. S., Gunna, M. R., Botha, K., Vinod, T. K. Expedient synthesis and solvent dependent oxidation behavior of a water-soluble IBX derivative // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V. 49. – N. 28. – P. 4378–4382.

142. Wang, H., Deng, T., Cai, C. Fluorous bis(oxazolines) ligand: Synthesis and application in Kabachnik-Fields reaction // *J. Fluor. Chem.* – 2014. – V. 168. – P. 144–150.

143. Tahmouresilerd, B., Larson, P. J., Unruh, D. K., Cozzolino, A. F. Make room for iodine: systematic pore tuning of multivariate metal–organic frameworks for the catalytic oxidation of hydroquinones using hypervalent iodine // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – V. 8. – N. 17. – P. 4349–4357.

144. Li, S., Chung, Y. G., Simon, C. M., Snurr, R. Q. High-Throughput Computational Screening of Multivariate Metal–Organic Frameworks (MTV-MOFs) for CO<sub>2</sub> Capture // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – V. 8. – N. 24. – P. 6135–6141.
145. Osborn Popp, T. M., Plantz, A. Z., Yaghi, O. M., Reimer, J. A. Precise Control of Molecular Self-Diffusion in Isorecticular and Multivariate Metal-Organic Frameworks // *ChemPhysChem.* – 2020. – V. 21. – N. 1. – P. 32–35.
146. Cadman, L. K., Bristow, J. K., Stubbs, N. E., Tiana, D., Mahon, M. F., Walsh, A., Burrows, A. D. Compositional control of pore geometry in multivariate metal–organic frameworks: an experimental and computational study // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 10. – P. 4316–4326.
147. Huang, S.-L., Zhang, W.-H., Ling, Y., Ng, S. W., Luo, H.-K., Hor, T. S. A. Unlocking Inter- to Non-Penetrating Frameworks Using Steric Influences on Spacers for CO<sub>2</sub> Adsorption // *Chem. - An Asian J.* – 2015. – V. 10. – N. 10. – P. 2117–2120.
148. Cui, K., Ma, J., Huo, X.-K., Zhang, J.-X. A New 2D Zinc(II)-Organic Framework with Dinuclear Units Based on Iodinated Terephthalate: Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Behavior // *Zeitschrift für Naturforsch. B.* – 2014. – V. 69. – N. 8. – P. 859–863.
149. Deng, Y., Hou, C.-T., Walton, R. I., Tang, J., Zhu, P., Zhang, K.-L., Ng, S. W. Preparation, structural diversity and characterization of a family of Cd(ii)–organic frameworks // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 34. – P. 12468.
150. Wei, Y.-L., Li, X.-Y., Kang, T.-T., Wang, S.-N., Zang, S.-Q. A series of Ag–Cd hetero- and Ag homo-nuclear coordination polymers based on 5-iodo-isophthalic acid and N-donor ancillary ligands // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – N. 2. – P. 223–230.
151. Li, N.-N., Zhang, Y.-H., Zhang, M.-L. Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Two Novel Coordination Polymers: [Zn<sub>2</sub>(5-iipa)<sub>2</sub>(bpa)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> and [Cd(5-iipa)(bpa)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub> // *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* – 2015. – V. 45. – N. 2. – P. 298–303.
152. Zang, S. Q., Fan, Y. J., Li, J. Bin, Hou, H. W., Mak, T. C. W. Halogen bonding in the assembly of coordination polymers based on 5-iodo-isophthalic acid // *Cryst. Growth Des.* – 2011. – V. 11. – N. 8. – P. 3395–3405.
153. Zhang, X., Zhang, L., Wang, M.-J., Zhang, K.-L. Synthesis, structure and characterization of two new metal–organic coordination polymers based on the ligand 5-iodobenzene-1,3-dicarboxylate // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* – 2015. – V. 71. – N. 9. – P. 776–782.
154. Cao, L. H., Xu, Q. Q., Zang, S. Q., Hou, H. W., Mak, T. C. W. First three-dimensional self-

penetrating coordination polymer containing rare (10,3)-d subnets: Synthesis, structure, and properties // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – N. 5. – P. 1812–1814.

155. Zhang, K. L., Jing, C. Y., Deng, Y., Zhang, L., Meng, Q. H., Zhu, P. Z., Ng, S. W. Synthesis and characterization of a pair of temperature and cosolvent-dependent Zn(II)-organic frameworks containing a novel discrete single-walled Zn(II)-organic coordination polymer nanotube // *J. Coord. Chem.* – 2014. – V. 67. – N. 9. – P. 1596–1612.

156. Zang, S.-Q., Dong, M.-M., Fan, Y.-J., Hou, H.-W., Mak, T. C. W. Four Cobaltic Coordination Polymers Based on 5-Iodo-Isophthalic Acid: Halogen-Related Interaction and Solvent Effect // *Cryst. Growth Des.* – 2012. – V. 12. – N. 3. – P. 1239–1246.

157. Cheng, F., Wang, H., Hua, Y., Cao, H., Zhou, B., Duan, J., Jin, W. Halogen bonded supramolecular porous structures with a kgm layer // *CrystEngComm.* – 2016. – V. 18. – N. 48. – P. 9227–9230.

158. Dong, M.-M., He, L.-L., Fan, Y.-J., Zang, S.-Q., Hou, H.-W., Mak, T. C. W. Seven Copper Coordination Polymers Based on 5-Iodo-Isophthalic Acid: Halogen-Related Bonding and N-Donor Auxiliary Ligands Modulating Effect // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – V. 13. – N. 8. – P. 3353–3364.

159. Zhu, J., Zhu, P., Mei, J., Xie, J., Guan, J., Zhang, K.-L. Proton conduction and luminescent sensing property of two newly constructed positional isomer-dependent redox-active Mn(II)-organic frameworks // *Polyhedron.* – 2021. – V. 200. – P. 115139.

160. Xu, F., Liu, Y.-J., Li, F.-A. Syntheses and Crystal Structure of Complex  $[\text{Ni}(5\text{-iipa})(\text{bbi})]_n$  Based on 5-Iodoisophthalic Acid and 1,1'-(1,4-Butanediyl)bis(imidazole) Ligand // *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* – 2016. – V. 46. – N. 9. – P. 1344–1348.

161. Luo, S.-H. Poly[bis( $\mu$ -5-iodoisophthalato)(methanol)dilead(II)] exhibiting a novel centrosymmetric rhombus-shaped  $I_4$  unit // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* – 2013. – V. 69. – N. 5. – P. 494–497.

162. Zhang, K. L., Hou, C. T., Song, J. J., Deng, Y., Li, L., Ng, S. W., Diao, G. W. Temperature and auxiliary ligand-controlled supramolecular assembly in a series of Zn(II)-organic frameworks: Syntheses, structures and properties // *CrystEngComm.* – 2012. – V. 14. – N. 2. – P. 590–600.

163. Zhu, X., Chen, Q., Yang, Z., Li, B. L., Li, H. Y. Tuning zinc(II) coordination polymers based on bis(1,2,4-triazol-1-yl) ethane and 5-substituted 1,3-benzenedicarboxylates: Syntheses, structures and properties // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15. – N. 3. – P. 471–481.

164. Furukawa, H., Kim, J., Ockwig, N. W., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. Control of Vertex Geometry, Structure Dimensionality, Functionality, and Pore Metrics in the Reticular Synthesis of Crystalline

Metal–Organic Frameworks and Polyhedra // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – N. 35. – P. 11650–11661.

165. Babarao, R., Coghlan, C. J., Rankine, D., Bloch, W. M., Gransbury, G. K., Sato, H., Kitagawa, S., Sumbly, C. J., Hill, M. R., Doonan, C. J. Does functionalisation enhance CO<sub>2</sub> uptake in interpenetrated MOFs? An examination of the IRMOF-9 series // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 24. – P. 3238–3241.

166. Norouzi, F., Khavasi, H. R. Iodine decorated-UiO-67 MOF as a fluorescent sensor for the detection of halogenated aromatic hydrocarbons // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – N. 21. – P. 8937–8943.

167. Chen, S.-C., Qin, J., Zhang, Z.-H., Hu, M., Sun, F.-A., Liu, L., He, M.-Y., Chen, Q. Influence of solvent on the structures of two copper(II) coordination polymers with tetraiodoterephthalate: syntheses, crystal structures, and properties // *J. Coord. Chem.* – 2013. – V. 66. – N. 11. – P. 1924–1932.

168. Qin, J., Chen, S.-C., Zhang, Z.-H., Sun, F.-A., Zhou, W.-Y., He, M.-Y., Chen, Q. Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviour of Two Solvent-Regulated Nickel(II) Coordination Polymers with Tetraiodoterephthalate // *J. Chem. Res.* – 2012. – V. 36. – N. 9. – P. 516–519.

169. Hu, M., Chen, S. C., Zhang, Z. H., Wang, L., Sun, F. A., Cui, A. J., He, M. Y., Chen, Q. Syntheses, crystal structures, and properties of lead(II), zinc(II), and manganese(II) complexes constructed from 2, 3, 5, 6-tetraiodo-1, 4-benzenedicarboxylic acid // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chem.* – 2012. – V. 638. – N. 14. – P. 2329–2334.

170. Chen, S. C., Hu, M., Zhang, Z. H., Sun, F. A., Wang, L., Zhou, W. Y., He, M. Y., Chen, Q. Syntheses, structures, and properties of zinc(II), cadmium(II), cobalt(II), and manganese(II) coordination polymers with tetraiodoterephthalate // *Transit. Met. Chem.* – 2012. – V. 37. – N. 7. – P. 619–627.

171. Dekrafft, K. E., Xie, Z., Cao, G., Tran, S., Liqing, M., Zhou, O. Z., Lin, W. Iodinated nanoscale coordination polymers as potential contrast agents for computed tomography // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 52. – P. 9901–9904.

172. Sheldrick, G. M. *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* – 2015. – V. 71. – N. 1. – P. 3–8.

173. Hübschle, C. B., Sheldrick, G. M., Dittrich, B. *ShelXle*: a Qt graphical user interface for *SHELXL* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2011. – V. 44. – N. 6. – P. 1281–1284.

174. Uemura, K., Yamasaki, Y., Komagawa, Y., Tanaka, K., Kita, H. Two-Step Adsorption/Desorption on a Jungle-Gym-Type Porous Coordination Polymer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – N.

35. – P. 6662–6665.

175. Lee, H.-C., Hwang, J., Schilde, U., Antonietti, M., Matyjaszewski, K., Schmidt, B. V. K. J. Toward Ultimate Control of Radical Polymerization: Functionalized Metal–Organic Frameworks as a Robust Environment for Metal-Catalyzed Polymerizations // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30. – N. 9. – P. 2983–2994.

176. Kim, Y., Haldar, R., Kim, H., Koo, J., Kim, K. The guest-dependent thermal response of the flexible MOF  $Zn_2(BDC)_2(DABCO)$  // *Dalt. Trans.* – 2016. – V. 45. – N. 10. – P. 4187–4192.

177. Zaguzin, A. S., Sukhikh, T. S., Kolesov, B. A., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A. Iodinated vs non-iodinated: Comparison of sorption selectivity by  $[Zn_2(bdc)_2dabco]_n$  and superstructural 2-iodoterephthalate-based metal–organic framework // *Polyhedron.* – 2022. – V. 212. – P. 115587.

178. Uemura, K., Yamasaki, Y., Onishi, F., Kita, H., Ebihara, M. Two-Step Adsorption on Jungle-Gym-Type Porous Coordination Polymers: Dependence on Hydrogen-Bonding Capability of Adsorbates, Ligand-Substituent Effect, and Temperature // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49. – N. 21. – P. 10133–10143.

179. Zaguzin, A. S., Sukhikh, T. S., Sakhapov, I. F., Fedin, V. P., Sokolov, M. N., Adonin, S. A. Zn(II) and Co(II) 3D Coordination Polymers Based on 2-Iodoterephthalic Acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: Structures and Sorption Properties // *Molecules.* – 2022. – V. 27. – N. 4. – P. 1305.

180. Liu, B., Zhou, H.-F., Guan, Z.-H., Hou, L., Cui, B., Wang, Y.-Y. Cleavage of a C–C  $\sigma$  bond between two phenyl groups under mild conditions during the construction of Zn(II) organic frameworks // *Green Chem.* – 2016. – V. 18. – N. 20. – P. 5418–5422.

181. Zaguzin, A. S., Mahmoudi, G., Sukhikh, T. S., Sakhapov, I. F., Zherebtsov, D. A., Zubkov, F. I., Valchuk, K. S., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A. 2D and 3D Zn(II) coordination polymers based on 4'-(Thiophen-2-yl)-4,2':6',4''-terpyridine: Structures and features of sorption behavior // *J. Mol. Struct.* – 2022. – V. 1255. – P. 132459.

182. Zaguzin, A. S., Spiridonova, D. V., Novikov, A. S., Rakhmanova, M. I., Zherebtsov, D. A., Fedin, V. P., Adonin, S. A. Two-dimensional Zn(II) coordination polymer based on 5-iodoisophthalate: synthesis, crystal and electronic structure // *Russ. Chem. Bull.* – 2023. – V. 72. – N. 1. – P. 177–183.

183. Zaguzin, A. S., Bondarenko, M. A., Abramov, P. A., Rakhmanova, M. I., Sokolov, M. N., Fedin, V. P., Adonin, S. A. Two-Dimensional and Three-Dimensional Coordination Polymers Based on Ln(III) and 2,5-Diiodoterephthalates: Structures and Luminescent Behavior // *Inorganics.* – 2022. – V. 10. – N. 12. – P. 262.



184. Kim, H., Samsonenko, D. G., Das, S., Kim, G. H., Lee, H. S., Dybtsev, D. N., Berdonosova, E. A., Kim, K. Methane Sorption and Structural Characterization of the Sorption Sites in  $Zn_2(bdc)_2(dabco)$  by Single Crystal X-ray Crystallography // *Chem. - An Asian J.* – 2009. – V. 4. – N. 6. – P. 886–891.
185. Sopianik, A. A., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Barsukova, M. O., Dybtsev, D. N., Fedin, V. P. Exceptionally effective benzene/cyclohexane separation using a nitro-decorated metal–organic framework // *Chem. Commun.* – 2020. – V. 56. – N. 59. – P. 8241–8244.
186. Zhang, X., da Silva, I., Godfrey, H. G. W., Callear, S. K., Sapchenko, S. A., Cheng, Y., Vitórica-Yrezábal, I., Frogley, M. D., Cinque, G., Tang, C. C., Giacobbe, C., Dejoie, C., Rudić, S., Ramirez-Cuesta, A. J., Denecke, M. A., Yang, S., Schröder, M. Confinement of Iodine Molecules into Triple-Helical Chains within Robust Metal–Organic Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – N. 45. – P. 16289–16296.
187. Chang, J., Li, H., Zhao, J., Guan, X., Li, C., Yu, G., Valtchev, V., Yan, Y., Qiu, S., Fang, Q. Tetrathiafulvalene-based covalent organic frameworks for ultrahigh iodine capture // *Chem. Sci.* – 2021. – V. 12. – N. 24. – P. 8452–8457.
188. Niekel, F., Lannoeye, J., Reinsch, H., Munn, A. S., Heerwig, A., Zizak, I., Kaskel, S., Walton, R. I., de Vos, D., Llewellyn, P., Lieb, A., Maurin, G., Stock, N. Conformation-Controlled Sorption Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF  $[Al(OH)(CDC)]$  // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – N. 9. – P. 4610–4620.
189. Banerjee, D., Hu, Z., Li, J. Luminescent metal–organic frameworks as explosive sensors // *Dalt. Trans.* – 2014. – V. 43. – N. 28. – P. 10668–10685.
190. Gan, Y. Le, Huang, K. R., Li, Y. G., Qin, D. P., Zhang, D. M., Zong, Z. A., Cui, L. S. Synthesis, structure and fluorescent sensing for nitrobenzene of a Zn-based MOF // *J. Mol. Struct.* – 2021. – V. 1223. – P. 129217.
191. Awasthi, G., Sharma, R., Sundarrajan, S., Ramakrishna, S., Kumar, P. Progressive Trends in Hybrid Material-Based Chemiresistive Sensors for Nitroaromatic Compounds // *Polymers (Basel)*. – 2022. – V. 14. – N. 21. – P. 4643.
192. Awasthi, G., Kumar, P. Optical properties evaluation on d and f metal ions based dicarboxylic MOFs for pollutant sensing // *Bull. Mater. Sci.* – 2023. – V. 46. – N. 1. – P. 31.
193. De Oliveira, G. M., MacHado, A., Gomes, G. W., Monteiro, J. H. S. K., Davolos, M. R., Abram, U., Jagst, A. Integrated X-ray crystallography, optical and computational methods in studies of structure and luminescence of new synthesized complexes of lanthanides with ligands derived from 2,6-

diformylpyridine // *Polyhedron*. – 2011. – V. 30. – N. 5. – P. 851–859.

194. Wang, G.-Y., Yang, L.-L., Li, Y., Song, H., Ruan, W.-J., Chang, Z., Bu, X.-H. A luminescent 2D coordination polymer for selective sensing of nitrobenzene // *Dalt. Trans.* – 2013. – V. 42. – N. 36. – P. 12865.

195. Gao, R.-C., Guo, F.-S., Bai, N.-N., Wu, Y.-L., Yang, F., Liang, J.-Y., Li, Z.-J., Wang, Y.-Y. Two 3D Isostructural Ln(III)-MOFs: Displaying the Slow Magnetic Relaxation and Luminescence Properties in Detection of Nitrobenzene and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – N. 21. – P. 11323–11330.

196. Yan, Y.-T., Liu, J., Yang, G.-P., Zhang, F., Fan, Y.-K., Zhang, W.-Y., Wang, Y.-Y. Highly selective luminescence sensing for the detection of nitrobenzene and  $\text{Fe}^{3+}$  by new Cd-based MOFs // *CrystEngComm*. – 2018. – V. 20. – N. 4. – P. 477–486.

197. Ma, D., Li, B., Zhou, X., Zhou, Q., Liu, K., Zeng, G., Li, G., Shi, Z., Feng, S. A dual functional MOF as a luminescent sensor for quantitatively detecting the concentration of nitrobenzene and temperature // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 79. – P. 8964.

## БЛАГОДАРНОСТИ

---

Автор благодарит коллектив лаборатории синтеза комплексных соединений, а также всех соавторов публикаций по результатам данной работы, в частности: П.А. Абрамова, Т.С. Сухих (ИНХ СО РАН), Д.В. Спиридонову (СПбГУ) – за помощь в проведении РСА, И. В. Королькова (ИНХ СО РАН) – за помощь в проведении РФА, М.И. Рахманову (ИНХ СО РАН) – за помощь в записи и интерпретации спектров люминесценции, Б.А. Колесова (ИНХ СО РАН) – за помощь в записи спектров КР, П.Е. Плюсина (ИНХ СО РАН) – за помощь в проведении ТГА. Отдельно автор выражает благодарность научному руководителю, профессору РАН, д.х.н. Адонину Сергею Александровичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций.