

На правах рукописи



ДУБСКИХ Вадим Андреевич

**КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С  
ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

1.4.1. Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор РАН  
Дыбцев Данил Николаевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, доцент

**Мустафина Асия Рафаэлевна**

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник

кандидат химических наук

**Ямбулатов Дмитрий Сергеевич**

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
г. Москва, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 18 июня 2025 г. в 12:00  
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet>

Автореферат разослан 24 апреля 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук,  
доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования и степень разработанности темы

Находясь на стыке неорганической, органической, координационной, физической химии и материаловедения, химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) являются одной из самых динамических областей современной науки и будет продолжать оставаться актуальной еще многие годы. В настоящее

время подавляющее большинство пористых МОКП построены на основе ароматических мостиковых лигандов (например, терефталевая кислота), что объясняется их структурной жесткостью и синтетической доступностью. Аналоги производных бензола, имеющие в своей структуре тиофеновые гетероциклические фрагменты, существенно меньше задействованы в химии МОКП. Вместе с тем, использование лигандов на основе тиофеновых гетероциклических фрагментов является весьма перспективным способом расширить структурное разнообразие и обогатить функциональные характеристики МОКП. Тиофеновый гетероцикл более насыщен электронами по сравнению с бензольным кольцом, что должно отражаться в люминесцентных, электронных и магнитных свойствах соответствующих МОКП. Кроме того, атом серы может выступать дополнительным адсорбционным центром за счет своей «мягкой» (по Пирсону) химической природы и способности образовывать индукционные диполь-дипольные взаимодействия.

На момент начала настоящей работы было известно 20 примеров МОКП с тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоксилатом ( $\text{ttdc}^{2-}$ ) и 17 примеров МОКП на основе мостикового иона 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты ( $\text{H}_2\text{btdc}$ ). В то же время, с их близкими структурными аналогами, 2,6-нафталиндикарбоксилатом и бифенил-4,4'-дикарбоксилатом, известно более тысячи структур. Получение новых МОКП на основе  $\text{H}_2\text{ttdc}$  и  $\text{H}_2\text{btdc}$  и установление их кристаллического строения является важной научной задачей в области неорганического синтеза. Еще более значимым является систематическое изучение свойств таких соединений с целью установления обобщенных закономерностей между структурой и свойствами МОКП на основе тиофеновых лигандов.

**Целью работы** является развитие области химии металл-органических координационных полимеров с тиенотиофеновыми и битиофеновыми лигандами, а именно поиск новых соединений и установление взаимосвязей между условиями синтеза, структурой и функциональными свойствами. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- синтез и установление кристаллических структур новых МОКП на основе тиофенсодержащих лигандов;
- поиск условий для получения однофазовых образцов и их характеристика набором физико-химических методов;

– исследование функциональных свойств полученных МОКП, в том числе сорбционных, магнитных и люминесцентных.

#### **Научная новизна работы:**

– Синтезированы и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов. Кристаллическое строение всех соединений установлено методом монокристаллической и/или порошковой рентгеновской дифракции.

– Установлены взаимосвязи между условиями синтеза МОКП, химическим составом и кристаллическим строением.

– Показана зависимость магнитных свойств от структурных особенностей для координационных полимеров на основе  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

– Изучены адсорбционные свойства металл-органических каркасов  $[Co_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$  и  $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$ . Данные соединения обладают значительными показателями селективности для газовых смесей  $CO_2/N_2$ ,  $CO_2/CO$  и  $CO_2/O_2$ .

– Изучены газоадсорбционные свойства пористого МОКП  $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]$ . Каркас демонстрирует повышенную селективность по отношению к углекислому газу и этану. Теоретические расчеты выявили определяющую роль серосодержащих фрагментов в адсорбции этих газов.

– Продемонстрированы высокие значения удельной площади поверхности и объема пор для металл-органического каркаса  $[Cu_2(ttdc)_2(dabco)]$ . Осуществлено постсинтетическое замещение катионов Zn(II) в соединении  $[Zn_2(ttdc)_2(dabco)]$  на ионы Cu(II).

– Изучены фотолюминесцентные свойства МОКП на основе  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ . Для каркасов на основе ионов кадмия(II) продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на пиридин (разгорание люминесценции) с увеличением квантового выхода.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Установление условий и закономерностей синтеза металл-органических координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов является важным вкладом в фундаментальные знания в области координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, осуществляющих исследования в области получения новых материалов с заданными функциональными свойствами. Синтезированные перманентно пористые МОКП, обладающие повышенной селективностью по отношению к углекислому газу и низкой теплотой его адсорбции показывают перспективность их использования в практических приложениях для очистки природного, сланцевого и попутного нефтяного газа, а также сложных смесей на ценные индивидуальные компоненты.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

Данная работа выполнена в области синтетической химии координационных полимеров. Значительной частью работы является получение и

оптимизация методик синтеза новых металл-органических координационных полимеров в виде монокристаллов для проведения рентгеноструктурного анализа (РСА) в том числе с использованием синхротронного излучения. Для подтверждения фазового и химического состава использовались следующие физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), элементный (С, Н, N, S) анализ, термогравиметрический анализ (ТГА), а также исследования методами энергодисперсионной, рентгеновской и ИК-спектроскопии. Для изучения оптических свойств проводилась запись спектров люминесценции кристаллических образцов. Для характеристики кооперативных магнитных эффектов использовались данные, полученные современными методами измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента. Текстуальные характеристики образцов изучались методом адсорбции азота и диоксида углерода при разных температурах. По данным однокомпонентных изотерм адсорбции газов и паров жидкостей рассчитывались изостерические теплоты адсорбции и факторы селективности. С помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  определялось соотношение гостевых молекул при адсорбции из жидкой фазы. Квантово-химические расчеты для пористых каркасов проводились в рамках теории функционала плотности (DFT).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- методики синтеза и данные о составе и строении 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов;
- результаты магнитных измерений для МОКП на основе  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ;
- методики активации и результаты сорбционных измерений газов и паров для координационных полимеров на основе  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ;
- результаты изучения возможности постсинтетического обмена катионов металлов для МОКП на основе  $\text{Zn}^{2+}$ ;
- результаты по данным люминесцентных свойств МОКП на основе  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Личный вклад автора.** Постановка задач, планирование экспериментов проводились совместно с научным руководителем. Синтезы всех указанных в экспериментальной части соединений, интерпретация их ИК-спектров, спектров люминесценции, термограмм, дифрактограмм, пробоподготовка для элементного анализа и сорбционных экспериментов выполнены диссертантом. Определение моделей и кристаллических структур полученных координационных полимеров выполнено к.х.н. Д.Г. Самсоенко. Квантово-химические расчеты проведены к.х.н. А.С. Низовцевым. Проведение и обработка данных сорбционных экспериментов выполнено к.х.н. К.А. Коваленко. Магнитные измерения выполнены к.х.н. А.Н. Лавровым. Анализ и обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

**Публикации.** Результаты работы опубликованы в 10 статьях, из них 6 статьи в российских рецензируемых журналах, и 4 в рецензируемых международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и тезисах 6 докладов на зарубежных и российских конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Применение современных аналитических и физико-химических методов, обеспечивающих достаточную чувствительность, точность и надежность в части характеристики состава, строения и свойств полученных соединений, внутренняя согласованность различных экспериментальных данных, их соответствие актуальным теоретическим представлениям, а также имеющимся из научной литературы примерам, свидетельствует о высокой достоверности результатов.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует направлениям 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами» и 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 128 страницах, содержит 82 рисунки и 10 таблиц. Работа состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), результатов и выводов и списка литературы (98 ссылок).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором описаны методики синтеза, структуры и функциональные свойства МОКП на основе тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновой и 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислот и их производных.

Во второй главе описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений, данные об их характеристике методами рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного, термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии. Описаны методики проведения исследований магнитных, люминесцентных и сорбционных свойств.

В третьей главе обсуждаются кристаллические структуры полученных в работе соединений и их функциональные свойства.

В завершении работы представлено заключение, основные результаты и выводы. Приведен список цитируемой литературы.

В таблице 1 приведен список синтезированных МОКП и методов их характеристики. Структуры используемых органических лигандов и их обозначения приведены на рис. 1.

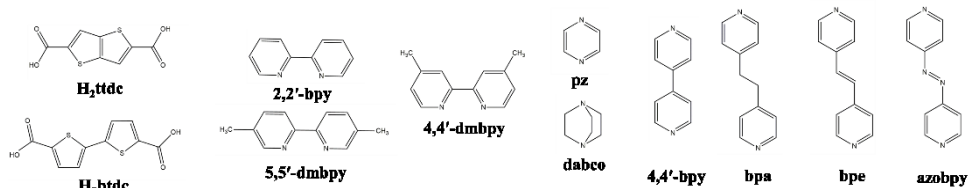


Рис. 1. Структурные формулы лигандов, используемых в синтезе МОКП.

Таблица 1. Соединения, полученные в настоящей работе

МОКП	Формула по данным PCA (при отсутствии – по данным химического анализа)	Методы характеристики
<b>1</b>	$[Mn_3(btcd)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot 4DMF$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>1@2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	$[Mn_3(btcd)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot 2C_6H_6$	PCA
<b>2</b>	$[Mn_3(btcd)_3(5,5'-dmbpy)_2] \cdot 5DMF$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>3</b>	$[Mn(btcd)(4,4'-dmbpy)]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>4</b>	$[Mn_2(btcd)_2(2,2'-bpy)(dmf)] \cdot 0.5DMF$	PCA
<b>5</b>	$[Mn_2(btcd)_2(5,5'-dmbpy)(dmf)] \cdot DMF$	PCA
<b>6</b>	$[Co_3(btcd)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot 4DMF$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>7</b>	$[Co_3(btcd)_3(pz)(dmf)_2] \cdot 4DMF \cdot 1.5H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>8</b>	$[Co_3(btcd)_3(dmf)_4] \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$	PCA
<b>9</b>	$[Co_3(btcd)_3(5,5'-dmbpy)_2] \cdot 5DMF$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>10</b>	$[Ni(btcd)(4,4'-bpy)(H_2O)_2]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>11</b>	$[Ni(azobpy)(H_2O)_4](btcd)$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>12</b>	$[Zn(ttcd)(2,2'-bpy)] \cdot DMA \cdot 4H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>13-Zn</b>	$[Zn_2(ttcd)_2(dabco)] \cdot 4.2DMA \cdot 1.6H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>13-Cu</b>	$[Cu_2(ttcd)_2(dabco)] \cdot 2.2DMA \cdot 3.5H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>13-ZnCu</b>	$[ZnCu(ttcd)_2(dabco)] \cdot 3DMA \cdot 3H_2O$	PCA, РФА, ЭДС
<b>14</b>	$[Zn_2(ttcd)_2(4,4'-bpy)] \cdot 3DMA$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>15</b>	$[Cd_3(btcd)_3(bpa)(dmf)_2]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>16</b>	$[Cd_3(btcd)_3(dabco)(dmf)_2] \cdot 3DMF \cdot H_2O$	PCA
<b>17</b>	$[Cd_2(btcd)_2]$	PCA
<b>18</b>	$[Cd_3(btcd)_3(dmf)_4] \cdot 5DMF$	PCA
<b>19</b>	$[Cd(btcd)(dmf)_2] \cdot DMF$	PCA
<b>20</b>	$[Cd_7(btcd)_7(bpa)_2(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15DMF \cdot 2H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>21</b>	$[Cd_7(btcd)_7(bpe)_2(dmf)_2] \cdot 15DMF \cdot 3H_2O$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>22</b>	$[Pb_2(btcd)_2]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>23</b>	$[Pb_3(ttcd)_3(dma)_2]$	PCA, РФА, ТГА, ЭА, ИК
<b>24</b>	$[Pb(ttcd)(dma)]$	PCA

## Координационные полимеры на основе $Mn^{2+}$

При нагревании смеси перхлората марганца(II),  $H_2btdc$  и 2,2'-bpy в ДМФА при 120 °С образуются бесцветные кристаллы соединения  $[Mn_3(btcd)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot 4DMF$  (**1**). МОКП основан на линейном трехъядерном вторичном строительном блоке (ВСБ)  $\{Mn_3(RCOO)_6\}$ , каждый из которых связан с шестью соседними точно такими же ВСБ, что приводит к образованию трехмерного МОКП (рис. 2). Соединение имеет четырехугольные каналы размером  $5 \times 4$  Å, заполненные гостевыми молекулами ДМФА. Доступный для гостей объем пустот в соединении **1** составляет 34%.

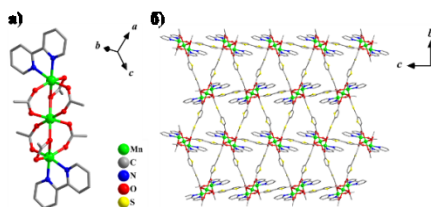


Рис. 2. Структура МОКП **1**: строение ВСБ (а) и фрагмент каркаса (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны.

При нагревании смеси перхлората марганца(II),  $H_2btcd$  и 5,5'-dmbpy в ДМФА при 130 °С образуются бесцветные пластинчатые кристаллы  $[Mn_3(btcd)_3(5,5'-dmbpy)_2] \cdot 5DMF$ . Соединение **2** содержит трехъядерные ВСБ аналогичные таковым в соединении **1** (рис. 3). Каждый ВСБ в МОКП **2** связан с четырьмя соседними с помощью двух двойных и двух одинарных мостиковых лигандов  $btcd^{2-}$ , что приводит к образованию двумерной структуры.

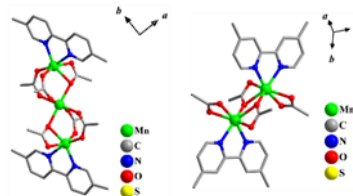


Рис. 3. Строение ВСБ в соединениях **2** (слева) и **3** (справа).

Нагреванием смеси перхлората марганца(II),  $H_2btcd$  и 4,4'-dmbpy в ДМФА при 120 °С получены бесцветные кристаллы соединения  $[Mn(btcd)(4,4'-dmbpy)]$  (**3**). Соединение **3** основано на биядерном ВСБ  $\{Mn_2(RCOO)_4\}$  (рис. 3), каждый из которых соединен мостиковыми анионами  $btcd^{2-}$  с четырьмя соседними, что приводит к образованию слоев, которые образуют кристаллическую плотно упакованную структуру.

Соединения  $[Mn_2(btcd)_2(2,2'-bpy)(dmf)] \cdot 0.5DMF$  (**4**) и  $[Mn_2(btcd)_2(5,5'-dmbpy)(dmf)] \cdot DMF$  (**5**) получены в качестве побочных продуктов в синтезах **1** и **2**, соответственно, при понижении температуры на 10 °С и соотношении реагентов  $[Mn^{2+}]:[btcd^{2-}]:[N\text{-донорный лиганд}] = 2:2:1$ .

## Координационные полимеры на основе $Co^{2+}$

При нагревании смеси нитрата кобальта(II),  $H_2btcd$  и 2,2'-bpy в ДМФА при 110 °С образуются фиолетовые кристаллы соединения  $[Co_3(btcd)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot 4DMF$  (**6**) со структурой, похожей на **1**.



При нагревании смеси перхлората кобальта(II),  $H_2btdc$  и  $pz$  в ДМФА при  $105\text{ }^\circ\text{C}$  образуются красные кристаллы соединения  $[Co_3(btdc)_3(pz)(dmf)_2]\cdot 4DMF\cdot 1.5H_2O$  (**7**). В отличие от соединения **6**, шестисвязанные фрагменты  $\{Co_3(RCOO)_6\}$  в каркасе соединения **7** соединяются между собой не только анионами  $btdc^{2-}$ , но и молекулами пиразина (рис. 4).

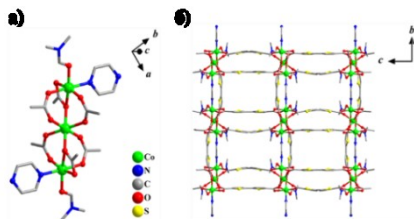


Рис. 4. Строение ВСБ в **7** (а) и проекция вдоль кристаллографической оси *a* (б).

Соединение  $[Co_3(btdc)_3(dmf)_4]\cdot 2DMF\cdot 2H_2O$  (**8**) получено в виде фиолетовых кристаллов нагреванием смеси нитрата кобальта(II) и  $H_2btdc$  в ДМФА при  $110\text{ }^\circ\text{C}$ . Структура ВСБ аналогична таковой в **6**, с той разницей, что пара сольватных молекул  $dmf$  занимает место хелатных лигандов  $2,2'$ - $bpy$ .

Красные пластинчатые кристаллы соединения  $[Co_3(btdc)_3(5,5'-dmbpy)_2]\cdot 5DMF$  (**9**) получены при нагревании перхлората кобальта(II),  $H_2btdc$  и  $5,5'$ - $dmbpy$  в DMF при  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . МОКП **9** изоструктурен соединению **2**.

### Координационные полимеры на основе $Ni^{2+}$

В результате нагревания нитрата никеля(II),  $H_2btdc$  и  $4,4'$ - $bpy$  в смеси растворителей ДМФА – вода (1:1) при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  были получены зеленые кристаллы соединения  $[Ni(btdc)(4,4'-bpy)(H_2O)_2]$  (**10**). Каждый катион никеля(II) соединен с другими катионами с помощью двух мостиковых молекул  $4,4'$ - $bpy$  и двух мостиковых анионов  $btdc^{2-}$ , образуя двумерные квадратные сетки (рис. 5), которые расположены в трех разных ориентациях, параллельных кристаллографической оси *c*, что приводит к их взаимному переплетению с образованием поликатенирующего каркаса.

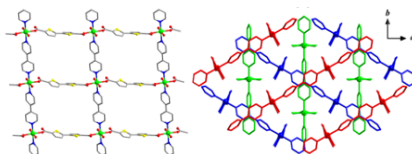


Рис. 5. Строение слоя в МОКП **10** (слева) и схема взаимного переплетения сеток (справа).

В схожих условиях с использованием  $azobpy$  вместо  $4,4'$ - $bpy$  образуются кристаллы ионного соединения  $[Ni(azobpy)(H_2O)_4](btdc)$  (**11**), в котором катионные комплексы  $[Ni(azobpy)(H_2O)_4]^{2+}$  чередуются с анионами  $btdc^{2-}$ .

### Координационные полимеры на основе $Zn^{2+}$

Бесцветные кристаллы соединения  $[Zn(ttdc)(2,2'-bpy)]\cdot DMA\cdot 4H_2O$  (**12**) получены нагреванием эквимольной смеси нитрата цинка(II),  $H_2ttdc$

и 2,2'-bpy в N,N-диметилацетамиде при 120 °С. В соединении **12** ионы Zn(II) через лиганды  $\text{ttdc}^{2-}$  соединяются в зигзагообразные цепочки  $\{\text{Zn}(\text{ttdc})(2,2'\text{-bpy})\}$ , которые «сшиваются» в трехмерную супрамолекулярную структуру за счет близких  $\pi$ - $\pi$  контактов между лигандами bpy соседних цепочек (среднее расстояние 3.55 Å).

Координационный полимер  $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(\text{dabco})] \cdot 4.2\text{DMA} \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$  (**13-Zn**) получен нагреванием нитрата цинка(II),  $\text{H}_2\text{ttdc}$  и dabco в ДМАА при 110 °С в течение 48 часов. МОКП **13-Zn** основан на биядерных ВСБ (рис. 6) типа «китайский фонарик»  $\{\text{Zn}_2(\text{RCOO})_4\}$ , которые соединены анионами  $\text{ttdc}^{2-}$  в квадратные слои, которые соединяются с помощью молекул dabco, образуя трехмерный каркас с примитивной кубической топологией и системой каналов двух типов. Каналы вдоль кристаллографической оси  $c$  имеют размер  $9 \times 9$  Å, а в поперечном направлении –  $3 \times 6$  Å (рис. 6). Доступный объем пор составляет 66%.

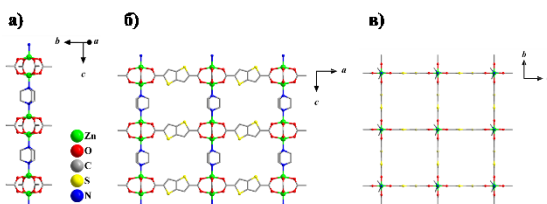


Рис. 6. Кристаллическая структура МОКП **13-Zn**: строение ВСБ (а), проекция вдоль кристаллографических осей  $b$  (б) и  $c$  (в).

Соединение  $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(4,4'\text{-bpy})] \cdot 3\text{DMA}$  (**14**) получено в схожих условиях с использованием 4,4'-bpy. Строение ВСБ и топология аналогична таковым в МОКП **13**, однако в **14** каркас является дважды взаимопрорастшим (рис. 7). Несмотря на это, в **14** реализуются микропористые зигзагообразные каналы размером  $4 \times 6$  Å, соединенные и окнами  $\sim 4$  Å. Свободный объем составляет 49%. Несмотря на то, что взаимопрорастание неизбежно уменьшает доступный объем пор, оно также повышает общую стабильность и прочность каркаса.

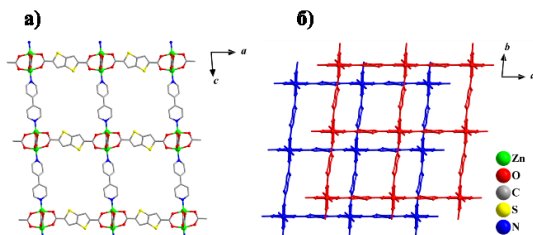


Рис. 7. Вид МОКП **14** вдоль кристаллографической оси  $b$ . (а) и взаимопрорастание каркасов (б).

### Замещение ионов в каркасе $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(\text{dabco})]$

Постсинтетическое замещение ионов металлов в МОКП можно рассматривать как альтернативный подход для получения новых соединений, особенно когда более распространенные методы прямого синтеза не позволяют получать кристаллические продукты достаточной химической и фазовой чистоты. Порошковая дифрактограмма мелкокристаллического

образца **13-Cu**, полученного при нагревании в ДМАА, однозначно указывает, что он имеет ту же структуру, что и **13-Zn** (рис. 8). Несмотря на многочисленные попытки, не удалось получить кристаллы соединения **13-Cu**, пригодные для монокристалльного РСА, сольвотермическим методом, в то время как соединение **13-Zn** легко образует достаточно крупные кристаллы в этих условиях. Для проведения замещения катионов металла навеску кристаллов **13-Zn** погрузили в раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в ДМАА. В течение месяца цвет кристаллов постепенно становился голубым, в то время как их морфология и размер оставались неизменными на протяжении всего процесса ионного обмена (рис. 9). На основании анализа содержания металлов в кристаллическом продукте, а также по данным РСА ему был приписан состав  $[\text{ZnCu}(\text{ttdc})_2(\text{dabco})]$  (**13-ZnCu**). Данные порошковой дифракции образца **13-ZnCu** аналогичны таковым для свеже синтезированных МОКП **13-Zn** и **13-Cu**, что подтверждает сохранение кристаллической структуры в процессе обмена металлов (рис. 8).

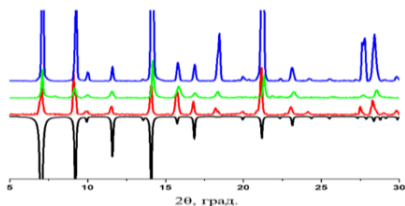


Рис. 8. Экспериментальные порошковые дифрактограммы для соединения **13-Zn** (синий), **13-Cu** (зеленый) и **13-ZnCu** (красный), в сравнении с теоретической порошковой диаграммой **13-Zn** (черный).

Замещение ионов металлов в каркасе  $[\text{Zn}_2(\text{ttdc})_2(\text{dabco})]$ , по всей видимости, обусловлено более высокой термодинамической стабильностью соединения **13-Cu** по сравнению с **13-Zn**. Известно, что комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$  характеризуются в целом более высокими константами устойчивости, по сравнению с комплексами  $\text{Zn}(\text{II})$ . Подобно классическим молекулярным комплексам, координационные полимеры на основе  $\text{Cu}(\text{II})$  также обладают более высокой гидролитической и структурной стабильностью, чем аналогичные МОКП на основе ионов  $\text{Zn}(\text{II})$ . Природа такой стабилизации может быть объяснена выигрышем в энергии стабилизации полем лиганда для иона  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) за счет эффекта Яна-Теллера, по сравнению с ионом  $\text{Zn}^{2+}$  ( $d^{10}$ ), где энергия стабилизации полем лиганда отсутствует.

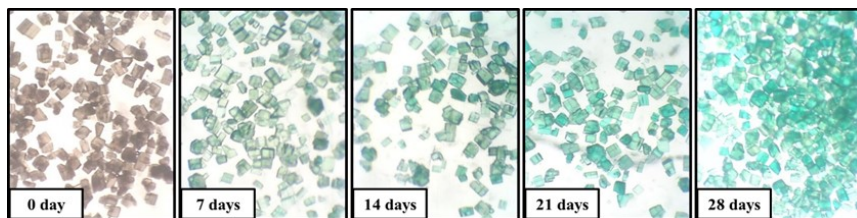


Рис. 9. Фотографии кристаллов **13-Zn**, выдержанных в растворе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  в ДМАА при  $60^\circ\text{C}$ .

## Координационные полимеры на основе $\text{Cd}^{2+}$

При нагревании смеси нитрата кадмия(II),  $\text{H}_2\text{btdc}$  и  $\text{bpa}$  в смеси ДМФА и 1,2-пропандиола при  $130^\circ\text{C}$  образуются кристаллы  $[\text{Cd}_3(\text{btdc})_3(\text{bpa})(\text{dmf})_2]$  (**15**). В основе МОКП находятся трехъядерные ВСБ  $\{\text{Cd}_3(\text{RCOO})_6\}$ , которые через мостиковые лиганды  $\text{bpa}$  и  $\text{btdc}^{2-}$  связаны в трехмерный каркас. Отметим, что синтез **15** без 1,2-пропандиола приводит к образованию аморфной фазы.

Нагревание нитрата кадмия(II),  $\text{H}_2\text{btdc}$  и  $\text{dabco}$  в ДМФА при  $110^\circ\text{C}$  приводит к образованию  $[\text{Cd}_3(\text{btdc})_3(\text{dabco})(\text{dmf})_2] \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**16**). Трехъядерный блок данного МОКП близок по строению к ВСБ в структуре соединения **7**.

Нагревание эквимольярной смеси нитрата кадмия и  $\text{H}_2\text{btdc}$  в ДМФА при  $130^\circ\text{C}$  приводит к образованию бесцветных игольчатых кристаллов  $[\text{Cd}_2(\text{btdc})_2]$  (**17**). Катион  $\text{Cd}^{2+}$  и карбоксильные группы образуют слои, параллельные кристаллографической плоскости  $bc$  (рис 10), которые соединяются мостиковыми лигандами  $\text{btdc}^{2-}$  в

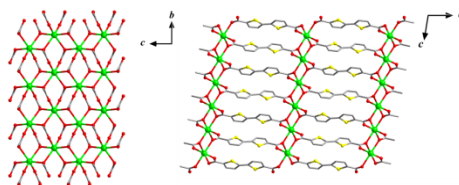


Рис. 10. Структура МОКП **17**: проекции вдоль кристаллографических осей  $a$  (слева) и  $b$  (справа).

плотно упакованный металл-органический каркас.

В результате нагревания эквимольярной смеси нитрата кадмия и  $\text{H}_2\text{btdc}$  в ДМФА при  $80^\circ\text{C}$  образуются бесцветные кристаллы соединения  $[\text{Cd}_3(\text{btdc})_3(\text{dmf})_4] \cdot 5\text{DMF}$  (**18**), в кристаллической структуре которого три иона кадмия(II) образуют трехъядерный ВСБ, соединение которых через мостики  $\text{btdc}^{2-}$  приводит к формированию координационных слоев с квадратной топологией.

При нагревании эквимольярной смеси нитрата кадмия и  $\text{H}_2\text{btdc}$  в ДМФА при  $60^\circ\text{C}$  образуются бесцветные кристаллы соединения  $[\text{Cd}(\text{btdc})(\text{dmf})_2] \cdot \text{DMF}$  (**19**). Координационное окружение иона  $\text{Cd}^{2+}$  состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп и двух атомов кислорода двух молекул ДМФА. Посредством мостиковых лигандов  $\text{btdc}^{2-}$  эти ионы  $\text{Cd}^{2+}$  соединяются в зигзагообразные полимерные цепочки  $\{\text{Cd}(\text{btdc})(\text{dmf})_2\}$ .

На примере соединений **17** – **19** можно выявить корреляцию между температурой синтеза и структурой МОКП. С повышением температуры увеличивается размерность и плотность структуры, а также уменьшается количество растворителя. Так, в соединении **19** отношение координированных молекул ДМФА к катионам  $\text{Cd}^{2+}$  составляет 2:1, в соединении **18** – 4:3, а в соединении **17** молекулы растворителя вовсе отсутствуют. Вероятная причина может быть связана с термодинамикой процесса кристаллиза-

ции МОКП, которая неизбежно приводит к уменьшению энтропии, в том числе, за счет вхождения молекул растворителя в состав каркаса. Чем выше температура, тем менее выгодно включение ДМФА в состав продукта, что хорошо видно по соотношениям ДМФА:Сd, приведенным выше. В свою очередь, отсутствие координированных молекул растворителя приводит к увеличению связанности ВСБ, повышению размерности топологии МОКП и плотности структуры. Предельным случаем такого процесса является высокоупорядоченная структура соединения **17**, в которой нет молекул растворителя, и рассчитанная плотность которой на треть больше, чем плотность соединений **18** и **19**.

Кристаллы соединений  $[Cd_7(btdc)_7(bpa)_2(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 15DMF \cdot 2H_2O$  (**20**) и  $[Cd_7(btdc)_7(bpe)_2(dmf)_2] \cdot 15DMF \cdot 3H_2O$  (**21**) были получены нагреванием смеси  $Cd(NO_3)_2$ ,  $H_2btdc$  и N-донорного мостикового лиганда (bpa или bpe, соответственно) в растворе ДМФА. В структуре обоих соединений можно выделить цепочечный семиядерный строительный блок  $\{Cd_7\}$  схожего строения (рис. 11). В соединении **20** на концах этих цепочек имеются апикальные аквалиганды, в то время, как в **21** таких лигандов нет, а недостающая позиция в координационном полиэдре атома Cd насыщается за счет координации к атому кислорода карбоксильной группы соседней цепочки. Таким образом, в структуре **21** дискретные фрагменты  $\{Cd_7\}$  сцепляются друг с другом с образованием непрерывных одномерных координационных мотивов, тянущихся вдоль кристаллографической оси *c*. Дискретные (в **20**) или непрерывные (в **21**) блоки связываются мостиковыми лигандами в двух перпендикулярных направлениях с образованием слоистой или каркасной структуры, соответственно, внутри которых формируются каналы поры квадратной формы (рис. 11, справа) размером  $7 \times 8 \text{ \AA}$ , и доступным объемом пор  $\sim 49\%$ .

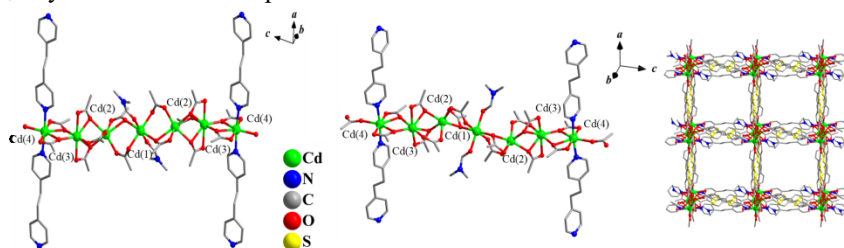


Рис. 11. Слева: дискретная цепочка  $\{Cd_7\}$  в **20**. В центре: фрагмент непрерывной цепочки в **21**. Справа: вид МОКП **20** и **21** вдоль каналов.

### Координационные полимеры на основе $Pb^{2+}$

При нагревании эквимольярной смеси нитрата свинца(II) и  $H_2btdc$  в N,N-диметилформамиде при  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  образуются бесцветные кристаллы соединения  $[Pb_2(btdc)_2]$  (**22**). Структура данного МОКП весьма схожа с таковой для соединения **17**: катионы  $Pb^{2+}$  и карбоксилатные группы обра-

зуют слои  $\{Pb(RCOO)_2\}$ , перпендикулярные направлению кристаллографической оси  $c$ . Данные слои связываются через битиофеновые фрагменты, образуя плотноупакованную каркасную ламеллярную структуру.

При нагревании эквимольной смеси нитрата свинца и  $H_2ttdc$  в  $N,N$ -диметилацетамиде при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  образуется соединение  $[Pb_3(ttcd)_3(dma)_2]$  (**23**). Катионы  $Pb^{2+}$  и карбоксилатные группы лигандов  $ttcd^{2-}$  объединяются в цепочечные мотивы  $\{Pb_3(RCOO)_6(dma)_2\}$ , которые соединяются в трехмерный каркас через мостиковые лиганды  $ttcd^{2-}$ , образуя небольшие каналные поры, занятые координированными молекулами растворителя (рис. 12). Интересно, что связывание цепочек  $\{Pb_3(RCOO)_6(dma)_2\}$  через мостиковые тиенотиофеновые фрагменты различается в разных направлениях. Вдоль диагонали элементарной ячейки (направление  $[0\ 1\ 1]$ ) мостиковые анионы  $ttcd^{2-}$  разнесены относительно друг друга на расстояние  $6.8\text{ \AA}$ , а вдоль кристаллографической оси  $b$  элементарной ячейки (направление  $[0\ 1\ 0]$ ) анионы  $ttcd^{2-}$  образуют плотные стопки за счет межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий с межплоскостным расстоянием  $3.29\text{ \AA}$ .

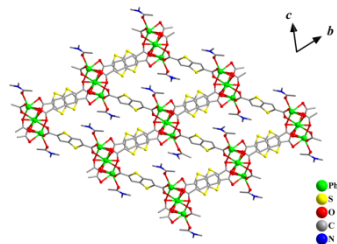


Рис. 12. Проекция МОКП **23** вдоль кристаллографической оси  $a$ .

Путем ступенчатого нагревания эквимольной смеси нитрата свинца и  $H_2ttcd$  в  $N,N$ -диметилацетамиде от  $70\text{ }^\circ\text{C}$  до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  было выделено соединение  $[Pb(ttcd)(dma)]$  (**24**) в виде бесцветных кристаллов. Согласно данным РСА катионы  $Pb^{2+}$  и карбоксилатные группы лигандов  $ttcd^{2-}$  объединяются в цепочечные мотивы  $\{Pb(RCOO)(dma)\}$ , которые соединяются друг с другом с помощью мостиковых лигандов  $ttcd^{2-}$ , образуя трехмерный каркас с одномерными порами, занятыми молекулами координированного растворителя.

### Магнитные свойства МОКП

Магнитные свойства соединений **1** – **3** изучались до температуры  $2\text{ K}$ . Как видно из рис. 13, кривые  $\chi_p(T)$  демонстрируют практически идеальное поведение соединений, имеющих трехъядерные (**1** и **2**) и двухъядерные (**3**) ВСБ с антиферромагнитным (АФМ) взаимодействием магнитных моментов внутри этих ВСБ и пренебрежимо малым взаимодействием между ними. Эффективные магнитные моменты  $\mu_{эфф}$ , рассчитанные для одного иона марганца, постепенно уменьшаются при охлаждении, стремясь к насыщению при постоянном значении  $3.25 - 3.31\ \mu_B$  в случае соединений **1** и **2**, построенных из трехъядерных ВСБ, или стремящихся к нулю в случае координационного полимера **3**, основанного на двухъядерных ВСБ. В первом случае низкотемпературные значения  $\mu_{эфф}$  отличаются от высокотемпера-

турных ( $5.65 - 5.69 \mu_B$ ) ровно в  $\sqrt{3}$  раза, что означает уменьшение магнитного отклика трехъядерного ВСБ при низких температурах в 3 раза (пропорционально  $\mu_{\text{эфф}}$ ), то есть до значения, соответствующего одиночному иону. Это вполне ожидаемо, учитывая, что АФМ взаимодействие в линейном трехъядерном фрагменте должно фиксировать относительную ориентацию магнитных моментов в основном состоянии так, чтобы результирующий момент был равен моменту одиночного иона (см. рис.13, вставка). В свою очередь, в соединении **3** за счет синглетного основного состояния в фрагментах  $\{Mn_2\}$  с АФМ обменным взаимодействием между ионами эффективный магнитный момент при низких температурах стремится к нулю.

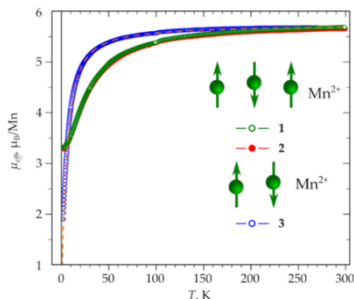


Рис. 13. Температурная зависимость обратной восприимчивости  $1/\chi_p$  и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  на один ион марганца для соединений **1** – **3**.

Для соединений **6** и **7**, содержащих катионы  $Co^{2+}$ , магнитная восприимчивость постепенно увеличивалась с понижением температуры до 1.77 К (рис. 14). При  $T = 300$  К оба МОКП имеют одинаковое значение  $\mu_{\text{эфф}} \approx 4.93 \mu_B$ , что превышает чисто спиновое значение ( $3.87 \mu_B$ ) для изолированных ионов  $Co^{2+}$  с  $S = 3/2$ , что подразумевает наличие значительного орбитального вклада. За исключением области ниже 20 К, температурная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$  для **6** и **7** постепенно снижается до  $\sim 4 \mu_B$  за счет сочетания одноионных эффектов расщепления в нулевом поле (частичное тушение орбитальных моментов) и АФМ взаимодействий ионов  $Co^{2+}$  внутри фрагментов  $\{Co_3\}$ . При понижении температуры ниже 20 К эффективный магнитный момент соединения **7** падает заметно быстрее, чем для **6**. Заметные расхождения в магнитных свойствах, вероятно, указывают на дополнительное АФМ взаимодействие в каркасе **7** при низких температурах. Это можно связать с наличием пиразина в качестве мостикового лиганда, который обеспечивает относительно короткое расстояние между фрагментами  $\{Co_3\}$  в  $7.1 \text{ \AA}$ , что приводит к появлению слабого дальнего магнитного упорядочения.

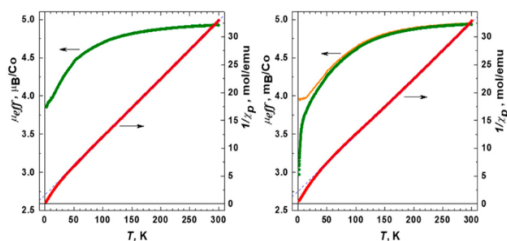


Рис. 14. Температурная зависимость  $1/\chi_p$  и  $\mu_{\text{эфф}}$  на один ион кобальта для соединений **6** (слева) и **7** (справа). Оранжевая кривая (справа) показывает значения  $\mu_{\text{эфф}}$ , полученные с учетом антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий



Магнитная восприимчивость координационного полимера **10** постепенно увеличивалась с понижением температуры до минимальной доступной температуры 1.77 К, что говорит о его парамагнитной природе. Рассчитанный  $\mu_{\text{эфф}}$  составляет  $3.08 \mu_B$  при 300 К, что близко к чисто спиновому значению ( $2.83 \mu_B$ ) для изолированного высокоспинового иона  $\text{Ni}^{2+}$  с  $S = 1$ . Избыток величины обусловлен вкладом орбитального момента в магнитный момент иона никеля(II). Механизмы обменного взаимодействия в соединении **10** не очевидны. Внутри слоя парамагнитные центры разделены длинными органическими лигандами  $\text{btdc}^{2-}$  и  $4,4'\text{-bpy}$  на расстояния 14.9 и 11.3 Å соответственно, что делает невозможным обменное взаимодействие между ионами  $\text{Ni}^{2+}$  в рамках одного слоя. Однако, поскольку координационный полимер **10** является взаимопроросшим, расстояние между ионами  $\text{Ni}^{2+}$ , относящимися к разным слоям, сокращается до 6.9 Å, что, по-видимому, открывает возможность для слабого антиферромагнитного взаимодействия в соединении.

### Адсорбционные свойства МОКП

Для изучения адсорбционных свойств потенциально пористые МОКП были активированы путем замены гостевых молекул высококипящего растворителя на низкокипящий, с последующим вакуумированием.

Соединения **1** и **6**, имеющие одинаковую структуру, обладают схожими адсорбционными характеристиками (объем пор, удельная площадь поверхности, размер пор). График изотермы адсорбции азота при 77 К для МОКП **1** представлен на рис. 15. Измеренный объем пор соединения **1** составляет  $0.288 \text{ см}^3/\text{г}$  (при  $P/P_0 = 0.95$ ) соответствует ожидаемому значению ( $0.308 \text{ мл/г}$ ), что подтверждает структурную целостность каркаса **1**, а также полноту его активации. Расчетная площадь поверхности составляет  $707 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для МОКП **1** были изучены изотермы адсорбции и десорбции для различных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) при  $T = 273$  и  $298 \text{ К}$  (рис. 16). Соединение демонстрирует высокие коэффициенты селективности для бинарной эквимольной газовой смеси  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (19.1) при 298 К и 1 бар (расчет по теории идеального адсорбированного раствора, IAST), а также для смесей  $\text{CO}_2/\text{CO}$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (17.0 и 3.6, соответственно). Для эквимольных смесей углеводородов  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CH}_4$  при 298 К были так-же получены высокие коэффициенты селективности адсорбции 24.6, 17.7 и 19.1 соответственно. По сочетанию селективности

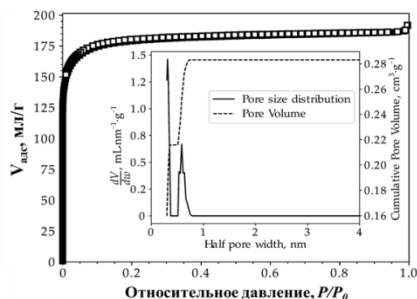


Рис. 15. Изотерма адсорбции азота соединением **1** при 77 К и распределение пор по размерам, рассчитанное по DFT (вставка).



адсорбции  $C_2H_6/CH_4$  и емкости адсорбции  $C_2H_6$  (49.5 мл/г) соединение **1** может конкурировать с лучшими опубликованными МОКП на момент выполнения работы. Более того, селективность  $C_2H_6/CH_4$  повышается (до 27.2) по мере того, как содержание этана в смеси приближается к типичному содержанию этана в природном газе (5–10%).

Также для соединения **1** была изучена адсорбция паров бензола ( $C_6H_6$ ) и циклогексана ( $C_6H_{12}$ ) при 298 К. Из изотерм адсорбции (рис. 17) видно, что в области высоких давлений паров наблюдается типичное предпочтение адсорбции бензола по сравнению с циклогексаном. При низких давлениях циклогексан адсорбируется соединением **1** лучше, чем бензол, что подтверждается соотношением соответствующих констант Генри ( $K_{C_6H_{12}}/K_{C_6H_6} = 6.33$ ). Это достаточно редкое явление, которое ранее описывалось лишь в нескольких работах. Был выполнен РСА аддукта **1**  $2C_6H_6$ , насыщенного бензолом (рис. 18), который выявил, что на формульную единицу каркаса **1** приходится две молекулы бензола, разупорядоченные по трем позициям. Детальный анализ структуры аддукта показывает многочисленные ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, которые, среди прочих причин, могут объяснять предпочтительную адсорбцию бензола по сравнению с циклогексаном при высокой степени заполнения пор.

Координационные каркасы **13-Zn** и **13-Cu** демонстрируют различную устойчивость при активации. Так, **13-Cu** сохраняет свою структуру после полного удаления гостевых молекул растворителя, в

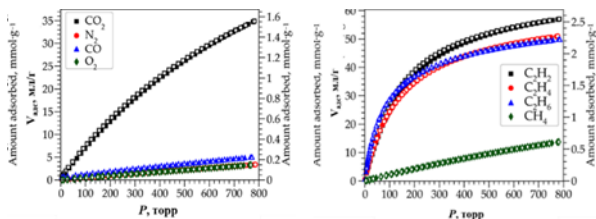


Рис. 16. Изотермы адсорбции малых газов (слева) и углеводородов (справа) для МОКП **1** при 298 К.

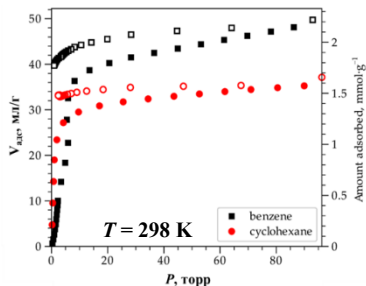


Рис. 17. Изотермы адсорбции и десорбции паров  $C_6H_6$  (черный) и  $C_6H_{12}$  (красный).

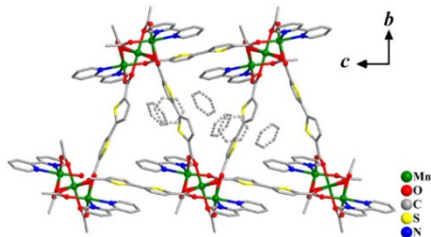


Рис. 18. Фрагмент кристаллической структуры **1**  $2C_6H_6$ . Разупорядоченные гостевые молекулы бензола показаны пунктиром.

то время как активация образца **13-Zn** приводит к его необратимой аморфизации.

Высокий объем пор **13-Cu** (0.790 см<sup>3</sup>/г) соответствует ожидаемому значению (0.856 мл/г), что подтверждает структурную целостность образца и полноту его активации. Расчетная площадь поверхности составляет 1868 м<sup>2</sup>/г (модель Ленгмюра). Для этого соединения были измерены изотермы адсорбции легких углеводородов (рис. 19).

Адсорбция CH<sub>4</sub> при  $P = 1$  бар ожидаемо низкая, что согласуется с малым размером молекулы, по сравнению с диаметром пор (9 Å), в то время как адсорбция C<sub>2</sub>-углеводородов оказалась значительно выше. Интересно, что значения поглощения при  $T = 273$  К заметно различаются: 154.8 см<sup>3</sup>/г для C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 117.1 см<sup>3</sup>/г для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и 139.8 см<sup>3</sup>/г для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, что указывает на возможное разделение соответствующих смесей с тенденцией к предпочтительной адсорбции этана, что является весьма редким явлением.

Активированный каркас **14** обладает объемом пор равным 0.37 см<sup>3</sup>/г, что совпадает с ожидаемой пористостью (0.36 см<sup>3</sup>/г). Удельная поверхность (модель БЭТ) составляет 952 м<sup>2</sup>/г. Для этого соединения были изучены изотермы адсорбции различных газов при  $T = 273$  и 298 К, что позволило рассчитать значения изостерических теплот адсорбции ( $Q_{st}$ ) и коэффициентов селективности. Наиболее интересные результаты для смесей C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> (селективность 14.8) и CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (селективность 27.2) конкурируют с лучшими литературными значениями для МОКП. При этом каркас **14** обладает низким значением теплоты адсорбции  $Q_{st}(\text{CO}_2) = 31.4$  кДж/моль, что согласуется с отсутствием сильных адсорбционных центров в этой структуре и предполагает низкие энергозатраты на регенерацию сорбента в циклическом адсорбционном разделении смесей CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Чтобы исследовать природу взаимодействия «хозяин-гость», были проведены квантовохимические исследования (DFT) адсорбции молекул CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, адсорбированных внутри пор каркаса [Zn<sub>2</sub>(ttdc)<sub>2</sub>(4,4'-bpy)]. Наиболее предпочтительные центры адсорбции CO<sub>2</sub> расположены вблизи полярных карбоксилатных групп, однако тиенотиофеновые фрагменты обеспечивают несколько менее эффективные, но более многочисленные вторичные сайты адсорбции. В случае молекул C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> основным центром связывания выступают тиенотиофеновые фрагменты. Введение серосодержащих лигандов в МОКП позволяет формировать множественные C—O···S (в случае CO<sub>2</sub>) или C—H···S (в случае C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) стабилизирующие контакты, которые приводят к увеличению адсорбционной ёмкости и селективности, наблюдаемой экспериментально.

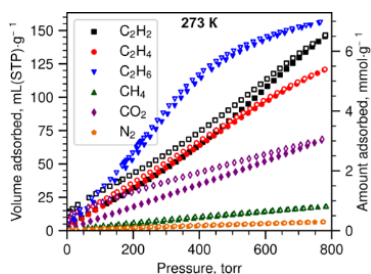


Рис. 19. Изотермы адсорбции различных газов на **13-Cu**.

## Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства исследованы для координационных полимеров на основе ионов тяжелых металлов  $\text{Cd}^{2+}$  ( $d^{10}$ )  $\text{Pb}^{2+}$  ( $d^{10}s^2$ ), обладающих заполненными электронными оболочками. В таких соединениях люминесцентные свойства должны быть обусловлены только внутрилигандными  $\pi^* \rightarrow \pi$  переходами. Спектры твердофазной фотолюминесценции **22** и **23** были записаны и соотнесены с таковыми для исходных дикарбоновых кислот  $\text{H}_2\text{btcdc}$ ,  $\text{H}_2\text{ttcdc}$ , а также их натриевых солей (рис. 20). Спектр возбуждения соединения **22** содержит широкий пик с максимумом при 365 нм. В спектре эмиссии ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм) наблюдается низкоинтенсивный пик при  $\lambda = 440$  нм. Гипсохромный (синий) сдвиг и понижение интенсивности люминесценции могут быть вызваны наличием дальних взаимодействий между  $\pi$ -системами тиофеновых групп в высокоупорядоченной ламеллярной структуре **22**. В спектре возбуждения соединения **23** имеется пик  $\lambda \approx 450$  нм. В спектре эмиссии ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) имеются два хорошо различимых пика, при  $\lambda_1 \approx 560$  нм и  $\lambda_2 \approx 680$  нм, которые характеризуют принципиально разную природу мостиковых лигандов  $\text{ttcdc}^{2-}$  в данном МОКП. Первый сигнал в зеленой области хорошо соответствует положению такового для иона  $\text{ttcdc}^{2-}$  в соли  $\text{Na}_2\text{ttcdc}$  и, вероятно, относится к люминесценции мостиковых лигандов, связывающих цепочечные мотивы  $\{\text{Pb}_3(\text{RCOO})_6(\text{dma})_2\}$  в направлении  $[0\ 1\ 1]$ . Пик в красной области, по всей видимости, соответствует люминесценции мостиковых фрагментов  $\text{ttcdc}^{2-}$ , которые связывают цепочки  $\{\text{Pb}_3(\text{RCOO})_6(\text{dma})_2\}$  вдоль кристаллографической оси  $b$ . Именно в этом направлении фрагменты  $\text{ttcdc}^{2-}$  образуют плотную параллельную упаковку за счет непрерывного  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействия вдоль кристаллографической оси  $a$ . Такое широкое перекрытие электронных орбиталей влияет на электронную структуру ароматической системы тиенотиофенового фрагмента, что приводит к существенному изменению энергии  $\pi^* \rightarrow \pi$  перехода для этого типа лигандов и появлению новой полосы люминесценции при 680 нм.

Для координационных полимеров **20** и **21**, обладающих открытой пористой структурой, было проведено исследование влияния различных гостевых молекул на люминесцентные свойства. В качестве субстратов были выбраны простые ароматические молекулы с электронобогатой (тиофен), электрононейтральной (бензол) и электронодефицитной (пиридин)  $\pi$ -

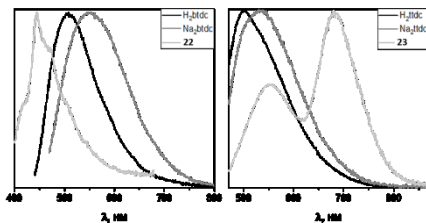


Рис. 20. Слева: спектры эмиссии  $\text{H}_2\text{btcdc}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 420$  нм),  $\text{Na}_2\text{btcdc}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) и **22** ( $\lambda_{\text{возб}} = 365$  нм). Справа: спектры эмиссии для  $\text{H}_2\text{ttcdc}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм),  $\text{Na}_2\text{ttcdc}$  ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм) и **23** ( $\lambda_{\text{возб}} = 450$  нм).

системами, которые способны влиять на электронную структуру мостиковых лигандов  $\text{btdc}^{2-}$  и приводить к изменениям характеристик люминесценции МОКП. В спектре фотолюминесценции соединения **20** ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) наблюдается пик с максимумом  $\lambda = 430$  нм, соответствующий аниону  $\text{btdc}^{2-}$ . Для соединения **21** ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) наблюдается два максимума:  $\lambda = 430$  нм, также соответствующий аниону  $\text{btdc}^{2-}$ , и  $\lambda = 410$  нм, по видимости, соответствующий лиганду бре, обладающему сопряженной ароматической системой (рис. 21).

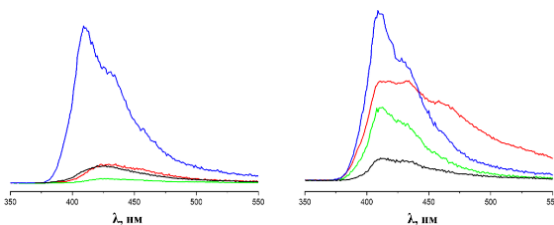


Рис. 21. Спектры фотоэмиссии МОКП и соединений включенных на их основе (**20** – слева, **21** – справа). Черный: образец МОКП, зеленый: с тиофеном, красный: с бензолом, синий: с пиридином.

В спектрах эмиссии ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) образцов **20-Т** и **20-В**, полученных выдерживанием кристаллов **20** в тиофене и бензоле, соответственно, наблюдается сохранение полосы при  $\lambda_{\text{возб}} = 430$  нм, причем для образца **20-В** интенсивность сигнала практически совпадает с таковой для исходного каркаса, а для **20-Т** – падает в  $\sim 4$  раза. В спектре **20-Р** ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм), содержащем пиридин, наблюдается резкое (в  $\sim 10$  раз!) увеличение интенсивности сигналов и появление новой полосы  $\lambda = 410$  нм и плеча  $\lambda = 430$  нм (рис. 21). Коротковолновая полоса предположительно связана с изменениями в составе и структуре соединения **20** в присутствии пиридина. Повышение интенсивности люминесценции сопровождается увеличением квантового выхода **20-Р** ( $\phi = 9.5\%$ ) почти в 5 раз в сравнении с исходным МОКП **20** ( $\phi = 2.0\%$ ). Спектры эмиссии аддуктов соединения **21**, выдержанных в тиофене (**21-Т**), бензоле (**21-В**) и пиридине (**21-Р**), ( $\lambda_{\text{возб}} = 380$  нм) схожи с таковым для исходного МОКП. Для аддуктов также наблюдается полоса с максимумом на 410 нм и пик/плечо на 430 нм. При этом интенсивность фотолюминесценции увеличивается в ряду  $\mathbf{21} < \mathbf{21-Т} < \mathbf{21-В} \leq \mathbf{21-Р}$  примерно в 7.5 раз.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получены и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновой и 2,2'-бифтиофен-5,5'-дикарбоновой кислот. Кристаллические структуры 26 соединений установлены методом монокристалльного РСА. Исследован широкий спектр функциональных свойств: магнитные свойства координационных полимеров на основе магнитно-активных ионов, адсорбционные свойства для

перманентно пористых соединений и фотолюминесцентные свойства МОКП на основе  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ .

2. Синтезированные координационные полимеры демонстрируют многообразие структур. Вторичными строительными блоками в большей части полученных МОКП являются распространенные в химии координационных полимеров биядерные  $\{M_2(RCOO)_4\}$  и трехъядерные  $\{M_3(RCOO)_6\}$  карбоксилатные комплексы. Введение вспомогательных N-донорных лигандов оказывает влияние на состав ВСБ, строение и размерность координационных полимеров.

3. Магнитная восприимчивость исследуемых МОКП на основе ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  возрастает с понижением температуры. Для соединений со строительными блоками  $\{Mn_2(btdc)_2\}$ ,  $\{Mn_3(btdc)_3\}$  и  $\{Co_3(btdc)_3\}$  в области низких температур обнаружены антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами металлов внутри строительных блоков. Использование короткого мостикового лиганда (пиразина) в  $[Co_3(btdc)_3(pz)(dmf)_2]$  приводит к появлению антиферромагнитных взаимодействий между строительными блоками.

4. Исследования адсорбционных свойств МОКП  $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]$  выявили высокую селективность адсорбции для бинарных газовых смесей  $CO_2/N_2$ ,  $CO_2/CO$  и  $C_2H_6/CH_4$ . Для области низких давлений обнаружена предпочтительная адсорбция паров циклогексана по сравнению с бензолом. Данные рентгеноструктурного анализа позволили визуализировать положение адсорбированных молекул бензола и выявить природу взаимодействий с металл-органическим каркасом.

5. Металл-органический каркас  $[Cu_2(ttdc)_2(dabco)]$  обладает значительным объемом пор (0.79 мл/г), площадью поверхности (1870 м<sup>2</sup>/г) и демонстрирует высокую адсорбционную емкость по отношению к  $C_2$ -углеводородам. Замещение катионов  $Zn^{2+}$  в соединении  $[Zn_2(ttdc)_2(dabco)]$  на ионы  $Cu^{2+}$  проходит в режиме «кристалл-кристалл» и приводит к изоструктурному смешанно-металлическому МОКП  $[ZnCu(ttdc)_2(dabco)]$ .

6. Дважды взаимопроросший каркас  $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]$  демонстрирует селективную адсорбцию этана по отношению к метану и углекислого газа по отношению к азоту, приближаясь к лучшим известным значениям факторов селективности. Квантово-химические расчеты подтвердили ключевую роль тиенотиофенового фрагмента в адсорбции  $C_2H_6$  и  $CO_2$  за счет межмолекулярных контактов  $C-H \cdots S$  и  $C-O \cdots S$ , соответственно.

7. Показано, что фотолюминесцентные свойства координационных полимеров на основе  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  обусловлены внутрiligандными  $\pi^*-\pi$  переходами. Для каркасов на основе фрагментов  $\{Cd_7\}$  продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на пиридин (усиление интенсивности фотолюминесценции) с увеличением квантового выхода.

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

1. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Самсонов В.А., Рядун А.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Структура и люминесцентные свойства координационных полимеров, содержащих свинец(II) и тиофеновые лиганды // Журнал структурной химии. 2020. Т. 61. № 11. С. 1895-1905.
2. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Лавров А.Н., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Координационные полимеры Ni(II) с тиофеновыми лигандами: синтез, строение и магнитные свойства // Координационная химия. 2021. Т. 47. № 10. С. 598-603.
3. Dubsikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Lavrov A.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. 3D Metal–Organic Frameworks Based on Co(II) and Bithiophendicarboxylate: Synthesis, Crystal Structures, Gas Adsorption, and Magnetic Properties // *Molecules*. 2021. V. 26. № 5. 1269.
4. Dubsikh V.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Enhanced Adsorption Selectivity of Carbon Dioxide and Ethane on Porous Metal–Organic Framework Functionalized by a Sulfur-Rich Heterocycle // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 23. 4281.
5. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Синтез и строение координационных полимеров на основе мостикового лиганда с тиентеофеновым остовом // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 2. С. 163-170.
6. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Дороватовский П.В., Лазаренко В.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Разнообразие координационных полимеров на основе кадмия(II) и битиофендикарбоновой кислоты // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63. № 11. 101883.
7. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Синтез и строение двумерного координационного полимера на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 11. С. 2649-2654.
8. Dubsikh V.A., Kolosov A.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Lavrov A.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. A Series of Metal–Organic Frameworks with 2,2'-Bipyridyl Derivatives: Synthesis vs. Structure Relationships, Adsorption, and Magnetic Studies // *Molecules*. 2023. V. 28. № 5. 2139.
9. Dubsikh V.A., Lysova A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Metal-organic frameworks with a sulfur-rich heterocycle: synthesis, gas adsorption properties, and metal exchange // *Dalton Transactions*. 2024. V. 53. № 40. P. 16654-16660.
10. Дубских В.А., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н. Кадмий(II)-органические координационные полимеры с полядным блоком: контроль размерности и люминесцентный отклик на пиридин // Координационная химия. 2024. Т. 50. № 9. С. 566-576.
11. Дубских В.А. «Металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатных мостиковых лигандов с тиофеновыми гетероцик-

лами» // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 10 – 27 ноября 2020 г. – Москва, 2020. С. 638.

12. Дубских В.А. «Синтез, строение и функциональные свойства металл-органических координационных полимеров» // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». 12 – 23 апреля 2021 г. – Москва, 2021. С. 456.

13. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Синтез и изучение сорбционных и магнитных свойств металл-органических координационных полимеров на основе переходных металлов» // «V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений». 03 – 08 октября 2021 г. – Туапсе, Ольгинка, 2021. С. 170.

14. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Синтез, структура и функциональные свойства координационных полимеров на основе тиофенсодержащих мостиковых лигандов» // «XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии». 5 – 8 апреля 2022 г. – Москва, 2022. С. 30.

15. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Металл-органический каркас на основе тиофенсодержащего лиганда: синтез, структура и сорбционные свойства» // «VI Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022». 27 – 30 сентября 2022 г. – Новосибирск, 2022. С. 56.

16. Дубских В.А., Лысова А.А., Дыбцев Д.Н. «Серия металл-органических координационных полимеров с повышенными сорбционными характеристиками» // «XXXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии». 7 – 12 октября 2024 г. – Сочи, пгт Сириус, 2024. С. 112.

### **Благодарности**

Автор благодарит коллектив лаборатории металл-органических координационных полимеров и всех соавторов за помощь в повседневной работе и обсуждении результатов. Отдельно автор выражает благодарность к.х.н. Лысовой Анне Александровне за ежедневные наставления и советы и научному руководителю д.х.н. Дыбцеву Данилу Николаевичу за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов. В заключение, выражается искренняя признательность к.х.н. Е.А. Строгановой (ОГУ, Оренбург), учителю химии И.А. Чардымской и учителю истории В.В. Кирилук за их ключевую роль на ранних этапах становления автора как исследователя.

ДУБСКИХ Вадим Андреевич

**КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 17.04.2025.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”  
Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 57

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090