ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

На правах рукописи

ДУБСКИХ Вадим Андреевич

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор РАН

Дыбцев Данил Николаевич

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	3
введение	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Описание строения наиболее распространенных полиядерных карбоксилатных комплексов химии МОКП	
1.2 МОКП на основе тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и ее производных	13
1.3 МОКП на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты и ее производных	26
1.4 Заключение к литературному обзору	37
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	51
3.1 Синтез и строение металл-органических координационных полимеров	51
3.1.1 Металл-органические координационные полимеры на основе Mn ²⁺	52
3.1.2 Металл-органические координационные полимеры на основе Co ²⁺	58
3.1.3. Металл-органические координационные полимеры на основе Ni^{2+}	61
3.1.4 Металл-органические координационные полимеры на основе Zn ²⁺	63
$3.1.5~{ m Meta}$ лл-органический координационный полимер на основе ${ m Cu}^{2+}$	68
3.1.6 Металл-органические координационные полимеры на основе Cd ²⁺	70
3.1.7 Металл-органические координационные полимеры на основе Pb ²⁺	79
3.2 Функциональные свойства полученных соединений	83
3.2.1 Магнитные свойства	83
3.2.2 Адсорбционные свойства	90
3.2.3 Люминесцентные свойства	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	118
БЛАГОДАРНОСТИ	128

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

БЭТ, ВЕТ – модель адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера

ВСБ – вторичный строительный блок

ДМФА, DMF, dmf – N,N-диметилформамид

ДМАА, DMA, dma – N,N-диметилацетамид

ДМСО – диметилсульфоксид

ДЭФА, DEF, def – N,N-диэтилформамид

ИК – инфракрасная спектроскопия

МОКП – металл-органический кооринационный полимер

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ЭА – элементный химический анализ

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

azobpy – 4,4′-азобипиридил

bpa -1,2-*бис*(4-пиридил)этан

bpe -1,2-*бис*(4-пиридил)этилен

bpp -1,2-*бис*(4-пиридил)пропан

2,2'-bpy – 2,2'-бипиридил

4,4'-bpy – 4,4'-бипиридил

dabco – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

5,5'-dmbpy – 5,5'-диметил-2,2'-бипиридил

4,4'-dmbpy – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридил

H2btdc – 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновая кислота

H2ttdc – тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновая кислота

IAST – Ideal Adsorbed Solution Theory, теория идеального адсорбированного раствора

STP – стандартные температура (273 K) и давление (1 бар)

pz – пиразин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс соединений, состоящий из ионов или полиядерных кластеров металлов и мостиковых органических лигандов – линкеров, собранных в непрерывные мотивы внутри кристаллической структуры [1-5]. Уникальная химия каждого отдельно взятого металла/кластера с одной стороны и богатство органических лигандов с другой обуславливает широкое разнообразие не только возможных структурных типов координационных полимеров, но и функциональных свойств соответствующих соединений и материалов. На протяжении последних двух с половиной десятилетий химия МОКП интенсивно расширяет свои границы, как в части увеличения количества новых соединений и более глубокого исследования их свойств, так и в демонстрации новых потенциальных применений. Пористые координационные полимеры и композиты на их основе являются наиболее перспективными материалами для хранения газов и разделения сложных смесей [6-10]. Каталитические свойства, люминесцентные свойства, молекулярная сенсорика, ион-проводящие, магнитные свойства МОКП неизменно находятся в центре внимания научного сообщества, что подтверждается растущим из года в год количеством публикаций и обзоров [11-15]. Находясь на стыке неорганической, органической, координационной, физической химии и материаловедения, химия МОКП являются одной из самых динамических областей современной науки и будет продолжать оставаться актуальной еще многие годы.

Несмотря на очевидные успехи и достижения, наблюдается некоторое замедление прогресса в разработке пористых МОКП с высокими значениями адсорбционной емкости и/или адсорбционной селективности по отношению к смесям близких по характеристикам веществ, в то время как требования к адсорбентам, выдвигаемые промышленностью, продолжают неуклонно расти. Поскольку свойства любого материала неразрывно связаны с его химических составом и кристаллической структурой, очевидно, что прогресс в улучшении характеристик МОКП должен быть связан с включением в эту химию новых неорганических блоков и/или органических лигандов, которые обладают интересным структурообразующим потенциалом и перспективной функциональностью. В настоящее время подавляющее большинство пористых МОКП построены на основе ароматических мостиковых лигандов (например, терефталевая кислота, бипиридил), что объясняется их структурной жесткостью и синтетической доступностью. Аналоги производных бензола, имеющие в своей структуре тиофеновые гетероциклические фрагменты, существенно

меньше задействованы в химии МОКП. Например, в Кембриджском банке данных имеется 1400 МОКП, содержащих терефталатный мостик, а для его ближайшего гетероциклического аналога – иона 2,5-тиофендикарбоновой кислоты – 260 примеров, что не мало, но гораздо меньше, чем терефталатных МОКП [CSD 2024.3, декабрь 2024]. Вместе с тем, использование лигандов на основе тиофеновых гетероциклических фрагментов является весьма перспективным способом расширить структурное разнообразие и обогатить функциональные характеристики МОКП. Известно, что тиофеновый гетероцикл более насыщен электронами по сравнению с бензольным кольцом, что должно отражаться в люминесцентных, электронных и магнитных свойствах соответствующих МОКП. Кроме того, относительно крупный атом серы может выступать дополнительным адсорбционным центром за счет своей «мягкой» (по Пирсону) химической природы и способности образовывать индукционные диполь-дипольные взаимодействия. Следует отметить, что до начала настоящей работы имелось лишь несколько примеров [16, 17], демонстрирующих, что включение в структуру МОКП тиофенсодержащих лигандов приводит к улучшению адсорбционных и люминесцентных свойств.

Степень разработанности темы

Как отмечалось выше, переход к мостиковым лигандам, содержащим несколько тиофеновых фрагментов, является перспективным шагом на пути совершенствования функциональных свойств МОКП, однако, данное направление изучено недостаточно. Так, на момент начала настоящей работы в Кембриджском банке данных имелось лишь 20 примеров МОКП с тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоксилатом (ttdc²-) и 17 примеров МОКП на основе мостикового иона 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H2btdc). В то же время, с их близкими структурными аналогами, 2,6-нафталиндикарбоксилатом и бифенил-4,4'-дикарбоксилатом, было известно более пятисот и шестисот структур, соответственно. Получение новых МОКП на основе Н2ttdc и H2btdc 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 характеризация набором физико-химических методов;
- исследование функциональных свойств полученных МОКП, в том числе сорбционных, магнитных и люминесцентных.

Научная новизна

Синтезированы и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов. Кристаллическое строение всех соединений установлена методом монокристальной 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

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 показывает 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 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 (C, H, N, S) анализ, термогравиметрический анализ (TГА), а также исследования методами энергодисперсионной, рентгеновской и ИК-спектроскопии. Для проводилась изучения оптических свойств запись спектров люминесценции кристаллических образцов. Для характеризации кооперативных магнитных эффектов использовались данные, полученные современными методами измерения магнитной восприимчивости и магнитного момента. Текстурные 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 ¹Н 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 Ni^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} ;
- методики активации и результаты сорбционных измерений газов и паров для координационных полимеров на основе Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} ;
- результаты изучения возможности постсинтетического обмена катионов металлов для МОКП на основе Zn^{2+} ;
 - результаты по данным люминесцентных свойств МОКП на основе Pb^{2+} и 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. Самсоненко. 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.

Степень достоверности результатов исследований

Применение современных аналитических и физико-химических методов, обеспечивающих достаточную чувствительность, точность и надежность в части характеризации 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.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались автором работ на 6 конференциях: XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020), XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2021), XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Туапсе, Ольгинка, 2021), XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022), VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 2022) и XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сириус, 2024).

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

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 рисунков 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).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), а также в рамках РНФ 18-13-00203 (руководитель Д.Н. Дыбцев) и РФФИ 20-43-540010 совместно с Правительством Новосибирской области (руководитель А.А. Лысова). Исследование было поддержано премией имени Академика А.В. Николаева (ИНХ СО РАН).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Металл-органические координационные полимеры уверенно занимают место одного из самых перспективных классов соединений с широкими функциональными возможностями, которые можно тонко настраивать под те или иные задачи, варьируя неорганические ионы и/или органические политопные лиганды. Получающиеся таким обладают рекордными адсорбционными материалы характеристиками, уникальными люминесцентными, магнитными каталитическими, и многими другими свойствами [18-21]. Использование мостиковых лигандов, содержащих тиофеновый фрагмент, позволяет повысить адсорбционную емкость пористых МОКП, улучшить селективность адсорбции по отношению к полярным молекулам, а также модифицировать люминесцентные свойства за счет богатого электронами ароматического гетероцикла. 2,5тиофендикарбоновая кислота (H2tdc), являясь прототипичным и самым доступным лигандом такого типа, чаще других тиофен-содержащих карбоксилатных мостиков используется в химии МОКП. Угол между карбоксильными группами в H2tdc составляет 148°, что является промежуточным значением между терефталатом (180°) и изофталатом (120°). Это позволяет рассчитывать, что МОКП на основе H_2 tdc могут образовывать как известные аналоги терефталатов/изофталатов, так и новые структурные типы. Например, в работе [22] синтезирована серия координационных полимеров: $[Zr_6O_6(OH)_2(tdc)_4(Ac)_2]$ (DUT-68), (DUT-67), $[Zr_6O_6(OH)_2(tdc)_{4.5}(Ac)]$ $[Zr_6O_4(OH)_4(tdc)_5(Ac)_2]$ (DUT-69), основанных на шестиядерном вторичном строительном блоке $\{Zr_6O_4(OH)_4\}$, на котором также основан металл-органический каркас UiO-66 ([$Zr_6O_4(OH)_4(bdc)_6$]) и все семейство каркасов UiO. Координационные полимеры семейства UMCM построены распространенном фрагменте {Zn₄O} с использованием двух типов лигандов: тритопного и дитопного [23]. Таким образом, были получены UMCM-1 [Zn₄O(btb)_{1.2}(bdc)] и UMCM-3 (btb^{3-}) $[Zn_4O(btb)_{1,2}(tdc)_{1,2}]$ 1,3,5-трис-(4-карбоксифенил)-бензол демонстрирующие площади поверхности свыше 4000 м²/г. В качестве мостикового лиганда tdc^{2-} был использован в синтезе металл-органического каркаса [In(tdc)(OH)](YCM-21) – аналога координационных полимеров семейства MIL-53. Также был синтезирован аналог координационного полимера [Zn₂(bdc)₂(dabco)] (dabco – 1,4диазабицикло[2.2.2]октан) использованием серо-содержащего лиганда [Zn₂(tdc)₂(dabco)], основанного на вторичном строительном блоке типа «китайский фонарик» $\{Zn_2(RCOO)_4\}$ [17]. Изогнутая форма tdc^{2-} несколько искажает карбоксилатные слои {Zn₂(tdc)₂}, однако связанность и топология этих металл-органических каркасов являются идентичными. Интересно, что размер каналов и объем пор в [$Zn_2(tdc)_2(dabco)$] и [$Zn_2(bdc)_2(dabco)$] практически одинаковы, однако введение тиофеновых групп существенно (до 50%!) увеличивает адсорбционные характеристики по отношению к углекислому газу CO_2 . С помощью современных экспериментальных и теоретических методов было убедительно доказано, что именно гетероатом служит дополнительным центром межмолекулярных взаимодействий между каркасом и CO_2 за счет индукционных диполь-дипольных контактов.

Настоящий обзор посвящен металл-органическим координационным полимерам на основе мостиковых лигандов, содержащих два тиофеновых фрагмента, в т.ч. различным аспектам их синтеза и исследованию функциональных свойств. Литературный обзор разделен на три подраздела:

- описание строения наиболее часто встречающихся вторичных строительных блоков;
 - МОКП на основе тиенотиофен-2,5-дикарбоновых кислот и их производных;
 - МОКП на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты и ее производных.

1.1 Описание строения наиболее распространенных полиядерных карбоксилатных комплексов в химии МОКП

Почти все карбоксилатные металл-органические координационные полимеры основаны на вторичных строительных блоках (ВСБ), отличающихся числом катионов металлов (нуклеарностью), геометрией и связностью. Наиболее распространенные ВСБ, лежащие в основе МОКП, о которых пойдет речь в настоящем обзоре, представлены на рисунке 1.

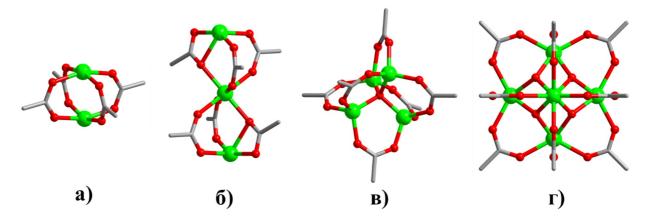


Рисунок 1 — Распространенные в химии МКОП карбоксилатные вторичные строительные блоки.

Биядерные фрагменты {М₂(RCOO)₄} (рисунок 1a) распространены для металлов второй половины первого переходного ряда (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). Атомы металла находятся в квадратно-пирамидальном координационном окружении. В основе пирамиды находятся четыре атома кислорода, принадлежащих четырем карбоксилатным группам. Аксиальное положение у атома металла может быть занято монодентатными или бидентатными лигандами. Каждый такой фрагмент связывается с четырьмя соседними ВСБ с помощью дикарбоксилатных лигандов, приводя к образованию сетчатой двумерной структуры. Бидентатные лиганды в аксиальных положениях позволяют сшивать двумерные сетки, что приводит к образованию трехмерной пористой структуры с примитивной кубической топологией.

Линейный трехъядерный вторичный строительный блок {М₃(RCOO)₆} (рисунок 1б) распространен для различных двухзарядных ионов металлов. Центральный атом металла в таком ВСБ находится в октаэдрическом координационном окружении, состоящем из шести атомов кислорода, принадлежащих шести карбоксилатным группам. Координационные места у крайних атомов металла заняты молекулами растворителя или другими нейтральными лигандами. Данный ВСБ выступает в качестве шестисвязного узла, что может приводить к образованию двух- или трехмерных структур с различной топологией.

Четырехъядерный вторичный строительный блок $\{M_4O(RCOO)_6\}$ (рисунок 1в) известен для ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Be^{2+} . Центральный μ_4 - O^{2-} анион находится в центре ВСБ и соединяется с четырьмя катионами металла, каждый из которых находится в тетраэдрическом координационном окружении. Каждый фрагмент выступает в роли шестисвязного узла с октаэдрической геометрией, что, как правило, проводит к образованию трехмерных координационных полимеров с примитивной кубической топологией.

Шестиядерный вторичный строительный блок $\{M_6O_4(OH)_4(RCOO)_{12}\}$ (рисунок 1r) известен для высокозарядных ионов с большим радиусом — Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+} . Катионы металла располагаются в вершинах октаэдра, на гранях которого располагаются мостиковые μ_3 - O^{2-} и μ_3 - OH^- группы. Координационное число M^{4+} дополняется до восьми атомами кислорода мостиковых карбоксилатных групп. Каждый ВСБ выступает в качестве дведанцатисвязного узла, что приводит к образованию пористой структуры с топологией гранецентрированной (плотнейшей) кубической упаковки, в которой чередуются октаэдрические и тетраэдрические полости.

1.2 МОКП на основе тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и ее производных

Структуры и обозначения тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты и ее производных, используемых для синтеза МОКП, представлены на рисунке 2.

$$H_2L1$$
 H_2L2
 H_2L3
 H_2L4

Рисунок 2 — Структурные формулы тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновой (H_2 ttdc, H_2 L1), 3,4-диметилтиено[2,3-b]тиофен-2,5-дикарбоновой (H_2 dmttdc, H_2 L2), 3-метил-4-фенилтиено[2,3-b] тиофен-2,5-дикарбоновой (H_2 mpttdc, H_2 L3) и 3,4-дифенилтиено[2,3-b]тиофен-2,5-дикарбоновой (H_2 dpttdc, H_2 L4) кислот.

Будучи 2,5-симметрично замещенным производным тиено[3,2-b]тиофена, лиганд H_2L1 имеет линейную геометрию и выступает близким аналогом терефталевой или 2,6-нафталиндикарбоновой кислот, которые являются наиболее распространенными мостиковыми лигандами при синтезе МОКП. При этом, насыщенность π -электронами, а также поляризуемость тиенотиофенового фрагмента, по сравнению с углеродной ароматической системой, могут играть важную роль в улучшении люминесцентных и сорбционных свойств полученных координационных полимеров.

В 2006 году Rowsell и Yaghi использовали H_2L1 для синтеза МОКП [$Zn_4O(L1)_3$] (**КП1**, также известного как IRMOF-20), изоретикулярного каркасу IRMOF-1 (МОF-5) [24]. Соединение **КП1** получено нагреванием смеси нитрата цинка и H_2L1 в ДМФА при 100 °C в течение 18 часов. На рисунке 3а показано, что данный каркас имеет два типа полостей диаметром 17.3 и 14.0 Å. **КП1** обладает самой большой площадью поверхности ($S_{BET} = 3409 \text{ м}^2/\Gamma$) из всей серии каркасов типа IRMOF [25]. Кривые адсорбции водорода,

измеренные при -196 °C, показали, что все соединения данной серии имеют изотерму I типа. На момент публикации соединение на основе лиганда H_2L1 демонстрировало максимальное среди других каркасов молярное поглощение водорода: до 6.4 молекул H_2 на формульную единицу $\{Zn_4O\}$ (рисунок 3b). Поляризуемость тиено[3,2-b]тиофенового фрагмента в структуре усиливает взаимодействие H_2 с каркасом, что обусловливает наибольшую емкость в молярном соотношении.

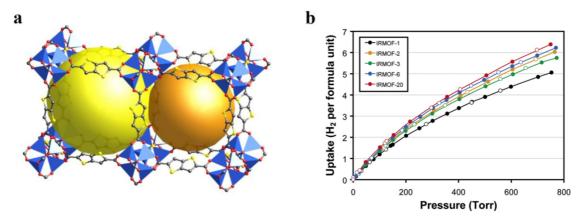


Рисунок 3 – Две полости, обозначенные большими желтым и оранжевым сферами в IRMOF-20 (a); кривые адсорбции водорода, полученные при 77 К в пересчете на {Zn₄O} (b) [25].

С тех пор как MOF-177 со сверхвысокой площадью поверхности (площадь поверхности $S_{\text{BET}} = 3780 \text{ м}^2/\Gamma$) был опубликован Yaghi в 2004 году [26], получение материалов с высокой площадью поверхности привлекло большое внимание разных научных групп. Каркас MOF-177 основан на BCБ типа $\{Zn_4O(RCOO)_6\}$, которые соединены через 1,3,5-бензолтрибензоатные мостики. Используя ретикулярный принцип дизайна, авторы работы [27] предположили, что одновременное использование линейных H₂L1 и треугольных H₃btb мостиков является хорошей синтетической стратегией для получения МОКП с высокой площадью поверхности. Таким образом, нагреванием при температуре 85 °C в N,N-диэтилформамиде в течение 3 дней был получен стабильный МОКП [$Zn_4O(L1)(btb)_{4/3}$] (**КП2**), обладающий сверхвысокой площадью поверхности, равной 5200 м²/г, что значительно выше, чем у МОГ-177 [27]. В трехмерной каркасной структуре имеется два типа полостей: микропористые (I и III) и мезопористые (II) (рисунок 4a). Мезопористая полость имеет внутренний размер приблизительно $26 \times 32 \text{ Å}^2$ (с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов). Как и ожидалось, МОКП КП2 демонстрирует очень высокую адсорбционную емкость по отношению к $N_2-1500\ \text{cm}^3/\Gamma$ (рисунок 4b). На рисунке 4с показано, что емкость водорода составляет до 68.8 мг/г (6.9 массовых %), но при этом все же не превышает таковое значение для МОГ-177, что

говорит о том, что высокая площадь поверхности мезопористых материалов не может быть достаточным условием для эффективного хранения водорода.

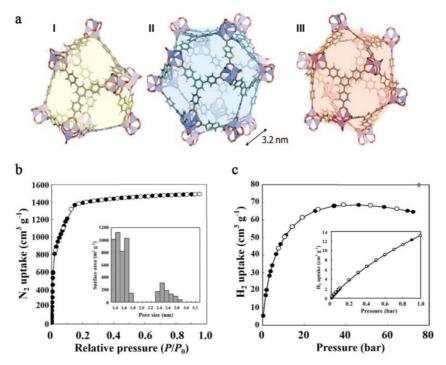


Рисунок 4 — Микропористые (I и III) и мезопористая полость (II) в каркасе **КП2** (а); изотерма адсорбции азота (на вставке показано распределение пор по размерам) при 77 K (b) и изотерма адсорбции водорода (на вставке показан участок изотермы при давлении от 0 до 1 бар) при 77 K (c) [27].

Введение небольших заместителей в тиено[2,3-b]тиофеновый фрагмент является одним из способов модификации функциональных свойств МОКП на основе таких лигандов. Например, введение метильных групп в лиганде может повысить гидролитическую стабильность таких координационных полимеров, что расширяет спектр возможных приложений. Кроме того, объемные заместители могут создавать определенные стерические особенности в процессе «самосборки» и приводить к образованию совершенно новых типов координационных полимеров.

В 2013 году Lan, Wang, Su и коллеги синтезировали два трехмерных Zn-содержащих МОКП. При нагревании в N,N-диэтилформамиде при 100 °C в течение 2 суток получен трехмерный каркас [Zn₄O(L2)₃]·7DEF (**КП3**). В ДМФА при 100 °C в течение 12 часов получен МОКП [Zn₄O(L2)₃(dmf)₃]·3DMF (**КП4**) [28]. PCA показал, что в структуре соединения **КП3** имеются квадратные окна размером около 10.5 Å (рисунок 5а). Адсорбции азота при 77 К показала, что площадь поверхности данного МОКП составила 1504 м²/г, а объемом пор -0.658 см³/г. Эксперименты по адсорбции ионов металлов

показали, что активированный каркас обладает наибольшей адсорбцией катиона Cu^{2+} , а молярное соотношением Cu/Zn составляет 0.87/1 через 4 часа, в то время как для катионов других двухвалентных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и Cd^{2+}) адсорбция была весьма низкой. В растворе селективность адсорбции для пар Cu^{2+}/Co^{2+} и Cu^{2+}/Ni^{2+} составляет 33.6/1 и 57.9/1 соответственно. При тех же условиях адсорбционная способность других МОКП на основе { $Zn_4O(RCOO)_6$ } (MOF-5 [29] и IRMOF-3 [25]) была ниже, и выраженной селективной адсорбции не наблюдалось (рисунок 5b, диаграмма). Высокоселективная адсорбция Cu^{2+} позволила использовать данный каркас в качестве материала для хроматографической колонки для разделения катионов Cu^{2+} и Co^{2+} (рисунок 5b, фотографии). Высокая способность к селективной адсорбции по отношению к катиону Cu^{2+} может быть обусловлена более сильным химическим взаимодействием между ионами Cu^{2+} и каркасом с вовлечением взаимодействия $Cu\cdots S$, что также было подтверждено расчетами методом DFT.

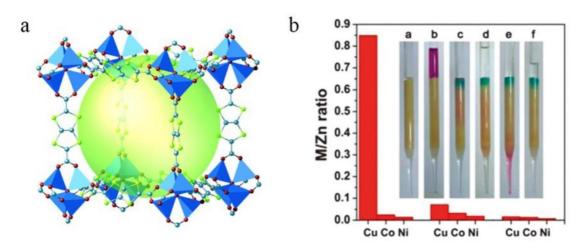


Рисунок 5 — Структура МОКП **КПЗ** (а) и адсорбция ионов металлов МОКП **КПЗ**, МОГ-5 и IRMOF-3 (b) [28].

Используя H_2L2 и ряд N-донорных лигандов (4-амино-3,5-*бис*(4-пиридил)1,2,4-триазол, bpt; 1,3-бис(2-метилимидазолил)бензол, 1,3-bimb; 5,5'-dmbpy), Wang и коллеги синтезировали три МОКП, [Zn(L2)(bpt)(H₂O)] (**КП5**), [Zn(L2)(5,5'-dmbpy)]·0.5DMF·1.5H₂O (**КП6**) и [Zn(L2)(1,3-bimb)]·DMF·H₂O (**КП7**), обладающих различными структурами [30]. Данные координационные полимеры получены в одинаковых условиях: нагреванием в смеси ДМФА — вода (1:1) при 85 °C в течение 2 дней. Полученные МОКП обладают люминесцентными свойствами за счет внутрилигандных $\pi^* \rightarrow \pi$ переходов.

В 2015 году группой Su получены два новых изоструктурных трехмерных микропористых каркаса $[C_2H_8N][KZn(L2)_2]$ (КП8) и $[C_2H_8N][NaZn(L2)_2]$ (КП9) [31].

Соединения получены нагреванием при 140 °С H_2L2 , нитрата цинка и КОН или NaOH в смеси растворителей ДМАА – этанол (4:1) в течение 3 дней. Оба МОКП имеют схожую трехмерную структуру, состоящую из анионных каркасов и катионов $[NH_2(CH_3)_2]^+$, находящихся в порах. В соединении **КП8** бесконечные цепочки K-O-Zn соединены лигандом $L2^{2-}$, образуя трехмерный каркас с двумя типами каналов и окнами размером 4.3 \times 4.3 и 3.0 \times 4.0 Å 2 соответственно (рисунок 6а). Свободный объем, доступный для растворителей, составляет 34%. Каркасы обладают превосходной термической, гидролитической и химической стабильностью. Изотерма адсорбции азота при 77 К характерного для микропористых соединений I типа, а площадь поверхности составляет 147 м 2 /г (рисунок 6b). Наличие взаимодействий между молекулами CO_2 и заряженным каркасом приводит к повышенной емкости пористых каркасов по отношению к углекислоте.

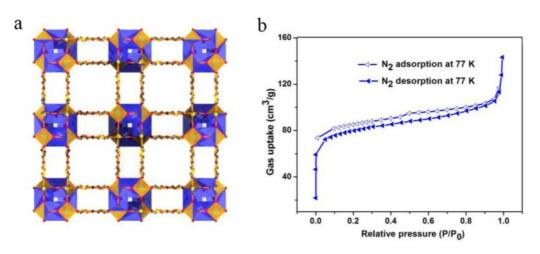


Рисунок 6 — Кристаллическая структура соединения **КП8** (а) и изотерма адсорбции азота при 77 K (b) [31].

В 2016 году Lan, Zhou и коллеги использовали новый тригонально-призматичный ВСБ $\{Zn_8(tz)_6(tdc)_3\}$ (tz-1H-1,2,3-триазол) для синтеза нового семейства МОКП, демонстрируя возможность использования разумного прогнозирования топологий координационных полимеров [32]. Как показано на рисунке 7, треугольная усеченная субъединица $\{Zn_4(tz)_3\}$ была соединена тремя лигандами tdc^2 , что привело к образованию тригональной призмы $\{Zn_8(tz)_6(tdc)_3\}$. Такие сдвоенные ВСБ были дополнительно соединены с политопными лигандами для создания серии изоретикулярных каркасов с различными топологиями, среди которых МОКП $[C_2H_8N]_2[Zn_8(tz)_6(tdc)_3](L2)_3$ (КП10) с топологией лонсдейлита (lon), полученный в ДМФА при 100 °C в течение 2 суток (рисунок 6). Несмотря на трижды взаимопроросшую структуру (рисунок 7), общий свободный объем, рассчитанный с помощью программы PLATON, составляет 67%.

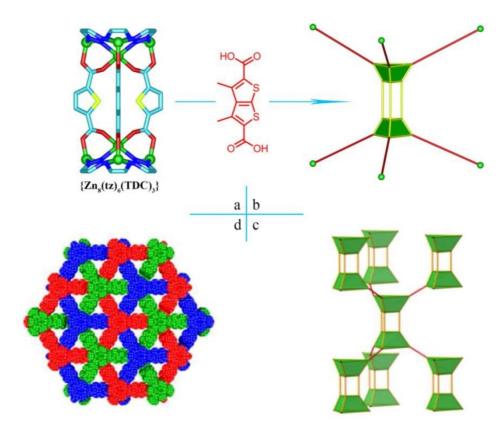


Рисунок 7 – Получение и структура МОКП КП10 [32].

Посредством реакции H₂L2 с Ln(NO₃)₃ команда Wang и Bai получила три типа трехмерных микропористых МОКП: $[Ln(L2)_{1.5}(H_2O)_2]$ ·DEF (Ln = Eu (КП11), Tb (КП12)), $[Ln(L2)_{1.5}(H_2O)_2]\cdot 0.5DMF\cdot 0.5H_2O$ (Ln = Gd (KII13), Dy (KII14), Er (KII15)) и $[Er_4(L2)_6(dmf)_2]$: 0.5DMF:1.5H₂O (**КП16**) [33]. Условия синтеза данной серии МОКП одинаковы (нагревание при 120 °C в течение 3 дней), за исключением состава смеси растворителей (ДЭФА – вода или ДМФА – вода). Шесть МОКП имели трехмерные невзаимопроросшие структуры, обладающие трехмерными тригональными каналами, образованными цепочками из ионов Ln³⁺ и карбоксилатными группами. Поверхность декорирована атомами серы тиенотиофеновых фрагментов. координационные полимеры обладают различными функциональными свойствами в зависимости от лантаноида. Соединение Ег-МОКП демонстрирует умеренную эффективность адсорбции N₂ и CO₂. Благодаря люминесцентным свойствам катионов Eu³⁺ и Tb^{3+} , соответствующие координационные полимеры **КП11** и **КП12** могут быть использованы для обнаружения нитробензола, ацетона и ионов Cu^{2+} в ДМ Φ А или водном растворе за счет уменьшения интенсивности фотолюминесценции (рисунок 8с). Соединение Dy-МОКП (КП14) показало медленную магнитную релаксацию с энергетическим барьером $\Delta/kB = 48.29 \text{ K}$ (рисуонк 8d).

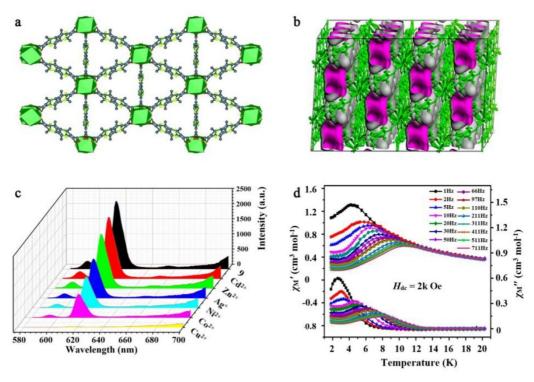


Рисунок 8 — Структуры МОКП **КП15** (а) и **КП16** (b), применение МОКП **КП11** в качестве сенсора (c) и медленная магнитная релаксация МОКП **КП14** (d) [33].

2018 сообшили голу Lan. Su их коллеги двух МОКП: И $[Co_3(OH)(H_2O)_3(L2)_3](NO_3)_{10} \cdot 6H_2O \cdot 6DMF$ (**КП17**) и $[Co_3(OH)(L2)_3(int)_3][Co_2(OH)(H_2O)_2]$ $(NO_3)_{19}$ ·7H₂O·11DMA (**КП18**) (int – изоникотинат ион) [34]. МОКП **КП17** получен при 90 °C в смеси растворителей ДМФА – метанол с добавлением небольшого количества концентрированной азотной кислоты. Синтез координационного полимера КП18 проводился при той же температуре в смеси растворителей ДЭФА – метанол с добавлением изоникотиновой кислоты. Введение изоникотината было необходимо для увеличения термической и химической стабильности координационного полимера КП17 (рисунок 9а,b). Благодаря структурно жесткому каркасу, четко определенному размеру пор и атомам серы на внутренней поверхности, активированный МОКП КП18 проявляет значительную способность к адсорбции ионов ртути. Максимальная достигнутая емкость достигает 600 мг/г (рисунок 9c). Соединение **КП18** также селективно адсорбирует Hg^{2+} по сравнению с другими катионами металлов. Высокие емкость и селективность адсорбции Hg²⁺ были объяснены наличием специфических взаимодействий между атомами серы органического лиганда и катионами Hg^{2+} .

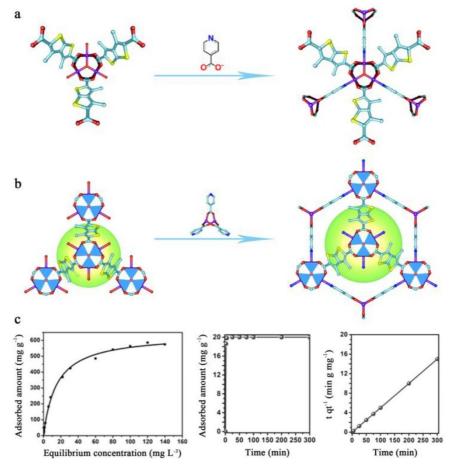


Рисунок 9 — Синтез и структура МОКП **КП17** (а) и **КП18** (b), а также применение соединения **КП18** для адсорбции ионов ртути (c) [34].

Руководствуясь интересными характеристиками МОКП на основе тиено[2,3-b]тиофена, Zhu и его коллеги с 2018 года провели серию работ по синтезу МОКП на основе H_2L2 . Получены два изоструктурных Ln-МОКП [$Eu_2(L2)_3(def)_4$]·DEF· $6H_2O$ (**КП19**) и [$Tb_2(L2)_3(def)_4$]·DEF· $6H_2O$ (**КП20**) [35]. Оба соединения получены нагреванием исходных реагентов при 95 °C в ДЭФА в течение 3 дней. В этих МОКП двухъядерные ВСБ { $Ln_2(RCOO)_4$ } соединены с помощью $L2^{2-}$ в трехмерную каркасную структуру (рисунок 10a,b). Активированные образцы этих соединений обладают способностью селективно адсорбировать CO_2 по сравнению с N_2 . Кроме того, за счет изменения интенсивности фотолюминесценции, **КП19** может быть использован как сенсор на нитробензол и ионы Fe^{3+} (рисунок 10c,d).

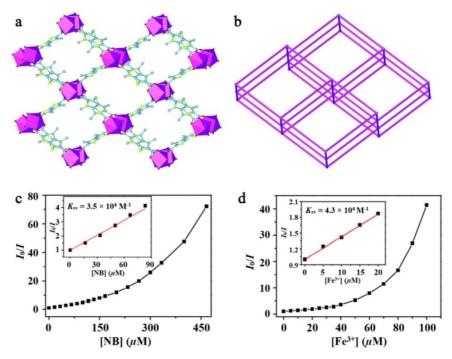


Рисунок 9 — Трехмерная структура, вид вдоль кристаллографической оси a (a) и топологическая сеть МОКП **КП19** (b); графики зависимости тушения люминесценции (по уравнению Штерна-Фольмера) I_0/I от концентрации нитробензола (c) и ионов Fe^{3+} (d) для МОКП **КП19** [35].

В ходе реакции H₂L2 с MnCl₂·4H₂O в ДМФА при 95 °C та же группа получила другой МОКП на основе тиено[2,3-b]тиофена – [Mn(L2)(dmf)] (**КП21**) [36]. Трехмерный координационный полимер имеет в своей структуре одномерные ромбовидные каналы, при этом доступный для растворителей объем составляет 36% (рисунок 11). В ходе активации из состава соединения удаляется координированная молекула ДМФА, а образующийся пористый каркас проявляет фотокаталитическую активность в реакции разложения красителя метиленового синего в водном растворе под воздействием ультрафиолетового излучения.

В 2018 году Zhu, Zaworotko и коллеги синтезировали трехмерный дважды взаимопроросший каркас [Zn₂(L2)₂(bpe)]·3DMF·0.5H₂O (**КП22**, α-форма) [37]. Соединение получено нагреванием исходных соединений при 105 °C в ДМФА в течение 16 часов. Благодаря структурной гибкости каркас обладает эффектом «дыхания» и может переключаться между пористой α-формой и двумя непористыми, закрытыми β- и γ-формами (рисунок 12а). Активация активной α-формы путем замены гостевых молекул ДМФА на метанол с последующей вакуумной обработкой приводит к переходу соединения в непористую β-форму. При адсорбции азота при 77 К β-формой происходит переход в пористую α-форму при давлении 340 мм рт. ст. (рисунок 12b). Этот же процесс возможен при адсорбции углекислого газа при 195 К с давлением перехода 227 мм рт. ст.

Вакуумная обработка без замены гостевых молекул, но с нагреванием приводит к переходу в непористую γ -форму. Адсорбция азота при 77 К γ -формой не приводит к переходу в пористую форму при давлениях до 750 мм рт. ст. Однако адсорбция углекислого газа при 195 К приводит к переходу в открытую форму при 272 мм рт. ст. (рисунок 12c). Структуры всех трех форм определены с помощью РСА.

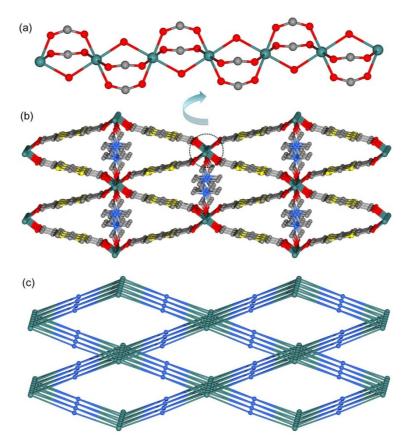


Рисунок 11 – Цепочечные мотивы (а), фрагмент трехмерной структуры (b), топологическое представление в структуре **КП21** (c) [36].

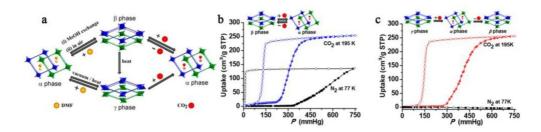


Рисунок 12 — Структурные преобразования МОКП **КП22**α, **КП22**β и **КП22**γ (а); изотермы сорбции газа и сопутствующие структурные преобразования (на вставке показаны структурные преобразования, сопровождающие адсорбцию и десорбцию N₂ или CO₂) (b-f) [37].

В продолжение этого исследования авторы получили серию изоретикулярных МОКП путем замены bpe на 1,2- δuc (4-пиридил)этан (**КП23**), 1,2- δuc (4-пиридил)ацетилен

(КП24) и 4,4'-азобипиридила (КП25) (рисунок 13), которые также обладают пористыми α -формами и непористыми β -формами [38]. Давление, при котором происходит переход из β -формы в α -форму, увеличивается в ряду соединений КП23 < КП24 < КП25, что связано с большей конформационной подвижностью 1,2- δuc (4-пиридил)этана по сравнению с 1,2- δuc (4-пиридил)ацетиленом и 4,4'-азобипиридилом.

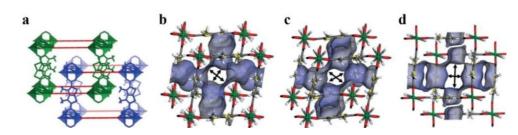


Рисунок 13 – Вид дважды взаимопроросшей структуры (a) и фрагменты структур МОКП **КП23** – **КП25**, соответственно (b-d) [38].

синтезированы три МОКП В 2020 были году основе катионов щелочноземельных металлов: $[Mg_2(L2)_2(dmf)_3(H_2O)_2]\cdot 2DMF\cdot 2H_2O$ (**КП26**), [Ca(L2)(dmf)] $(K\Pi 27)$ и [Sr(L2)(dmf)] $(K\Pi 28)$ [39]. Данные соединения получены при нагревании исходных соединений в ДМФА при 85 °C в течение 1 суток. Данные МОКП обладают интересными люминесцентными свойствами, которые зависят от наличия в системе катионов Fe³⁺. Было показано, что с помощью записи спектров люминесценции микрокристаллических дисперсий соответствующих МОКП в ДМФА осуществить детектирование ионов Fe³⁺ с низкими пределами обнаружения: 4.9×10⁻⁵ M, $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ и $3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ соответственно. Кроме того, МОКП можно легко регенерировать путем простой промывки и повторно использовать в течение 5 циклов.

Путем замены одной метильной группы в H_2L2 на фенильную был синтезирован другой лиганд на основе тиено[2,3-b]тиофена - 3-метил-4-фенилтиено[2,3-b]тиофен-2,5-дикарбоновая кислота (H_2L3). Благодаря наличию большой гидрофобной фенильной группы, МОКП на его основе могут иметь жесткий и стабильный каркас с контролируемым взаимопрорастанием и высокими гидрофобными свойствами. Повышенная стойкость к влаге может привести к расширению потенциальных областей применения таких МОКП.

Нагреванием исходных соединений в ДМФА при 90 °С получен каркас на основе ВСБ ${\rm Zn_4O}$ – ${\rm [Zn_4O(L3)_3]}$ '7DMF (**КП29**) [40]. Данный координационный полимер изоретикулярен каркасу МОГ-5, но обладает более высокой температурой термического разложения. Присутствие гидрофобного фенильного заместителя, расположенного вокруг чувствительных к влаге ВСБ ${\rm Zn_4O(RCOO)_6}$, приводит к значительному увеличению

гидролитической стабильности: активированный каркас стабилен после 3 дней нахождения на воздухе. Объем пор МОКП составляет $0.64 \text{ см}^3/\Gamma$, а площадь поверхности – $1892 \text{ м}^2/\Gamma$. При давлении 1 бар и 77 К поглощение водорода составляло ~ 1.5 массовых %, что является относительно высоким значением среди каркасов семейства IRMOF, построенных на основе фрагмента $\{Zn_4O\}$.

Интересной является работа Su, Lan и коллег по исследованию влияния заместителей в тиено[2,3-b]тиофеновом фрагменте [41]. Путем нагревания исходных реагентов в ДЭФА при 85 °C была синтезирована серия координационных полимеров NENU-511 – NENU-514 (КП30 – КП33) с общей формулой [Zn4O(L)(btb)4/3] на основе ионов Zn(II), Н3btb и ряда тиенотиофеновых дикарбоновых кислот (рисунок 14). Координационные полимеры построены на ВСБ {Zn4O(RCOO)6}, которые соединены между собой карбоксилатными лигандами с образованием трехмерной высокопористой структуры. В структуре имеются два вида микропористых полостей (I и III) и один тип мезопористых полостей (II) как и в соединениях КП2 (рисунок 14).

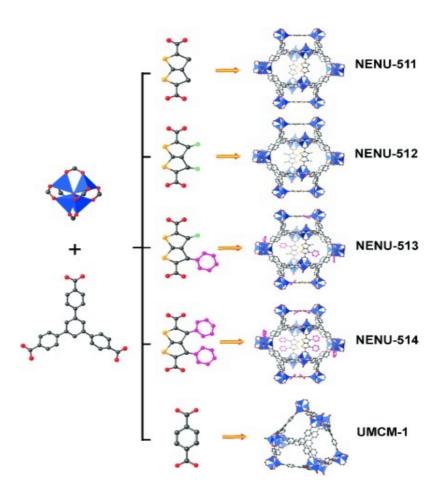


Рисунок 14 — Схема синтеза координационных полимеров КП30 — КП33 и UMCM-1 [41].

Площадь поверхности **КП30** – **КП33** по БЭТ составляет 4240, 3648, 3554 и 3457 M^2/Γ соответственно, а распределение пор по размеру показывает наличие полостей

размером 14.8 Å с небольшими отклонением в зависимости от конкретного координационного полимера. Для активированных образцов была исследована адсорбция паров бензола при 298 К (рисунке 15). Количество адсорбированного бензола для КП30 – **КП33** составляет 1556, 1519, 1687 и 1311 мг/г соответственно. На момент публикации NENU-513 обладал самой высокой емкостью по бензолу (0.67 г/см³), что соответствует 424 молекулам бензола на элементарную ячейку. Это значение близко к плотности жидкого бензола (0.88 г/см³). Предполагается, что ведение в каркас фенильных фрагментов позволило увеличить адсорбционную емкость каркаса по отношению к бензолу за счет $\pi - \pi$ взаимодействий. С другой стороны, введение любых заместителей неизбежно уменьшает свободный объем пор каркаса. По всей видимости, именно по этой причине адсорбционная емкость каркаса КПЗЗ оказалась меньше, чем у КПЗ2. Кроме того, данная серия координационных полимеров обладает высокой адсорбционной емкостью по отношению к бензотиофену и дибензотиофену, приближаясь к лучшим значениям среди координационных полимеров. Было установлено, что адсорбционная емкость к этим субстратам находится в прямой зависимости от свободного объема пор каркаса.

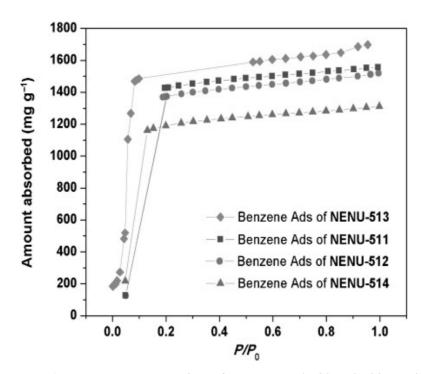


Рисунок 15 – Изотермы адсорбции бензола для КП30 – КП33 при 298 К [41].

1.3 МОКП на основе 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты и ее производных

Структуры и обозначения 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты и ее производных, используемых для синтеза МОКП, представлены на рисунке 16.

$$H_2L5$$
 H_2L6
 H_2L7

Рисунок 16 — Структурные формулы 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой (H_2 btdc, H_2 L5), 3,3'-дифенил-2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой (H_2 dpbtdc, H_2 L6) и 3,3'-дигексил-2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой (H_2 dhbtdc, H_2 L7) кислот.

Структурные, оптические и электрохимические свойства производных тиофена значительно различаются в зависимости от способа и размера π-сопряжения в тиофеновых фрагментах. Известно, что олиго- или политиофены могут быть весьма перспективной платформой для создания нового класса оптоэлектрохимических материалов. Кроме того, тиофен обычно используется в качестве основного элемента в органических фотоэлектрических элементах и может рассматриваться как основная единица электро- и фотолюминесцентных сопряженных полимеров. С точки зрения размера и геометрии H2btdc является близким аналогом бифенил-4,4′-дикарбоновой кислоты (H2bpdc). Очевидно, что использование мостиковых анионов btdc²- в синтезе МОКП позволяет получать известные структурные аналоги на основе bpdc²-, но с перспективными оптическими и другими функциональными свойствами за счет различия в электронной структуре этих органических лигандов. С другой стороны, в следствии конформационной изомерии битиофенового фрагмента, который может принимать как линейную *анти*конформацию, так и изогнутую *син*-форму, возможно получение совершенно новых типов МОКП, что расширяет синтетические и структурные возможности данного лиганда.

Yang и соавторы синтезировали четыре МОКП на основе H_2L5 : трехмерные $[Zn_2(L5)_2(4,4'-bpy)]$ (**КП34**), $[Mn_3(L5)_3(dmf)_4]$ (**КП35**) и одномерные $[Co(L5)(dmf)_2]$ ·DMF (**36'**), $[Zn(L5)(dmf)_2]$ ·DMF (**КП37**) (рисунок 17). Все соединения получены в смесях растворителей, где одним компонентом является ДМФА, а вторым − этанол, вода или тетрагидрофуран. При этом цепочечные МОКП получены при комнатной температуре, а каркасные − при нагревании (85 °C для **КП34** и 100 °C для **КП35**). Координационный полимер **КП34** обладает трижды взаимопроросшей структурой [42].

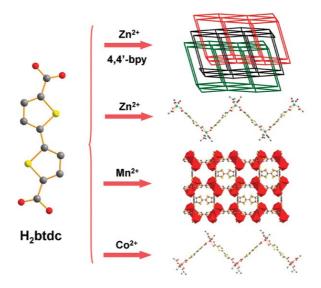


Рисунок 17 — Схема синтеза координационных полимеров КП34 — КП37 [42].

Для лиганда H₂btdc и всех координационных полимеров были записаны спектры твердофазной фотолюминесценции при комнатной температуре. Соответствующие спектры показаны на рисунке 18. Спектр эмиссии лиганда H₂btdc имеет полосу в районе 490 нм, благодаря внутрилигандным $\pi^* \to \pi$ переходам. В спектрах эмиссии МОКП положение этой полосы сохраняется, однако изменяется ее интенсивность. Интенсивность для МОКП КП35 несколько снижена по сравнению со свободным лигандом H2btdc, а для координационного полимера КП36 измеримого сигнала эмиссии наблюдается. Соединения КП34 и КП37 демонстрируют гораздо более высокую интенсивность по сравнению с лигандом H2btdc. Фотолюминесценцию МОКП КП34 и КП37 можно отчетливо наблюдать глазом при освещении источником возбуждения с длиной волны 420 нм (рисунок 19).

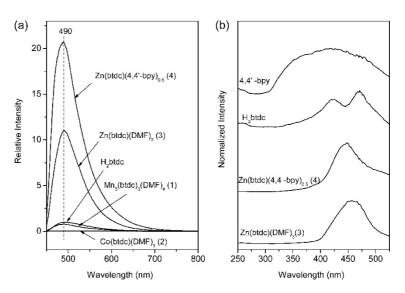


Рисунок 18 — Спектры флуоресцентного излучения лиганда H₂btdc и МОКП в твердом состоянии при комнатной температуре (а); нормализованные спектры возбуждения H₂btdc, 4,4′- bpy и кристаллов **КП34** и **КП37** в твердом состоянии при комнатной температуре. Спектры возбуждения записаны при 560 нм (b) [42].

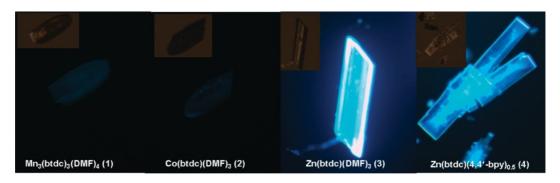


Рисунок 19 — Флуоресцентные изображения кристаллов МОКП КП34 и КП37 [42].

В 2012 году была опубликована статья о МОКП [Zn(L5)(2,2'-bpy)] (**КП38**) и [$Cd_2(L5)_2(2,2'-bpy)$] ·DMF (**КП39**) [43]. Оба соединения получены нагреванием растворов исходных соединений при 85 °C в смеси растворителей ДМФА – тетрагидрофуран (4:1). Координационный полимер **КП38** представляет собой одномерные цепочечные мотивы, которые далее за счет $\pi - \pi$ взаимодействия лигандов 2,2'-bpy формируют супрамолекулярный трехмерный каркас (рисунок 19). Соединение **КП39** состоит из широких слоев, расположенных в кристаллографической плоскости *bc*. Интересно отметить, что координационный полимер на основе ионов кадмия(II) является первым примером соединения, где лиганд $btdc^2$ находится в менее выгодной *син*-конформации. Согласно расчетам методом DFT, энергия *антии*-конформации на 5 кДж/моль ниже, чем у *син*-конформации. В свободном виде в H_2btdc при комнатной температуре доля молекул с *антии*-конформации составляет около 88%, а *син*-конформации — 12%.

Была исследована твердотельная фотолюминесценция этих соединений, а также свободного лиганда H₂btdc. Лиганд H₂btdc демонстрирует полосу эмиссии около 490 нм, относящуюся к внутрилигандным переходам, тогда как лиганд 2,2'-bpy практически не проявляет люминесцентных свойств. Интенсивности эмиссии МОКП КПЗ8 и КПЗ9 примерно 2.5 3 раза выше, чем свободного лиганда H₂btdc соответственно. Увеличение интенсивности флуоресценции, вероятно, увеличением жесткости лиганда H₂btdc за счет координации к ионам Zn(II) или Cd(II), что снижает тепловые колебания и, как следствие, уменьшает вероятность безизлучательных переходов.

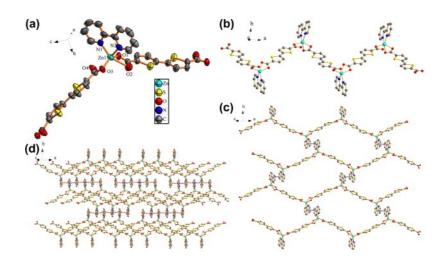


Рисунок 20 — Координационное окружение Zn(II) в эллипсоидах с 50% вероятности (а), одномерная зигзагообразная полимерная цепочка (b), двумерный слой (c) и трехмерная структура (d), образованная за счет π — π взаимодействий в соединении **КПЗ8** [43].

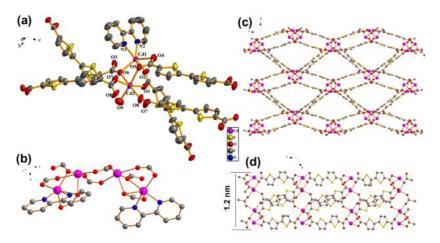


Рисунок 21 — Координационное окружение Cd(II) в эллипсоидах с 50% вероятности (а), ВСБ {Cd₄(COO)₈(2,2'-bpy)₂} (b), вид фрагмент слоя координационного полимера **КПЗ9** в разных проекциях (c, d) (для наглядности молекулы DMF и 2,2'-bpy не показаны) [43].

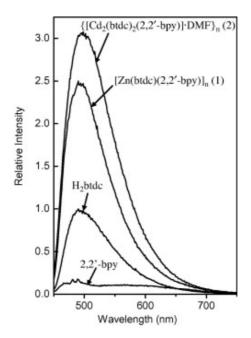


Рисунок 22 — Спектры эмиссии лиганда H_2 btdc, **КПЗ8** и **КПЗ9** в твердом состоянии при комнатной температуре [43].

Fan и коллеги синтезировали соединения $[Tb_2(L5)_3(dmf)(H_2O)_4]$ ·DMF (**КП40**) и $[Tb_2(L5)_3(H_2O)_6]$ (**КП41**) [44]. Оба соединения получены нагреванием реакционной смеси при 100 °C в течение суток, но с использованием разных систем растворителей: ДМФА − вода (1:1) для МОКП **КП40** и ДМАА − этанол − вода (5:2:1) для МОКП **КП41**.

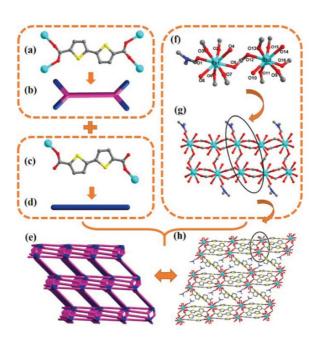


Рисунок 23 — Способы связывания лиганда $btdc^{2-}$ (a, c), упрощенное представление лиганда (b, d), упрощенная схема структуры **КП40** (e), координационное окружение ионов Tb^{3+} (f), цепочечные мотивы в **КП40** (g) и фрагмент трехмерной структуры (h) [44].

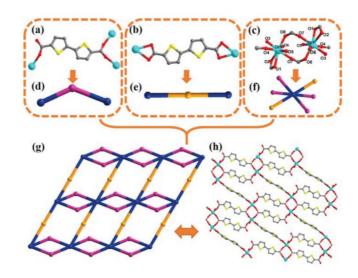


Рисунок 24 — Способы связывания лиганда $btdc^{2-}(a, b)$, координационное окружение ионов $Tb^{3+}(c)$, упрощенное представление лиганда (d, e), биядерные ВСБ в **КП41** (f), упрощенная схема структуры **КП41** (g), фрагмент слоя **КП41** (h) [44].

Как трехмерный **КП40**, так и двухмерный **КП41** являются высокоэффективными сенсорами для селективного обнаружения ионов Mn^{2+} . При этом в спектрах эмиссии координационных полимеров имеется лишь одна полоса, ответственная за внутрилигандные переходы. Интересно, что тушение люминесценции **КП40** происходит в присутствии ионов Mn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} , в то время как для **КП41** тушение наблюдалось исключительно в присутствии ионов Mn^{2+} . Для обнаружения ионов Mn^{2+} рассчитаны значения предела обнаружения, равные 0.813 и 0.715 ммоль для **КП40** и **КП41**, соответственно.

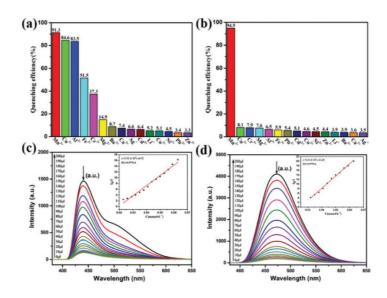


Рисунок 25 — Зависимость интенсивности люминесценции соединений **КП40** и **КП41** от различных ионов металлов соответственно (a, b), влияние ионов Mn^{2+} на спектры эмиссии соединений **КП40** и **КП41**, диспергированных в этаноле (d, c) [44].

Трехмерный координационный полимер [Er₂(L5)₃(H₂O)₆] (**КП42**) также обладает сенсорными свойствами [45]. В твердотельных спектрах эмиссии наблюдается одна полоса, относящаяся к внутрилигандным переходам. Интенсивность фотолюминесценции суспензии этого МОКП в этаноле падает в присутствии нитроароматических соединений из-за переноса заряда от МОКП к аналиту. Было показано, что данное соединение **КП42** особенно чувствительно к нитрофенолам и нитроанилину.

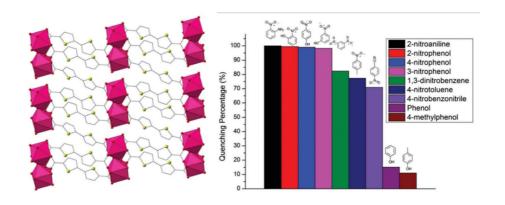


Рисунок 26 — Вид фрагмента каркаса по направлению [1 0 0], пурпурные многогранники представляют мономеры Er^{3+} (слева); процент тушения фотолюминесценции каркаса **КП42** при добавлении аналитов (справа) [45].

Нагреванием исходных реагентов в ДМФА при 75 °C в течение 2 суток Zheng и коллеги синтезировали два трехмерных МОКП $[Co_2(L5)_2(bpp)_2(H_2O)] \cdot 8H_2O$ (КП43) и $[Co_2(L5)_2(bpe)_2] \cdot 19H_2O$ (**КП44**) [46]. Оба соединения имеют в основе своей структуры с помощью двухъядерные ВСБ, связанные мостиковых азотсодержащих дикаброксилптных лигандов (рисунок 27). При этом первый из них имеет трижды взаимопроросшую структуру, а второй – дважды. Были исследованы магнитные свойства координационного полимера КП43. Соединение парамагнитно, а между ионами кобальта(II) антиферромагнитное во вторичных строительных блоках имеется взаимодействие (рисунок 28).

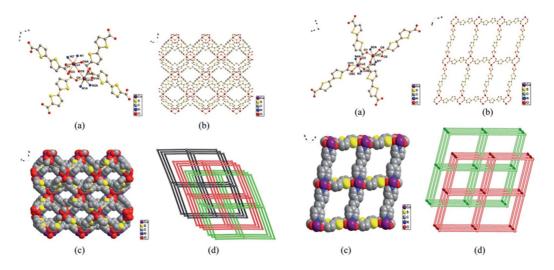


Рисунок 27 — Координационные окружения ионов Co^{2+} (a), фрагмент каркаса (b, c) и взаимопроросшая топологическая сеть (d) соединений **КП43** (слева) и **КП44** (справа) [46].

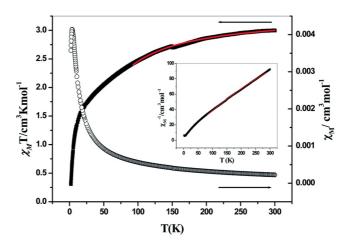


Рисунок 28 – Зависимость магнитной восприимчивости МОКП КП43 от температуры [46].

Возможность контроля степени взаимопрорастания продемонстрировали Kitagawa и коллеги на примере трехмерного координационного полимера [Zn₂(L5)₂(4,4'-bpy)] (КП45) [47]. При проведении синтеза в ДМФА образовывался трижды взаимопроросший МОКП, в то время как при использовании в синтезе смеси ДМФА/бензол образовавшийся каркас был дважды взаимопроросшим. Имея одинаковый химический состав, соединения демонстрируют совершенно разные адсорбционные характеристики и структурную гибкость, что объясняется разницей в степени взаимопрорастания. В частности, более жесткий трижды взаимопроросшый каркас не проявляет каких-либо структурных изменений во время адсорбционных измерения. При этом дважды взаимопроросший МОКП претерпевает изменения структуры в процессе адсорбции, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и наличием гистерезиса на изотермах адсорбции.

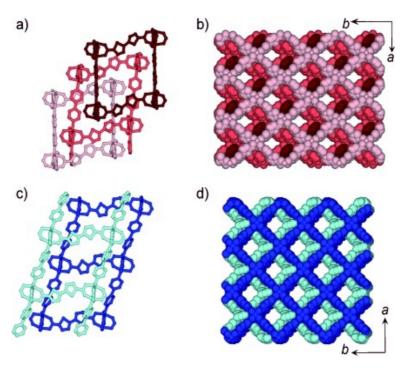


Рисунок 29 — Фрагменты кристаллических структур трижды (a, b) и дважды (c, d) взаимопроросшей структуры МОКП **КП45** [47].

Чтобы изучить влияние атома серы в органическом лиганде, Yoon и Moon получили новый МОКП [$Zr_6O_4(OH)_4(L5)_6$] (Zr-btdc) (**КП46**), который представляет собой каркас, изоструктурный МОКП UiO-67 на основе бифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты (H_2bpdc) [16]. Рентгеноструктурный анализ показал, что **КП46** и UiO-67 имеют схожую структуру. Вследствие замены H₂bpdc на H₂L5 каркас КП46 имеет немного меньший размер пор и объем пустот. Однако, в отличие от UiO-67, поверхность пор координационного полимера КП46 декорирована электроотрицательными атомами серы, что может повлиять на сорбционные свойства. Адсорбция N_2 при 77 К показала, что $[Zr_6O_4(OH)_4(L5)_6]$ имеет меньшую площадь поверхности, чем у UiO-67, тогда как адсорбционная способность по отношению к Н2 и СО2 у него значительно выше, чем у UiO-67. **КП46** адсорбирует на 50% больше водорода при 77 К и на 40% больше углекислого газа при 298 К. Значения изостерической теплоты адсорбции для Н₂ и СО₂, показали, что каркас КП46 с битиофеновыми мостиками проявляет существенно более сильное взаимодействие с молекулами этих газов, чем его «углеводородный» аналог UiO-67. Это позволяет предположить, что именно включение гетероатома в органический лиганд приводит к увеличению адсорбционной емкости по отношению к Н2 и СО2. Эмпирические адсорбционные результаты были подтверждены расчетами карт электростатического потенциала лигандов. Преимущественно положительный заряд на поверхности H₂bpdc образуется из-за атомов водорода фенильных колец. Вследствие большей электроотрицательности атома серы положительный потенциал на поверхности H_2btdc уменьшается и появляется небольшой отрицательный потенциал. По мнению авторов, более отрицательный электростатический потенциал на поверхности каналов каркаса **КП46**, в сравнении с UiO-67, вызывает более сильное взаимодействие с молекулами адсорбируемого газа.

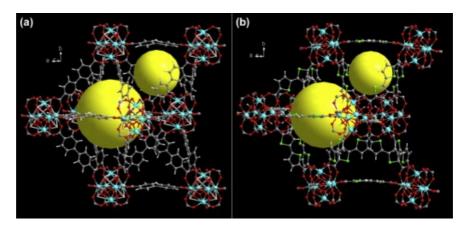


Рисунок 30 – Октаэдрические и тетраэдрические полости в структуре UiO-67 (a) и **КП46** (b) [16].

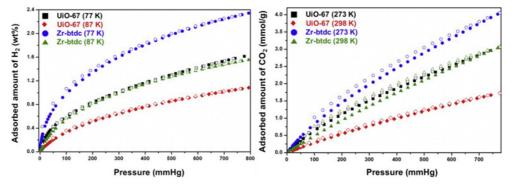


Рисунок 31 — Изотермы адсорбции и десорбции H_2 при 77 и 87 K (слева) и CO_2 при 273 и 298 K (справа) [16].

Функционализация молекулы H_2 btdc позволяет влиять на электронные и люминесцентные свойства координационных полимеров на основе таких лигандов, а также может отразиться на их структурных особенностях. Кроме того, объемные заместители могут предотвратить взаимопрорастание каркаса, что должно положительно сказаться на адсорбционных свойствах.

Группой Wolf были синтезированы МОКП на основе ионов Zn(II): $[Zn_2(L6)_2((CH_3)_2NH)_2]\cdot 3DMF$ (**КП47**), $[Zn_2(L7)_2((CH_3)_2NH)_2]$ (**КП48**), $[Zn_2(L5)_2(bpe)]$ (**КП49**), $[Zn(L6)(bpe)]\cdot 2DMF$ (**КП50**) и $[Zn_3(L7)_3(bpe)_2]\cdot 4DMF\cdot H_2O]$ (**КП51**) [48]. Все соединения синтезированы в ДМФА, однако МОКП **КП47** – **КП49** – при температуре

110 °C), а МОКП КП50, КП51 – при комнатной температуре. Слоистые соединения КП47 и КП48 основаны на ВСБ {Zn₂(RCOO)₄}, где в аксиальных положениях у атома цинка находятся координированные молекулы диметиламина, который образовался в процессе гидролиза ДМФА. КП50 также является слоистым, однако имеет в своей основе одноядерный строительный блок, где атом цинка находится в тетраэдрическом окружении. Координационные полимеры КП49 и КП51 представляют собой трехмерные взаимопроросшие каркасы. Установлено, что спектры твердотельной фотолюминесценции, записанные для всех соединений, содержат одну полосу, связанную с внутрилигандными переходами.

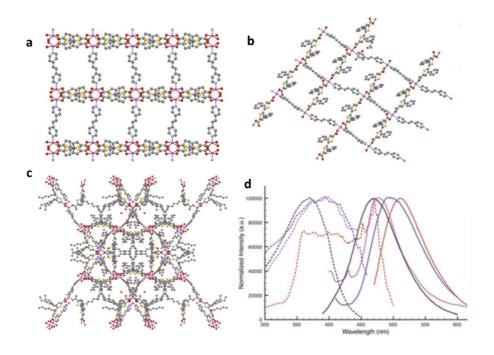


Рисунок 32 — Структура МОКП **КП49** — **КП51** (a, b, c) и спектры возбуждения (пунктирные линии) и спектры эмиссии (сплошные линии) лигандов H_2L6 (черный), H_2L7 (красный), H_2L5 (синий), bpe (пурпурный) (d) [48].

Этой группой синтезированы МОКП на основе ионов Mn(II): $[Mn(L6)(dmf)_{0.45}(H_2O)_{2.55}] \cdot 1.55DMF$ (**КП52**) и $[Mn_6(L7)_6(dmf)_3(H_2O)_5] \cdot xDMF \cdot yH_2O$ (**КП53**) [49]. Оба соединения синтезированы при 110 °C в ДМФА в течение 2 суток. Соединение КП52 основано на одноядерном ионе Mn(II) и представляет собой слоистый полимер. В основе трехмерного координационного полимера КП53 находится трехъядерный ВСБ $\{Mn_3(RCOO)_3\}$, а одномерные каналы, тянущиеся вдоль кристаллографической оси a, заполнены гостевыми молекулами растворителей и разупорядоченными n-гексильными фрагментами. Оба МОКП проявляют антиферромагнитные свойства, типичные для координационных соединений Mn(II).

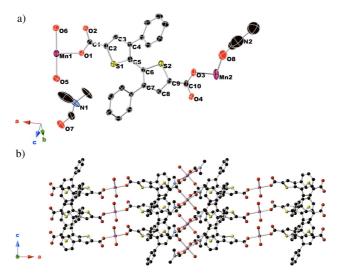


Рисунок 33 – Ассиметричная часть (a) и фрагмент слоя **КП52** (b) [49].

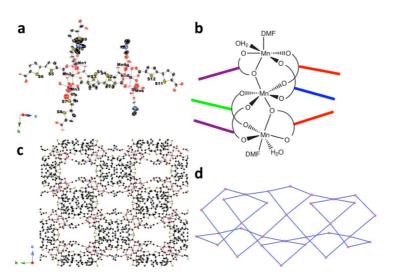


Рисунок 34 — Асимметричный фрагмент с удаленными для наглядности *п*-гексильными цепями (а), схематическое изображение ВСБ (b), фрагмент каркаса (c) и топологическое представление соединения **КП53** (d) [49].

1.4 Заключение к литературному обзору

Как видно из приведенного обзора, несмотря на наличие ряда действительно ярких примеров, использование тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоксилата и 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоксилата в дизайне пористых МОКП все еще весьма ограничено, особенно в сравнении с их негетероциклическими аналогами (2,6-нафталиндикарбоксилат и 4,4'-бифенилдикарбоксилат, соответственно). Спорадический характер результатов не позволяет проводить анализ влияния условий синтеза на образование тех или иных строительных блоков и координационных топологий. Принципиальное влияние гетероцикла на адсорбционные и люминесцентные свойства таких соединений можно

считать эмпирически доказанным, однако для выявления фундаментальных, теоретически обоснованных закономерностей структура-свойство в таких соединениях требуется более серьезная систематическая работа, связанная с получением серий МОКП с варьируемым составом и подробным изучением их адсорбционных, люминесцентных, магнитных свойств.

Настоящая диссертационная работа мотивирована огромным нераскрытым потенциалом химии металл-органических координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов. Очевидно, что первым шагом для развития этой области является поиск условий кристаллизации новых МОКП. Большинство известных литературных примеров тиофен-содержащих карбоксилатных МОКП синтезировано с использованием солей Zn(II) в сольвотермальных условиях. В нашей работе в качестве неорганических ионов, кроме самого Zn(II), использовались более легкие переходные металлы M(II), а также его тяжелые аналоги – ионы Cd(II) и Pb(II). Металлы 3d ряда имеют хорошо изученную координационную химию комплексов с карбоксилатными лигандами, которые обычно играют роль вторичных строительных блоков при самосборке МОКП (рисунок 1). Воспроизводимость образования таких блоков важно для целенаправленного получения изоретикулярных серий пористых каркасов с варьируемым составом, что позволит более систематично изучать изменение адсорбционных и других функциональных свойств. Кроме того, ионы 3d переходных металлов являются парамагнитными, что открывает возможность изучения кооперативных магнитных явлений в соответствующих МОКП. С другой стороны, ионы Zn(II), Cd(II) и Pb(II) имеют заполненную электронную конфигурацию ($d^{10}s^0$ и $d^{10}s^2p^0$, соответственно), что позволяет изучать люминесцентные свойства соответствующих каркасов, связанные с внутрилигандными переходами.

Таким образом, актуальность выполнения научной работы по развитию химии МОКП, содержащих тиофеновые лиганды, высокая научная ценность и практическая значимость предполагаемых результатов, не вызывает сомнений. Изучение литературы выявило наиболее интересные и перспективные направления исследования, а также позволило сузить круг экспериментальных условий получения новых соединений с перспективными функциональными свойствами.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все МОКП получали нагреванием смеси соли металла, тиофенсодержащего лиганда (H_2 ttdc или H_2 btdc) в органическом растворителе или смеси растворителей в диапазоне температур 60 — 130 °C. Для некоторых синтезов использовался дополнительный хелатный или мостиковый N-донорный лиганд. Структуры используемых органических лигандов и их обозначения приведены на рисунке 35.

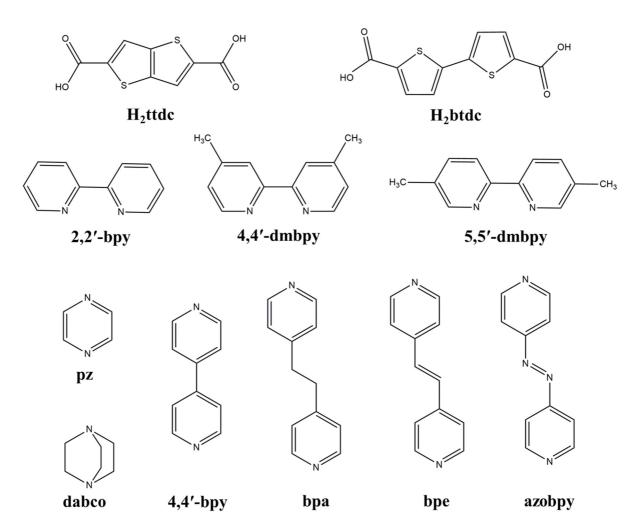


Рисунок 35 — Структурные формулы лигандов, используемых в синтезе металл-органических координационных полимеров.

2.1 Методики синтеза металл-органических координационных полимеров

Синтез тиено[3,2-b]тиофен-2,5-дикарбоновой кислоты (H_2 ttdc) описан в работе [50]. Синтез 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2 btdc) проводился по модифицированной методике [45]. Синтезы H_2 ttdc и H_2 btdc проводились в НИОХ СО РАН

к.х.н. Самсоновым В.А. Остальные исходные вещества и растворители использовали в виде коммерчески доступных реактивов без дополнительной очистки.

Синтез [Mn₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂]-4DMF (1). Навески Mn(ClO₄)₂·6H₂O (36.2 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 2,2'-bpy (31.2 мг, 0.2 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут и нагревали при 120 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 27.7 мг (55%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA. ИК-спектр, v/cм⁻¹: 422(ср.), 650(ср.), 737(ср.), 770(с.), 794(ср.), 818(ср.), 885(сл.), 1018(сл.), 1060(сл.), 1117(сл.), 1170(сл.), 1377(с.), 1436(с.), 1472(ср.), 1515(с.), 1594(с.), 1665(ср.), 2851(сл.), 2929(сл.), 3091(сл.), 3352(сл., широкая). Найдено (%): С, 49.0; H, 3.6; N, 7.0; S, 12.9. Вычислено (%) для [Mn₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂]·4DMF (С₆₂H₅₆N₈O₁₆S₆Mn₃): C, 48.8; H, 3.7; N, 7.3; S, 12.6.

Синтез [Mn3(btdc)3(2,2'-bpy)2]·2C₆H₆ (1@2C₆H₆). Кристаллы свежесинтезированного соединения 1 помещались в стеклянную виалу с 5 мл бензола на 5 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА.

Синтез [Mn₃(btdc)₃(5,5'-dmbpy)₂]-5DMF (2). Навески Mn(ClO₄)₂·6H₂O (36.2 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 5,5'-dmbpy (36.8 мг, 0.2 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут и нагревали при 130 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 33.7 мг (61%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА. ИК-спектр, v/см⁻¹: 443(сл.), 517(сл.), 538(сл.), 650(сл.), 764(ср.), 805(ср.), 831(ср.), 882(сл.), 890(сл.), 1010(ср.), 1042(ср.), 1200(сл.), 1237(ср.), 1289(ср.), 1389(с.), 1439(с.), 1519(с.), 1564(с.), 1612(с.), 2917(сл.), 3072(сл.), 3415(сл., широкая). Найдено (%): С, 49.8; H, 3.9; N, 6.8; S, 12.0. Вычислено (%) для [Mn₃(btdc)₃(5,5'-dmbpy)₂]·5DMF (С₆₆H₆₂N₈O₁₆S₆Mn₃): C, 50.1; H, 4.1; N, 7.1; S, 12.2.

Синтез [Mn(btdc)(4,4'-dmbpy)] (3). Навески Mn(ClO₄)₂·6H₂O (36.2 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 4,4'-dmbpy (18.4 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут и нагревали при 120 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 22.5 мг (46%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA. ИК-спектр, v/cм⁻¹: 428(ср.), 535(сл.), 654(сл.), 735(сл.), 773(s), 797(ср.), 812(ср.), 935(сл.), 1042 (ср.), 1087(сл.), 1114(сл.), 1162(сл.), 1245(ср.), 1330(с.), 1378(с.),

1426(с.), 1477(ср.), 1522(с.), 1595(с.), 1679(с.), 2850(сл.), 2924(сл.), 3074(сл.), 3432(сл., широкая). Найдено (%): C, 53.8; H, 3.4; N, 5.8; S, 13.2. Вычислено (%) для [Mn(btdc)(4,4′-dmbpy)] ($C_{22}H_{16}N_2O_4S_2Mn$): C, 53.8; H, 3.3; N, 5.7; S, 13.0.

Синтез [Mn2(btdc)2(2,2'-bpy)(dmf)]·0.5DMF (4). Навески Mn(ClO₄)2·6H₂O (36.2 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 2,2'-bpy (7.8 мг, 0.05 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут и нагревали при 110 °C в течение 2 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Mn₂(btdc)₂(5,5'-dmbpy)(dmf)]·DMF (5). Навески Mn(ClO₄)₂·6H₂O (36.2 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 5,5'-dmbpy (9.2 мг, 0.05 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут и нагревали при 120 °C в течение 2 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Co₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂]-4DMF (6). Навески Co(NO₃)₂-6H₂O (29.7 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 2,2'-bpy (7.8 мг, 0.05 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 110 °C в течение 2 суток. Полученный кристаллический осадок красного цвета промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 32.6 мг (64%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 429(сл.), 654(сл.), 733(сл.), 768(ср.), 798(сл.), 825(сл.), 1045(сл.), 1089(сл.), 1376(с.), 1440(с.), 1477(ср.), 1517(ср.), 1544(ср.), 1559(ср.), 1598(с.), 1665(ср.), 2856(сл.), 2925(сл.), 2962(сл.), 3090(сл.), 3428(сл., широкая). Найдено (%): C, 47.2; H, 3.4; N, 6.5; S, 12.6. Вычислено (%) для [Co₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂]·3DMF·2H₂O (C₅₉H₅₃N₇O₁₇S₆Co₃): C, 47.2; H, 3.6; N, 6.5; S, 12.8.

Синтез [Co₃(btdc)₃(pz)(dmf)₂]·4DMF·1.5H₂O (7). Навески Co(ClO₄)₂·6H₂O (36.6 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и рz (7.0 мг, 0.088 ммоль) растворяли в смеси 5 мл N,N-диметилформамида и 10 мкл концентрированной HClO₄, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 105 °C в течение 2 суток. Полученный кристаллический осадок красного цвета промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 33.6 мг (68%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA. ИК спектр, v/см⁻¹: 419(сл.), 443(сл.), 468(сл.), 650(сл.), 690(сл.), 771(ср.), 800(сл.), 823(сл.), 884(сл.), 1039(сл.), 1112(сл.), 1385(с.), 1436(с.), 1517(ср.), 1589(ср.), 1654(с.), 2854(ср.), 2926(ср.), 3449(сл., широкая). Найдено (%): C, 40.2; H, 4.0; N, 6.7; S, 12.0. Вычислено (%) для

 $[\text{Co}_3(\text{btdc})_3(\text{pz})(\text{dmf})_2] \cdot 3.7 \text{DMF} \cdot 5.8 \text{H}_2 \text{O} \ (\text{C}_{51.1} \text{H}_{67.5} \text{N}_{7.7} \text{O}_{23.5} \text{S}_6 \text{Co}_3)$: C, 40.0; H, 4.4; N, 7.0; S, 12.5.

Синтез [Co₃(btdc)₃(dmf)₄]·2DMF·2H₂O (8). Навески Co(NO₃)₂·6H₂O (29.7 мг, 0.1 ммоль) и H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида, обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при $110\,^{\circ}$ C. Фиолетовые блочные кристаллы были получены через 2 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Co₃(btdc)₃(5,5'-dmbpy)₂]·5DMF (9). Навески Co(ClO₄)₂·6H₂O (36.6 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 5,5'-dmbpy (36.8 мг, 0.2 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой и нагревали при 130 °C в течение 2 суток. Полученный красный кристаллический осадок промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 33.5 мг (61%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA. ИК-спектр, v/см⁻¹: 436 (ср.), 664 (сл.), 729 (сл.), 767(ср.), 795 (сл.), 815 (ср.), 1039 (ср.), 1091 (сл.), 1116 (сл.), 1163 (сл.), 1251 (ср.), 1324 (ср.), 1382 (с.), 1424 (с.), 1485 (ср.), 1528 (с.), 1601 (с.), 1678 (с.), 2842 (сл.), 2927 (сл.), 3086 (сл.), 3441 (сл., широкая). Найдено (%): C, 49.4; H, 4.0; N, 6.2; S, 12.3. Вычислено (%) для [Co₃(btdc)₃(5,5'-dmbpy)₂]·3DMF·H₂O (C₆₃H₅₉N₇O₁₆S₆Co₃): C, 49.2; H, 3.8; N, 6.4; S, 12.5.

Синтез [Ni(btdc)(4,4'-bpy)(H₂O)₂] (10). Навески Ni(NO₃)₂·6H₂O (29.1 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и 4,4'-bpy (15.6 мг, 0.1 ммоль) растворяли в смеси 2.5 мл N,N-диметилформамида, 2.5 мл воды и 5.5 мкл ледяной уксусной кислоты, затем герметизировали в реакторе из тефлона и нагревали в стальном автоклаве при 110 °C в течение 2 суток. Полученный кристаллический осадок зеленого цвета промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 23.0 мг (46%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 438 (ср.), 471 (сл.), 519, 567 (ср.), 600 (ср.), 633 (ср.), 648 (ср.), 671 (сл.), 733 (сл.), 752 (сл.), 777 (с.), 814 (с.), 887 (сл.), 1009 (сл.), 1038 (сл.), 1070 (сл.), 1100 (сл.), 1121 (сл.), 1217 (ср.), 1372, 1414 (ср.), 1435 (ср.), 1512 (ср.), 1547 (ср.), 1609 (ср.), 3391(сл.), 3639 (сл., широкая). Найдено (%): С, 47.4; H, 3.1; N, 5.7. Вычислено (%) для [Ni(btdc)(4,4'-bpy)(H₂O)₂] (С₂₀H₁₆N₂O₆S₂Ni): С, 47.7; H, 3.2; N, 5.6.

Синтез [Ni(azobpy)(H₂O)₄](btdc) (11). Навески Ni(NO₃)₂·6H₂O (58.2 мг, 0.2 ммоль), H₂btdc (50.8 мг, 0.2 ммоль) и azobpy (36.8 мг, 0.2 ммоль) растворяли в смеси 2.5 мл N,N-диметилформамида, 2.5 мл воды и 22 мкл ледяной уксусной кислоты, затем герметизировали в реакторе из тефлона и нагревали в стальном автоклаве при 110 °C в течение 2 суток. Полученный кристаллический осадок красного цвета промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 108.0 мг (81%). Состав и структура продукта были

определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 461 (сл.), 498 (сл.), 521 (сл.), 532 (сл.), 554 (ср.), 575 (с.), 648 (ср.), 696 (ср.), 781 (с.), 827 (ср.), 845 (ср.), 885 (ср.), 1022 (сл.), 1038 (ср.), 1117 (сл.), 1190 (сл.), 1225 (сл.), 1366 (с.), 1420 (ср.), 1439 (с.), 1514 (ср.), 1564 (с.), 1603 (ср.), 3291 (ср., широкая). Найдено (%): С, 42.2; H, 3.6; N, 9.9. Вычислено (%) для [Ni(azobpy)(H₂O)₄](btdc) (С₂₀H₂₀N₄O₈S₂Ni): С, 42.3; H, 3.6; N, 9.9.

Синтез [Zn(ttdc)(2,2'-bpy)]·DMA·4H₂O (12). Навески Zn(NO₃)₂·6H₂O (29.7 мг, 0.1 ммоль), H₂ttdc (22.8 мг, 0.1 ммоль) и 2,2'-bpy (15.6 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 120 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMA (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 52.2 мг (86%). Состав и структура продукта определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 414 (ср.), 424 (ср.), 495 (сл.), 517 (сл.), 638 (сл.), 652 (сл.), 660 (сл.), 669 (сл.), 690 (сл.), 732 (ср.), 769 (с.), 789 (с.), 868 (сл.), 901 (сл.), 970 (сл.), 1019 (ср.), 1031 (ср.), 1063 (сл.), 1095 (ср.), 1158 (сл.), 1189 (сл.), 1252 (сл.), 1328 (с.), 1381 (с.), 1445 (с.), 1482 (с.), 1582 (с.), 1600 (с.), 3034 (сл.), 3061 (сл.), 3074 (сл.), 3099 (ср.), 3415 (сл., широкая). Найдено (%): С, 49.2; Н, 4.4; N, 8.4; S, 10.8. Вычислено (%) для [Zn(ttdc)(2,2'-bpy)]·1.5DMA·0.5H₂O (C₂₄H_{24.5}N_{3.5}O₆S₂Zn): С, 49.1; Н, 4.2; N, 8.3; S, 10.9.

Синтез [Zn2(ttdc)2(dabco)]·4.2DMA·1.6H2O (13-Zn). Навески Zn(NO₃)2·6H₂O (59.4 мг, 0.2 ммоль), H₂ttdc (45.6 мг, 0.2 ммоль) и dabco (11.2 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамида и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 110 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали ДМАА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 83.3 мг (92%). Состав и структура продукта определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 414 (сл.), 476 (сл.), 532 (сл.), 582 (сл.), 685 (сл.), 773 (с.), 893 (сл.), 919 (сл.), 1012 (ср.), 1055 (ср.), 1095 (ср.), 1171 (ср.), 1265 (ср.), 1325 (с.), 1381 (с.), 1485 (с.), 1620 (с.), 2890 (сл.), 2942 (ср.), 3088 (ср.), 3431 (ср., широкая). Найдено (%): С, 42.5; H, 5.0; N; 8.3. Вычислено для (%) [Zn₂(ttdc)₂(dabco)]·4.2DMA·1.6H₂O (С_{38.8}H_{57.0}N_{6.2}O_{13.8}S_{4.0}Zn_{2.0}): С, 42.9; H, 5.2; N, 8.0.

Синтез [Cu₂(ttdc)₂(dabco)]·2.2DMA·3.5H₂O (13-Cu). Навески Cu(NO₃)₂·4H₂O (48.4 мг, 0.2 ммоль), H₂ttdc (45.6 мг, 0.2 ммоль) и dabco (11.2 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамида и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 110 °С в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали ДМАА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 84.6 мг (94%). Состав и структура продукта определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 498 (ср.), 597 (сл.), 690 (сл.), 768 (с.), 794 (ср.), 887 (сл.), 1013 (ср.), 1054 (ср.), 1110 (сл.), 1168 (ср.), 1262 (ср.), 1327 (с.), 1385 (с.), 1489 (с.), 1624 (с.), 2893 (сл.), 2940 (ср.), 3015 (сл.), 3090 (сл.), 3446 (ср., широкая). Найдено (%):

C, 38.8; H, 4.2; N; 6.5. Вычислено для (%) [$Cu_2(ttdc)_2(dabco)$]·2.2DMA·3.5 H_2O ($C_{30.8}H_{42.8}N_{4.2}O_{13.7}S_{4.0}Cu_{2.0}$): C, 39.1; H, 4.5; N, 6.2.

Синтез [ZnCu(ttdc)₂(dabco)]·3DMA·3H₂O (13-ZnCu). 13.0 мг соединения 13-Zn помещали в 1.5 мл 0.01 М Cu(NO₃)₂·4H₂O в ДМАА при 60 °C на 28 дней. Полученные кристаллы промывали ДМАА (3×5 мл), высушивали на воздухе. Состав и структура продукта определены с помощью методов РФА и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Синтез [Zn2(ttdc)2(4,4'-bpy)]·3DMA (14). Навески Zn(NO₃)2·6H₂O (59.4 мг, 0.2 ммоль), H₂ttdc (45.6 мг, 0.2 ммоль) и 4,4'-bpy (15.6 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 110 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMA (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 70.5 мг (70%). Состав и структура продукта определены с помощью метода РСА. ИК спектр, v/см⁻¹: 420 (сл.), 499 (сл.), 568 (сл.), 593 (сл.), 641 (ср.), 688 (сл.), 729 (сл.), 770 (ср.), 811 (ср.), 853 (сл.), 898 (сл.), 1016 (сл.), 1047 (сл.), 1071 (ср.), 1098 (сл.), 1191 (сл.), 1216 (сл.), 1265 (сл.), 1328 (с.), 1381 (с.), 1414 (с.), 1485 (с.), 1577 (с.), 1611 (с.), 2922 (сл.), 3093 (сл.), 3415 (сл., широкая). Найдено (%): С, 44.7; H, 3.8; N, 6.7; S, 12.7. Вычислено для [Zn₂(ttdc)₂(4,4'-bpy)]·3DMA·H₂O (С₃₈H₄₁N₅O₁₂S₄Zn₂) (%): C, 44.8; H, 4.0; N, 6.7; S, 12.6.

Синтез [Cd3(btdc)3(bpa)(dmf)2] (15). Навески Cd(NO₃)2·4H₂O (30.9 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и bpa (9.2 мг, 0.05 ммоль) растворяли в смеси 0.35 мл 1,2-пропандиола и 1.25 мл N,N-диметилформамида в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 130 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMF (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 30.1 мг (52%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA. ИК-спектр, v/см⁻¹: 415 (ср.), 459 (сл.), 489 (сл.), 542 (сл.), 647 (сл.), 667 (сл.), 769 (ср.) (сл.), 792 (сл.), 811 (сл.), 883 (сл.), 1021 (сл.), 1035 (сл.), 1100 (сл.), 1222 (сл.), 1281 (ср.), 1373 (с.), 1434 (с.), 1520 (с.), 1556 (с.), 1655 (с.), 1793 (сл.), 2926 (ср.), 3072 (ср.), 3379(ср., широкая). Найдено (%): C, 40.6; H, 2.7; N, 4.1.; S, 14.0. Вычислено (%) для [Cd₃(btdc)₃(bpa)(dmf)₂] (C₄₈H₃₈N₄O₁₄S₆Cd₃): C, 40.5; H, 2.7; N, 3.9.; S, 13.6.

Синтез [Cd₃(btdc)₃(dabco)(dmf)₂]·3DMF·H₂O (16). Навески Cd(NO₃)₂·4H₂O (30.9 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и dabco (5.6 мг, 0.05 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 110 °C в течение 2 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Cd₂(btdc)₂] (17). Навески Cd(NO₃)₂·4H₂O (3.1 мг, 0.01 ммоль) и H₂btdc (2.5 мг, 0.01 ммоль) растворяли в 1 мл N,N-диметилформамида и нагревали в запаянной стеклянной ампуле при 130 °C в течение 2 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Cd3(btdc)3(dmf)4]·5DMF (18). Навески Cd(NO₃)2·4H₂O (3.1 мг, 0.01 ммоль) и H₂btdc (2.5 мг, 0.01 ммоль) растворяли в 2 мл N,N-диметилформамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 80 °C в течение 7 суток. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Cd(btdc)(dmf)₂]·DMF (19). Навески $Cd(NO_3)_2·4H_2O$ (3.1 мг, 0.01 ммоль) и H_2 btdc (2.5 мг, 0.01 ммоль) растворяли в 2 мл N,N-диметилформамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 60 °C в течение 2 месяцев. Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA.

Синтез [Cd7(btdc)7(bpa)2(dmf)2(H2O)2]·15DMF·2H2O (20). Навески Cd(NO₃)2·4H₂O (30.9 мг, 0.1 ммоль), H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) и bpa (5.2 мг, 0.028 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида. Реакционную смесь выдерживали в ультразвуковой бане в течение 30 минут. Раствор в стеклянной запаянной ампуле нагревали при 110 °C в течение 2 суток. Образовавшиеся бесцветные пластинчатые кристаллы промывали ДМФА (3×5) мл) и сушили на воздухе. Выход: 36.3 мг (60%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода PCA. ИК-спектр (KBr), v/см⁻¹: 421 (сл.), 506 (сл.), 550 (сл.), 598 (сл.), 662 (сл.), 695 (сл.), 771 (ср.), 813 (ср.), 887 (сл.), 917 (сл.), 1021 (сл.), 1045 (сл.), 1065 (сл.), 1107 (сл.), 1199 (сл.), 1252 (сл.), 1382 (с.), 1435 (с.), 1516 (с.), 1561 (с.), 1654 (с.), 2806 (сл.), 2932 (сл.), 3071 (сл.), 3389 (ср., широкая). Найдено (%): С, 40.6; Н, 4.6; N, 7.2; S, 9.8. Вычислено (%)для $[Cd_7(btdc)_7(bpa)_2(dmf)_2(H_2O)_2] \cdot 17DMF \cdot 6H_2O$ $(C_{151}H_{201}N_{23}O_{55}S_{14}Cd_7)$: C, 40.6; H, 4.5; N, 7.2; S, 10.0.

Синтез [Cd₇(btdc)₇(bpe)₂(dmf)₂]·15DMF·3H₂O (21) осуществляли в условиях, идентичным соединению 20, с использованием bpe (5.1 мг, 0.028 ммоль). Образовавшиеся бесцветные игольчатые кристаллы промывали ДМФА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход: 37.3 мг (62%). Состав и структура были определены с помощь метода РСА. ИКспектр (КВг), *v*/см⁻¹: 413 (сл.), 548 (сл.), 660 (сл.), 766 (с.), 816 (ср.), 878 (сл.), 973 (сл.), 1006 (сл.), 1039 (сл.), 1101 (сл.), 1218 (сл.), 1247 (сл.), 1375 (с.), 1431 (с.), 1509 (с.), 1565 (с.), 1604 (с.), 1661 (с.), 2855 (сл.), 2922 (сл.), 2960 (сл.), 3076 (сл.), 3424 (ср., широкая). Найдено (%): С, 42.3; H, 4.4; N, 7.4; S, 10.3. Вычислено (%) для [Cd₇(btdc)₇(bpe)₂(dmf)₂]·18DMF·H₂O (C₁₅₄H₁₈₄N₂₄O₄₉S₁₄Cd₇): С, 42.0; H, 4.2; N, 7.6; S, 10.2.

Синтез [Pb₂(btdc)₂] (22). Навески Pb(NO₃)₂·2H₂O (36.7 мг, 0.1 ммоль) и H₂btdc (25.4 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилформамида и нагревали в стеклянной виале

с завинчивающейся крышкой при 130 °C в течение 2 суток. Полученные бесцветные кристаллы промывали ДМФА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 32.1 мг (70%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА. ИК-спектр, v/cm^{-1} : 561 (сл.), 656 (сл.), 801 (ср.), 816 (сл.), 924 (сл.), 1016 (сл.), 1053 (сл.), 1088 (сл.), 1383 (с.), 1468 (ср.), 1626 (с.), 1678 (с.), 2943 (ср., широкая). Найдено (%): C, 26.3; H, 1.0. Вычислено для [Pb₂(btdc)₂] ($C_{20}H_8O_8S_4Pb_2$) (%): C, 26.1; H, 0.9.

Синтез [Pb3(ttdc)3(dma)2] (23). Навески Pb(NO₃)2·2H₂O (36.7 мг, 0.1 ммоль) и H₂ttdc (22.8 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой при 100 °C в течение 3 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали ДМАА (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 18.6 мг (51%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА. ИК-спектр, v/см⁻¹: 422 (сл.), 681 (сл.), 764 (ср.), 1097 (сл.), 1173 (ср.), 1323 (с.), 1369 (с.), 1481 (с.), 1541 (с.), 1597 (ср.), 2926 (сл.), 3073 (ср.), 3447 (ср., широкая). Найдено (%): С, 2.6; Н, 1.6; N, 1.8. Вычислено (%) для [Pb₃(ttdc)₃(dma)₂] (С₃₂H₂₄N₂O₁₄S₆Pb₃): С, 26.0; Н, 1.6; N, 1.9.

Синтез [Pb(ttdc)(dma)] (24). Навески Pb(NO₃)₂·2H₂O (36.7 мг, 0.1 ммоль) и H₂ttdc (22.8 мг, 0.1 ммоль) растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамида и нагревали в стеклянной виале с завинчивающейся крышкой сначала при 70 °C в течение 2 суток, затем при 100 °C в течение 2 суток. Полученный бесцветный кристаллический осадок промывали DMA (3×5 мл) и сушили на воздухе. Выход 9.9 мг (19%). Состав и структура продукта были определены с помощью метода РСА. ИК-спектр, v/см⁻¹: 426 (ср.), 473 (сл.), 498 (сл.), 590 (ср.), 611 (сл.), 681 (ср.), 789 (ср.), 858 (сл.), 899 (сл.), 963 (сл.), 1022 (ср.), 1090 (ср.), 1171 (ср.), 1323 (с.), 1354 (с.), 1478 (с.), 1558 (с.), 1589 (ср.), 2926 (сл.), 3088 (сл.), 3435 (сл., широкая). Найдено (%): С, 25.7; Н, 2.0; N, 2.3. Вычислено (%) для [Pb(ttdc)(dma)_{0.7}] (С_{10.7}H_{8.3}N_{0.7}O_{4.7}S₂Pb): С, 26.0; Н, 1.7; N, 2.0.

2.2 Физико-химические методы

ИК-спектры в диапазоне 4000–400 см $^{-1}$ регистрировали в таблетках КВr на фурьеспектрометре «Scimitar FTS 2000».

Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе «NETZSCH TG 209 F1» при линейном нагревании образцов в атмосфере Ar или He со скоростью 10 град/мин в интервале температур от 25 до $600\,^{\circ}$ C.

Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе «VarioMICROcube».

Данные рентгенофазового анализа получены на порошковом дифрактометре «Bruker D8 Advance» (излучение Cu-K α , $\lambda = 1.54178$ Å) или на порошковом дифрактометре «Shimadzu XRD 7000S» (излучение Cu-K α , $\lambda = 1.54178$ Å).

Спектры фотолюминесценции регистрировали на приборе Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3, оборудованном ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, монохроматором возбуждения/эмиссии и детектором FL-1073 PMT. Квантовый выход измеряли с помощью интегрирующей сферы.

Данные энергодисперсионного анализа были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6700F с анализатором EX2300BU.

Анализ пористой структуры проводили методами адсорбции азота при 77 К или диоксида углерода при 195 К на газоадсорбционном анализаторе Quantochrome's Autosorb iQ. Контроль температуры образца 195 К осуществляли с помощью криокулера Cryostat CryocoolerTM с точностью 0.05 K; баню с жидким азотом использовали для поддержания температуры образца 77 К. Изотермы адсорбции и десорбции диоксида углерода и азота измеряли в интервале относительных давлений p/p_0 от 10^{-6} до 0.995. Удельную площадь внутренней поверхности рассчитывали из изотерм, используя стандартные модели БЭТ, Ленгмюра и методом DFT. Распределение пор по размерам рассчитывали с применением DFT подхода.

Измерение изотерм адсорбции газов и паров при 273 и 298 К проводили на том же оборудовании с использованием рециркуляционного сосуда Дьюара и термостата TERMEX Cryo-VT-12 для поддержания температуры образцов с точностью $0.1~{\rm K}.$ Измерение изотерм адсорбции—десорбции проводили в диапазоне давлений от 1 до $800~{\rm Topp}.$ Для расчетов количества адсорбированного газа использовали соотношения p-V-T, предоставляемые базой данной NIST.

Измерения намагниченности поликристаллических образцов проводили с помощью магнитометра Quantum Design MPMS-XL SQUID в диапазоне 1.77-300 К при магнитных полях до 10 к9. Температурные зависимости намагниченности M(T) измеряли при нагреве образца после его охлаждения либо в нулевом магнитном поле, либо в заданном магнитном поле, а также при охлаждении образца.

2.3 Монокристальный рентгеноструктурный анализ

Дифракционные данные для монокристаллов соединений **1–3**, **5**, **9**, **11**, **13-ZnCu**, **15**, **18**, **19**, **22–24** получены при 140 K, 150 K или 290 K на автоматическом дифрактометре Agilent Xcalibur, оснащенным двухкоординатным детектором AtlasS2 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{МоК}\alpha) = 0.71073$ Å, ω -сканирование с шагом 0.25° или 0.5°).

Определение параметров элементарной ячейки, интегрирование, учет поглощения проводили с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника».

Дифракционные данные для монокристаллов соединений $1@2C_6H_6$, 4, 6–8, 10, 12, 13-Zn, 16, 17, 20, 21 получены при 100 К (при 210 К для соединения 20) на синхротронной станции "БЕЛОК" Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD ($\lambda = 0.74500$ Å, ω -сканирование с шагом 1.0°). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проводили с использованием пакета программ XDS [51]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [52] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника».

Дифракционные данные для монокристалла соединения **14** получены при 150 K на дифрактометре Bruker D8 Venture, оснащенным КМОП-детектором PHOTON III (Мо-I μ S 3.0 микрофокусный источник, фокусировка с помощью зеркал Монтеля, λ (МоК α) = 0.71073 Å, ω - и ϕ -сканирование с шагом 0.5°). Учет поглощения проводили с помощью SADABS. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL. Позиции атомов водорода органических лигандов рассчитаны геометрически и уточнены по модели «наездника».

2.4 Квантово-химические расчеты

Все расчеты по теории функционала плотности (DFT) проводились при периодических граничных условиях с помощью пакета моделирования Vienna Ab initio (VASP 5.4.4) [53] с использованием метода PAW [54]. Были использованы потенциалы PBE PAW (версия 5.4) для всех элементов и обменно-корреляционных функционалов. Атомы Zn, S, O, N и C, а также электроны 3d4p, 3s3p, 2s2p, 2s2p и 2s2p рассматривались как валентные электроны. Для атомов H рассматривался электрон 1s.

2.5 Методики активации металл-органических координационных полимеров для газоадсорбционных измерений

Навеску соединений **4**, **9**, **12** помещали в 4 мл хлористого метилена на 5 дней. Каждый день кристаллы образца декантировали и заливали новой порцией хлористого метилена. Через 5 дней кристаллы образца декантировали и подвергли вакуумной обработке при комнатной температуре в течение 30 минут. Финальная активация образца осуществлялась непосредственно в ячейке сорбтометра в динамическом вакууме (10⁻⁸ бар). Активация **4** проводилась при 180 °C в течение 6 часов. Активация **9** проводилась при 30 °C в течение 1 часа. Активация **12** проводилась при 100 °C в течение 12 часов.

Навеску соединения **16-Си** помещали в 5 мл ацетона на 5 дней. Каждый день кристаллы образца декантировали и заливали новой порцией ацетона. Через 5 дней кристаллы образца декантировали и подвергли вакуумной обработке при комнатной температуре в течение 30 минут. Последующая активация образца проводилась непосредственно в ячейке сорбтометра в динамическом вакууме (10⁻⁸ бар) при 180 °С в течение 6 часов.

Навеску соединения **17** помещали в 10 мл ацетона на 5 дней. Каждый день кристаллы образца декантировали и заливали новой порцией ацетона. Через 5 дней кристаллы образца декантировали и подвергли вакуумной обработке при комнатной температуре в течение 30 минут. Последующая активация образца проводилась непосредственно в ячейке сорбтометра в динамическом вакууме (10⁻⁸ бар) при 180 °C в течение 6 часов.

2.6 Эксперименты по разделению углеводородов в жидкой фазе

Свежесинтезированный образец соединения **17** (100 мг) помещали в стеклянную склянку с завинчивающейся крышкой, содержащей 10 мл смеси бензол-циклогексан в соотношении 1:1 (по объему), на 5 дней. Затем кристаллы очень быстро отфильтровывали, промывали двумя порциями метанола по 5 мл и переносили в склянку, куда добавляли 0.7 мл d₆-диметилсульфоксида (ДМСО-d₆) и несколько капель концентрированной соляной кислоты. Смесь обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Далее раствор переносили в пробирку для ЯМР объемом 5 мл и регистрировали спектры ЯМР ¹Н на ЯМР спектрометре Bruker 500 МГц Advance. Соотношение бензола и циклогексана в смеси определяли по соотношению интегралов пиков, соответствующих бензолу (7.3–7.4 ррт) и циклогексану (1.4 ррт), с поправкой на количество протонов.

2.7 Получение образцов МОКП с гостями для записи спектров фотолюминесценции

Навески свежесинтезированных кристаллических образцов **23** и **24** (по 50 мг) помещали в 5 мл соответствующей жидкости — тиофена (**T**), бензола (**B**), пиридина (**P**) на

5 дней. После этого кристаллы быстро отфильтровывали на воронке Бюхнера и помещали			
в пробирку с герметичной крышкой.			

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез и строение металл-органических координационных полимеров

В работе были получены и исследованы 27 новых металл-органических координационных полимеров, структуры которых установлены методом РСА, а фазовая идентичность и химический состав подтверждены набором физико-химических методов. Все соединения, формулы и методы их характеризации приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Обозначения, формулы и методы характеризация координационных полимеров, полученных в данной работе

Обозначение	Формула, установленная по данным РСА	Методы характеризации
соединения	(при ее отсутствии – по данным элементного	
	анализа)	
1	[Mn3(btdc)3(2,2'-bpy)2]·4DMF	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
1@2C ₆ H ₆	$[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2] \cdot 2C_6H_6$	PCA
2	[Mn3(btdc)3(5,5'-dmbpy)2]·5DMF	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
3	[Mn(btdc)(4,4'-dmbpy)]	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
4	$[Mn2(btdc)2(2,2'-bpy)(dmf)] \cdot 0.5DMF$	PCA
5	[Mn ₂ (btdc) ₂ (5,5'-dmbpy)(dmf)]·DMF	PCA
6	[Co ₃ (btdc) ₃ (2,2'-bpy) ₂]·4DMF	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
7	$[\text{Co}_3(\text{btdc})_3(\text{pz})(\text{dmf})_2] \cdot 4\text{DMF} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
8	[Co ₃ (btdc) ₃ (dmf) ₄]·2DMF·2H ₂ O	PCA
9	[Co ₃ (btdc) ₃ (5,5'-dmbpy) ₂]·5DMF	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
10	[Ni(btdc)(4,4'-bpy)(H ₂ O) ₂]	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
11	[Ni(azobpy)(H ₂ O) ₄](btdc)	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
12	[Zn(ttdc)(2,2'-bpy)]·DMA·4H ₂ O	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
13-Zn	[Zn ₂ (ttdc) ₂ (dabco)]·4.2DMA·1.6H ₂ O	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
13-Cu	[Cu ₂ (ttdc) ₂ (dabco)]·2.2DMA·3.5H ₂ O	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
13-ZnCu	[ZnCu(ttdc) ₂ (dabco)]·3DMA·3H ₂ O	РСА, РФА, ЭДС
14	$[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]\cdot 3DMA$	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
15	[Cd ₃ (btdc) ₃ (bpa)(dmf) ₂]	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
16	[Cd ₃ (btdc) ₃ (dabco)(dmf) ₂]·3DMF·H ₂ O	PCA
17	[Cd ₂ (btdc) ₂]	PCA
18	[Cd ₃ (btdc) ₃ (dmf) ₄]·5DMF	PCA
19	[Cd(btdc)(dmf) ₂]·DMF	PCA
20	$[Cd_7(btdc)_7(bpa)_2(dmf)_2(H_2O)_2]\cdot 15DMF\cdot 2H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
21	$[Cd_7(btdc)_7(bpe)_2(dmf)_2]\cdot 15DMF\cdot 3H_2O$	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
22	[Pb ₂ (btdc) ₂]	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
23	[Pb ₃ (ttdc) ₃ (dma) ₂]	РСА, РФА, ТГА, ЭА, ИК
24	[Pb(ttdc)(dma)]	PCA

3.1.1 Металл-органические координационные полимеры на основе Mn²⁺

При нагревании смеси перхлората марганца, H₂btdc и 2,2'-bpy в ДМФА при 120 °C образуются бесцветные кристаллы соединения $[Mn_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]\cdot 4DMF$ (1). По данным рентгеноструктурного анализа, соединение 1 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/c$. Независимая часть соединения 1 содержит два катиона Mn²⁺. Каркас основан на линейном трехъядерном вторичном строительном блоке $\{Mn_3(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^1)_4(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^2)_2(2,2'-bpy)_2\}$ (рисунок 36a). Одно из колец молекулы 2,2'-bpy разупорядочено по двум позициям. Длины связей Mn-O находятся в диапазоне от 2.065(2) до 2.272(2) Å, расстояния Mn-N-B диапазоне от 2.201(2) до 2.294(5) А. Каждый трехьядерный фрагмент в соединении 1 связан с шестью соседними через шесть мостиковых анионов $btdc^{2-}$, что приводит к образованию трехмерного координационного полимера (рисунок 36б). Тиофеновые кольца всех анионов $btdc^{2-}$ находятся в *анти*-конформации, а углы между ними составляют $\sim 157^{\circ}$ и \sim 180°. Соединение 1 имеет одномерные четырехугольные каналы размером 5 \times 4 Å, тянущиеся вдоль кристаллографической оси с. В каналах находятся разупорядоченные гостевые молекулы ДМФА. Доступный для гостей объем пустот в соединении 1, оцененный программой PLATON [55], составляет 34%.

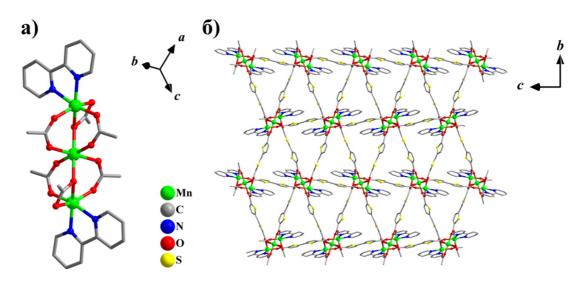


Рисунок 36 — Структура координационного полимера 1: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения 1 вдоль кристаллографической оси *a* (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

При нагревании смеси перхлората марганца, H_2 btdc и 5,5'-dmbpy в ДМФА при 130 °C образуются бесцветные пластинчатые кристаллы соединения [Mn₃(btdc)₃(5,5'-dmbpy)₂]·5DMF (2). По данным PCA, соединение 2 кристаллизуется в моноклинной

пространственной группой симметрии $P2_1/c$. Хоть асимметричная единица 2 содержит три неэквивалентных иона марганца, координационное окружение двух терминальных ионов Mn²⁺ незначительно отличается между собой двугранными углами и длинами связей. Соединение 2 содержит трехъядерные ВСБ аналогичные тем, что были выделены в соединении 1 (рисунок 37а). Длины связей Мп-О находятся в диапазоне от 2.0990(11) до 2.3372(11) Å, а длины связей Mn-N составляют 2.2233(14) и 2.2595(14) Å. В отличие от соединения 1 тиофеновые фрагменты аниона $btdc^{2-}$ в этом МОКП находятся в син-положениях. Каждый ВСБ в соединении 2 связан с четырьмя соседними с помощью двух двойных и двух одинарных мостиковых лигандов $btdc^{2-}$, что приводит к образованию двумерной структуры с прямоугольными окнами 4 × 6 Å (рисунок 376). Слои параллельны кристаллографической плоскости ас и чередуются вдоль оси b, образуя двухслойную кристаллическую упаковку, которой разупорядоченные гостевые молекулы ДМФА находятся в межслоевом пространстве и в окнах слоев координационного полимера. Доступный для гостей объем пустот 2, оцененный программой PLATON [55], составляет 41%.

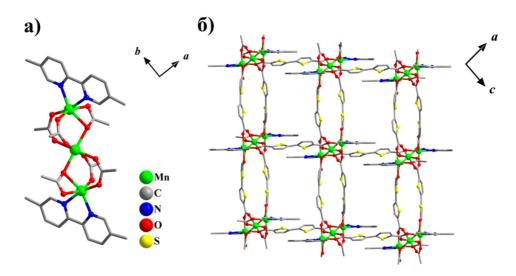


Рисунок 37 — Структура координационного полимера 2: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения 2 вдоль кристаллографической оси b (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

Нагреванием смеси перхлората марганца, H_2 btdc и 4,4'-dmbpy в ДМФА при 120 °C получены бесцветные кристаллы соединения [Mn(btdc)(4,4'-dmbpy)] (3). По данным рентгеноструктурного анализа, соединение 6 кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии P–1. Соединение 3 основано на биядерном $\{Mn_2(RCOO)_4\}$ строительном блоке, состоящем из двух эквивалентных ионов марганца(II). Атом Mn(1) имеет искаженное пентагонально-бипирамидальное

координационное окружение, содержащее два атома кислорода одной хелатной карбоксилатной группы, три атома кислорода двух мостиковых карбоксилатных групп и два атома азота хелатного лиганда 4,4'-dmbpy. Два катиона $\mathrm{Mn^{2+}}$ соединены между собой двумя мостиковыми карбоксилатными группами в биядерный фрагмент { $\mathrm{Mn_2}(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1,\kappa^2)_2(\mathrm{RCOO-}\kappa^2)_2(4,4'\text{-dmbpy})_2$ } (рисунок 38а). Длины связей $\mathrm{Mn-O}$ находятся в диапазоне от 2.1980(16) до 2.3390(16) Å, а расстояния $\mathrm{Mn-N}$ составляют 2.2331(19) Å и 2.2881(18) Å. Тиофеновые фрагменты всех анионов $\mathrm{btdc^{2-}}$ находятся в *анти-*конформации с двугранным углом 180° между их плоскостями. Каждый ВСБ в соединении **3** соединен мостиковыми анионами $\mathrm{btdc^{2-}}$ с четырьмя соседними, что приводит к образованию слоев с прямоугольными окнами размером 5 × 11 Å. Слои расположены в кристаллографических плоскостях [-2 4 -2] и [2 -4 2] и образуют двухслойную кристаллическую плотно упакованную структуру без свободного объема, доступного для гостевых молекул растворителя.

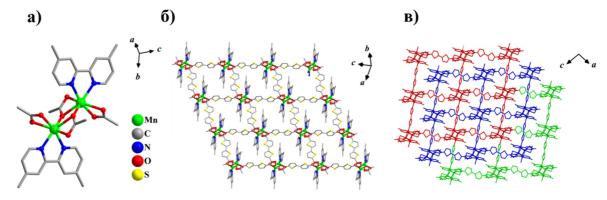


Рисунок 38 — Структура координационного полимера **3**: строение вторичного строительного блока (а); вид слоя (б) и упаковка слоев (в) соединения **3**. Атомы водорода не показаны для большей ясности.

При более низкой температуре (110 °C) в качестве побочного продукта в процессе $[Mn^{2+}]:[btdc^{2-}]:[2,2'-bpy]$ синтеза соединения **1** при соотношении реагентов 2:2:1 образуются бесцветные блочные кристаллы соединения $[Mn_2(btdc)_2(2,2'$ bpy)(dmf)]·0.5DMF (4). По данным рентгеноструктурного анализа, соединение 4 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии P2/c. Соединение 7 содержит два кристаллографически независимых ${\rm Mn}^{2+}$. Координационное окружение атом ${\rm Mn}(1)$ содержит пять атомов кислорода трех карбоксилатных групп и два атома азота молекулы 2,2'-bpy. При этом две из трех карбоксилатных групп координированы бидентатно с одной короткой связью Мп-О и с одним длинным контактом Mn···O. Координационное число Mn(1) можно описать как 5+2. Длины связей Mn(1)-O находятся в диапазоне от 2.113(2) до 2.239(3) Å, контакты

Mn(1)···О составляют 2.506(3) и 2.663(3) Å, а длины связей Mn(1)–N равны 2.228(3) Å и 2.234(3) Å. Атом Mn(2) находится в октаэдрическом окружении, состоящем из пяти атомов кислорода, принадлежащих пяти карбоксилатным группам и одного атома кислорода координированной молекулы ДМФА, разупорядоченной по четырем позициям. Расстояния Mn(2)—О находятся в диапазоне от 2.086(3) до 2.227(3) Å. Катионы Mn(1) и Mn(2) связаны между собой тремя мостиковыми карбоксилатными группами, $\{Mn_4(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^1)_4(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^2)_4(2,2'-1,\kappa^2)_4($ фрагмент образуя четырехъядерный bpy) $_2(dmf)_2$ } (рисунок 39a). Тиофеновые кольца половины анионов btdc 2 - находятся в синположениях, тогда как кольца другой половины анионов btdc²- находятся в антиположениях. Каждый четырехъядерный ВСБ соединен четырьмя двойными мостиковыми лиганадми btdc²⁻ с четырьмя соседними BCБ, что приводит к образованию широких слоев (рисунок 39б), параллельных кристаллографической плоскости bc. Соединение 4 имеет треугольные каналы размером 5×8 Å, тянущиеся вдоль оси a. Каналы заполнены разупорядоченными координированными и гостевыми молекулами ДМФА. Доступный для гостевых молекул объем пустот 4, оцененный с помощью программного обеспечения PLATON [55], составляет всего 7%.

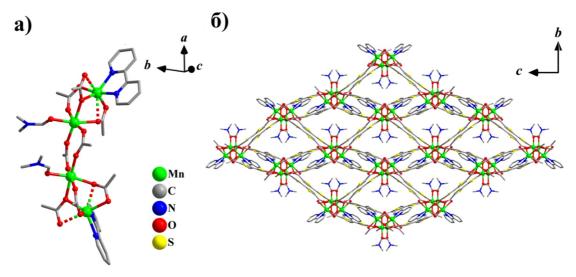


Рисунок 39 — Структура координационного полимера **4**: строение вторичного строительного блока (а); проекция фрагмента слоя соединения **4** вдоль кристаллографической оси *a* (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

При низкой температуре, несколько более чем проводился соединения 2 (120 °C) и при соотношении реагентов $[Mn^{2+}]$: $[btdc^{2-}]$:[5,5'-dmbpy] = 2:2:1 в побочного образуются качестве продукта бесцветные кристаллы соединения $[Mn_2(btdc)_2(5,5'-dmbpy)(dmf)] \cdot DMF$ **(5)**. Согласно **PCA** соединение 5 данным

кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/n$. Координационный полимер 5 также основан на четырехъядерном ВСБ, но его структура отличается от структуры координационного полимера 4. Соединение 5 содержит два кристаллографически независимых катиона Mn^{2+} . Атом Mn(1) находится в искаженном октаэдрическом координационном окружении, состоящем из двух атомов кислорода двух мостиковых карбоксилатных групп, двух атомов кислорода хелатной карбоксилатной группы и двух атомов азота лиганда 4,4'-dmbpy. Октаэдрическое координационное окружение атома Mn(2) состоит из пяти атомов кислорода пяти карбоксильных групп и атома кислорода координированной молекулы ДМФА. Длины связей Мп-О находятся в диапазоне от 2.0861(17) до 2.3848(18) Å, расстояния Mn–N составляют 2.221(2) и 2.246(2) \mathring{A} . С помощью мостиковых карбоксилатных групп катионы Mn^{2+} соединяются в последовательности Mn(1)-Mn(2)-Mn(2)-Mn(1) в виде линейного четырехъядерного ВСБ $\{Mn_4(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^1)_6(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^2)_2(4,4'-dmbpy)_2(dmf)_2\}$, который расположен в центре инверсии (рисунок 40a). Тиофеновые фрагменты всех btdc²- анионов находятся в античетырехъядерный ВСБ конформации. Каждый соединен четырьмя мостиковыми лигандами $btdc^{2-}$ с четырьмя соседними, в результате чего образуются широкие слои с четырехугольными окнами 5×3 Å (рисунок 40б). Слои чередуются вдоль направления $[1 \ 0 \ -1]$, что приводит к образованию каналов, тянущихся вдоль кристаллографической оси а и заполненных координированными и гостевыми молекулами ДМФА. Доступный для гостевых молекул объем пустот в соединении 5, оцененный с помощью программы PLATON [55], составляет 25%.

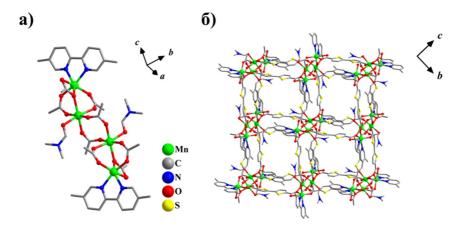


Рисунок 40 — Структура координационного полимера **5**: строение вторичного строительного блока (а); проекция фрагмента слоя соединения **5** вдоль кристаллографической оси a (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

Большинство условий синтеза (соотношение $[Mn^{2+}]$: $[btdc^{2-}]$, концентрации реагентов, диапазон температур, растворитель, время реакции) для соединений 1-5 либо идентичны, либо очень близки. Переменными параметрами в данной системе являются соотношение $[Mn^{2+}]$:[N-донорный лиганд] и положение метильных заместителей в молекуле 2,2'-bpy. Такая стратегия эксперимента позволяет выявить ряд взаимосвязей между условиями проведения реакции и структурой ВСБ, а также топологией получаемых структур. Например, уменьшение мольного соотношения $[Mn^{2+}]$:[N-донорный лиганд] в реакционной смеси от 2:1 при синтезе соединений 4 и 5 до 1:2 при синтезе соединений 1 и 2 снижает соотношение $[Mn^{2+}]$:[N-донорный лиганд] в химических формулах получаемых координационных полимеров. Так, в соединениях 4 и 5 соотношение $[Mn^{2+}]$:[N-донорный лиганд] равно 4:2, а в соединениях 1 и 2 оно составляет 3:2.

Кроме состава, изменяется структура вторичных строительных блоков в соединениях 1 – 5. Эффект функционализации 2,2'-bpy можно увидеть путем сравнения соединений, основанных на трехъядерных ВСБ (1 и 2) и четырехъядерных ВСБ (4 и 5). В этих парах соединений метильные заместители в молекуле 2,2'-bpy не влияют на химический состав или локальные особенности кристаллической структуры, так как ВСБ имеют схожее строение. Такого результата можно было ожидать, учитывая, что структура ВСБ основном определяется расположением лигандов вокруг металлов. Поэтому, с одной стороны, метильные группы в молекуле 5,5'-dmbpy не влияют на геометрию молекулы N-донорного лиганда и не создают стерических препятствий для его координации. С другой стороны, метильные заместители декорируют периферию карбоксилатных ВСБ и могут накладывать некоторые ограничения на упаковку вторичных строительных блоков, а также на топологию координационного полимера. В результате тот же самый трехъядерный BCБ $\{Mn_3(RCOO)_6(L_N)_2\}$ в соединении 1 выступает в роли шестисвязного узла, что приводит к образованию формированию трехмерного каркаса, а в соединении 2 из-за уменьшения его связности до четырех образуется многослойная двухмерная сеть. Следует отметить и некоторые закономерности в изменениях пористости эти соединений. Относительная пористость соединений 1 (34%) и 4 (7%), содержащих 2,2'-bpy, оказывается ниже, чем у соединений 2 (41%) и 5 (25%), содержащих 5,5'-dmbpy. Можно предположить, что боковые метильные группы на поверхности ВСБ создают определенные стерические ограничения, препятствующие более плотной упаковке этих звеньев и в конечном итоге приводящие к увеличению объема пор металл-органических координационных полимеров.

Интересно, что соединение **6**, содержащее лиганд 4,4'-dmbpy, имеет совершенно другое строение ВСБ. Хорошо известно, что электронодонорные метильные группы в *пара*-положении увеличивают нуклеофильность донорного атома азота в пиридиновом кольце и, в конечном счете, силу координационного взаимодействия. Это может быть определяющим фактором, поскольку соотношение [Mn²⁺]:[N-донорный лиганд] в соединении **3** равно 1:1, что является самым высоким значением для ряда соединений **1** – **5**. Это явно указывает на более сильную координационную способность лиганда 4,4'-dmbpy по сравнению с 5,5'-dmbpy или незамещенным 2,2'-bpy [56].

3.1.2 Металл-органические координационные полимеры на основе Co²⁺

Металл-органические координационные полимеры **6** - **9** основаны на схожих вторичных строительных блоках $\{Co_3(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1,\kappa^1)_4(\mu\text{-RCOO-}\kappa^1,\kappa^2)_2\}$. Вероятной причиной образования схожих вторичных строительных блоков этих соединений являются близкие условия синтеза, которые направляет процесс «самосборки» по одному и тому же общему пути. Эквимолярные количества соли Co^{2+} и H_2btdc образуют промежуточные продукты с нейтральным зарядом $\{Co_3(RCOO)_6\}$, в которых координационные места у терминальных атомом кобальта заняты молекулами растворителя (соединение **8**). В случае присутствия в системе N-донорного лиганда часть координированных молекул ДМФА (соединение **7**) или все молекулы растворителя (соединения **6** и **9**) в координационной сфере катиона кобальта замещаются на соответствующие молекулы рz, 2,2'-bpy и 5,5'-dmbpy.

При нагревании смеси нитрата кобальта, H_2 btdc и 2,2'-bpy в DMF при 110 °C образуются фиолетовые кристаллы соединения $[Co_3(btdc)_3(2,2'-bpy)_2]\cdot 4DMF$ (6). По данным PCA, соединение 6 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/c$. Независимая часть структуры содержит два катиона Co^{2+} . Каждый фрагмент $\{Co_3(RCOO)_6(2,2'-bpy)_2\}$ (рисунок 41a) в соединении 6 выступает в качестве шестисвязного узла и соединен мостиковыми лигандами $btdc^{2-}$ с шестью соседними такими же фрагментами, что приводит к образованию трехмерного пористого металл-органического координационного полимера (рисунок 416). Длины связей Co-O находятся в интервале от 2.0110(2) до 2.209(2) Å; длины связей Co-N составляют 2.079(2) и 2.131(3) Å. Полученный каркас имеет прямоугольные каналы размером 6×5 Å, тянущиеся вдоль кристаллографической оси c и заполненные гостевыми молекулами ДМФА (рисунок 41a). Доступный для гостей объем пустот в соединении a0, рассчитанный с помощью программы PLATON [55], составляет a15%.

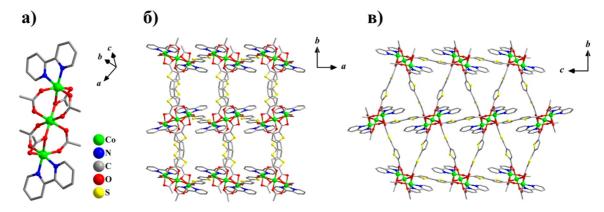


Рисунок 41 — Структура координационного полимера $\bf 6$: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения $\bf 6$ вдоль кристаллографических осей c и a (б, в). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

При нагревании смеси перхлората кобальта, H₂btdc и пиразина в ДМФА при 105 °C образуются красные кристаллы соединения $[Co_3(btdc)_3(pz)(dmf)_2]\cdot 4DMF\cdot 1.5H_2O$ (7). К реакционной смеси добавляли небольшое количество концентрированной соляной кислоты для растворения пиразина. Согласно данным РСА, соединение 7 кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии *Fddd*. Независимая часть структуры содержит два катиона Со²⁺. Одно место в координационной сфере катионов Со(1) занято атомом кислорода координированной молекулы DMF, а второе – атомом азота мостиковой молекулы пиразина, связывающей два катиона Co(1) соседних трехъядерных ВСБ (рисунок 42а). Длины связей Со-О находятся в диапазоне от 2.0129(14) до 2.1732(15) Å, расстояние Co-N составляет 2.1497(17) Å. В отличие от соединения 6, фрагменты $\{Co_3(RCOO)_6\}$ в каркасе соединения 7 связаны между собой не только анионами $btdc^{2-}$, но и молекулами пиразина. Несмотря на большее количество мостиковых лигандов, ВСБ данного каркаса являются шестисвязными, поскольку четыре лиганда $btdc^{2-}$ связываются только с двумя соседними вторичными строительными блоками, что приводит к сложной топологии с точечным символом $4^{10}.6^5$. Такая топология ранее не упоминалась и не описывалась в литературе. Расстояние между соседними фрагментами {Co₃(RCOO)₆} составляет: 13.7 Å, если ВСБ соединены одним лигандом $btdc^{2-}$, 13.3 Å, если ВСБ соединены двумя лигандами $btdc^{2-}$, и 10.9 Å, если BCБ соединены молекулами рг (расстояние измерено между центральными атомами Со(2)). Минимальное расстояние между атомами Co(1), принадлежащими соседним фрагментам, составляет всего 7.1 Å. В результате образуется трехмерный МОКП, в структуре которого имеются прямоугольные каналы размером 7×4 Å, тянущиеся вдоль кристаллографической оси a и заполненные гостевыми молекулами ДМФА и H₂O (рисунок 42б). Доступный для гостей объем пустот в соединении 10, рассчитанный с помощью программы PLATON [55], составляет 39%.

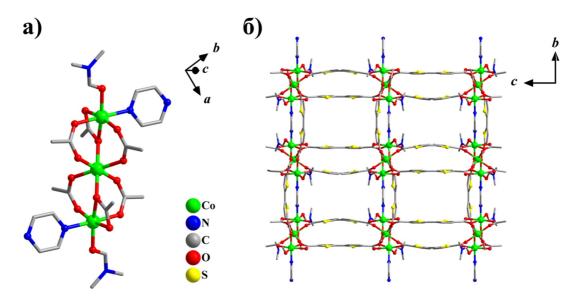


Рисунок 42 — Структура координационного полимера 7: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения 7 вдоль кристаллографической оси *a* (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

При нагревании эквимолярной смеси нитрата кобальта и H₂btdc в DMF при 110 °C образуются фиолетовые соединения $[Co_3(btdc)_3(dmf)_4] \cdot 2DMF \cdot 2H_2O$ кристаллы (8). Согласно данным РСА, соединение 8 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/c$ и имеет структуру, схожую с таковой для соединения 6. Два места в координационной сфере терминального катиона Со(1) фрагментов {Co₃(RCOO)₆} заняты двумя атомами кислорода двух координированных разупорядоченных молекул ДМФА (рисунок 43а). Длины связей Со-О находится в 2.197(4)Å. Подобно соединению диапазоне 1.958(4) до трехмерный координационный полимер 8 в своей структуре имеет прямоугольные каналы размером около 3×5 Å, находящиеся в кристаллографической плоскости ab и заполненные гостевыми молекулами растворителя (рисунок 436). Доступный для гостей объем пустот в соединении 11, рассчитанный с помощью программы PLATON [55], составляет 39% [57].

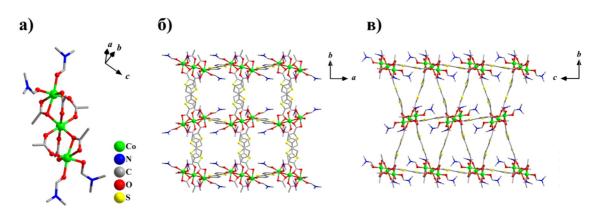


Рисунок 43 — Структура координационного полимера $\bf 8$: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения $\bf 8$ вдоль кристаллографических осей c и a (б, в). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

Красные пластинчатые кристаллы соединения $[Co_3(btdc)_3(5,5'-dmbpy)_2] \cdot 5DMF$ (9) получены при нагревании перхлората кобальта, H₂btdc и 5,5'-dmbpy в DMF при 130 °C. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение 9 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/c$. Независимая часть структуры 9 содержит три катиона Co^{2+} . Каждый фрагмент $\{Co_3(\mu\text{-RCOO}-\kappa^1,\kappa^1)_4(\mu\text{-RCOO}-\kappa^1,\kappa^2)_2(5,5'-1)\}$ dmbpy)₂} (рисунок 44a) соединен с четырьмя соседними такими же вторичными строительными блоками с помощью двух двойных и двух одинарных мостиковых лигандов $btdc^{2-}$. Таким образом, образуется двухмерная слоистая структура МОКП с прямоугольными окнами 4 × 6 Å (рисунок 44б). Длины связей Co-O находятся в интервале от 2.0196(19) до 2.2241(18) Å. Расстояния Co-N лежат в диапазоне от 2.090(2) до 2.114(2) $^{\rm A}$. Интересно, что тиофеновые фрагменты анионов ${\rm btdc}^{2-}$ находятся *син*-конформации, что нетипично для данного лиганда. Слои параллельны кристаллографической плоскости ас и чередуются вдоль оси b, образую двухслойную упаковку (рисунок 44в). Молекулы растворителя расположены в окнах координационного полимера и в межслоевом пространстве. Три из пяти гостевых молекул ДМФА разупорядочены по двум позициям. Согласно данным расчетов по программе PLATON [55], доступный свободный объем составляет 36% [58].

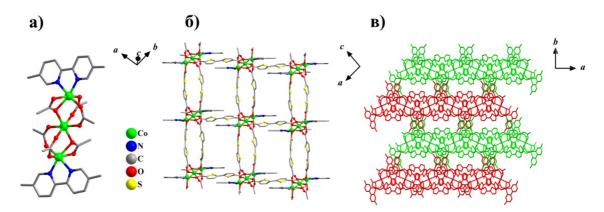


Рисунок 44 — Структура координационного полимера $\bf 9$: строение вторичного строительного блока (a); проекция фрагмента слоя соединения $\bf 9$ вдоль кристаллографических осей b (б); упаковка слоев вдоль кристаллографической оси c (в). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

3.1.3. Металл-органические координационные полимеры на основе Ni²⁺

В результате нагревания нитрата никеля, H₂btdc и 4,4'-bpy в смеси растворителей

ДМФА – вода (1:1) с добавлением небольшого количества ледяной уксусной кислоты при 110 °С были получены зеленые кристаллы соединения [Ni(btdc)(4,4'-bpy)(H_2O_{12}] (10). Согласно данным РСА, соединение 10 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии С2. Независимая часть структуры содержит один катион Ni^{2+} . Атом Ni(1) находится в октаэдрическом окружении, создаваемым двумя атомами азота двух лигандов 4,4'-bpy в аксиальных положениях, двумя атомами кислорода двух карбоксилатных групп двух лигандов $btdc^{2-}$ и двумя атомами кислорода координированных молекул воды в экваториальных положениях (рисунок 45а). Длины связей Ni–N составляют 2.069(6) и 2.090(6) Å, а длины связей Ni–O находятся в интервале от 2.043(3) до 2.086(3) Å. Каждый катион никеля(II) соединен с четырьмя другими катионами с помощью двух мостиковых молекул 4,4'-bpy и двух мостиковых анионов $btdc^{2-}$, что приводит к образованию двухмерных сетчатых структур (рисунок 45б) квадратной топологии с четырехугольными окнами размером 7 × 9 Å. Расстояния между плоскостями соседних параллельных сеток составляет около 9.7 Å. Интересно, что данные сетки расположены в трех разных ориентациях, параллельных кристаллографической оси с, что приводит к взаимному переплетению всех сеток координационного полимера с супрамолекулярного каркаса (рисунок 45_B). кристаллическая структура 10, построенная на основе слоистых мотивов, не может быть разрушена без разрыва химических связей и является трехмерным поликатенаном. Следует отметить, что феномен взаимопрорастания в слоистых МОКП по типу поликатенанов встречается достаточно редко и представляет интерес с точки зрения дизайна координационных и супрамолекулярных соединений.

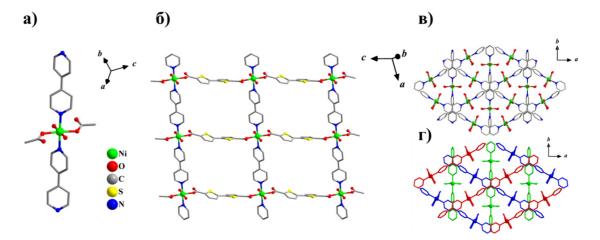


Рисунок 45 — Структура координационного полимера **10**: строение вторичного строительного блока (а); фрагмент слоя (б); схема взаимного переплетения координационных сеток в структуре супрамолекулярного каркаса (в, г). Атомы водорода не показаны для большей ясности.

При нагревании эквимолярной смеси нитрата никеля, H_2 btdc и агоbру в смеси растворителей ДМФА-вода (1:1) с небольшим добавлением ледяной уксусной кислоты при 110 °C образуются красные кристаллы соединения [Ni(azobpy)(H_2O_4](btdc) (11). По данным PCA, соединение 11 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии C2/c. Независимая часть структуры содержит один катион Ni^{2+} . Атом Ni(1) находится в октаэдрическом окружении, создаваемым двумя атомами азота двух лигандов агоbру в аксиальных положениях и четырьмя атомами кислорода четырех координированных молекул воды в экваториальных положениях. Длины связей Ni-N составляют 2.0971(15) и 2.0972(15) Å, а длины связи Ni-O находятся в интервале от 2.0443(13) до 2.1144(13) Å. С помощью молекул агоbру атомы Ni(1) соединяются в положительно заряженные полимерные цепочки, тянущиеся вдоль кристаллографической оси c. Анионы $btdc^2$ - служат в качестве противоионов. В результате цепочки $[Ni(azobpy)(H_2O)_4]^{2+}$ образуют положительно заряженные слои, параллельные плоскости ac, которые чередуются с отрицательно заряженными слоями, состоящими из анионов $btdc^2$ -, что обеспечивает общий нейтральный заряд соединения (рисунок 46) [59].

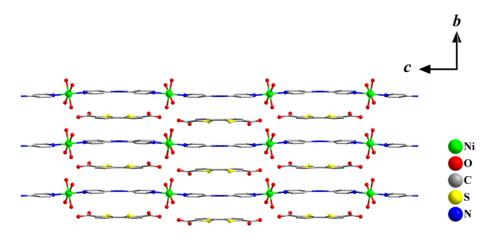


Рисунок 46 — Вид кристаллической упаковки координационного полимера **11**. Атомы водорода не показаны для большей ясности.

3.1.4 Металл-органические координационные полимеры на основе ${\bf Zn^{2+}}$

Бесцветные кристаллы соединения [Zn(ttdc)(2,2'-bpy)]·DMA·4H₂O (12) получены нагреванием эквимолярной смеси нитрата цинка, H₂ttdc и 2,2'-bpy в N,N-диметилацетамиде при 120 °C. Согласно данным PCA, соединение 12 кристаллизуется в моноклинной сингонии с хиральной пространственной группой $P2_1$. Независимая часть соединения 12 содержит четыре формульные единицы {Zn(ttdc)(2,2'-bpy)}, при этом строение каждого такого фрагмента оказывается практически идентичным. Несмотря на

схожесть разных частей структуры, попытки выявить скрытые элементы симметрии не привели к положительному результату. Атомы Zn(II) находятся в окружении, создаваемом четырьмя атомами кислорода двух хелатных карбоксилатных групп лигандов $ttdc^{2-}$ и двумя атомами азота молекулы 2,2'-bpy (рисунок 47a). Длины связей Zn-N находятся в узком диапазоне от 2.060 до 2.103 Å, в то время как длины связей Zn-O существенно различаются. Каждая карбоксилатная группа координируется к ионам Zn²⁺ через одну короткую связь Zn-O (от 1.985(7) до 2.041(7) Å) и один длинный контакт (от 2.323(7) до 2.460(7) Å). Координационное число ионов Zn^{2+} составляет 6 или, если принять во внимание неравноценные взаимодействия Zn-O, то 4+2, при этом координационный полиэдр имеет форму искаженного октаэдра. С помощью лигандов $ttde^{2-}$ катионы Zn^{2+} соединяются в зигзагообразные цепочки {Zn(ttdc)(2,2'-bpy)}, периферийная часть которых декорирована хелатными лигандами 2,2'-bpy. Полимерные цепи укладываются в слои, параллельные кристаллографической плоскости ас, а слои, в свою очередь, чередуются вдоль оси с. Соседние слои смещены друг относительно друга на половину трансляции вдоль оси а. Интересно, что боковые лиганды 2,2'-bpy соседних цепочек располагаются параллельно друг над другом с незначительным сдвигом (рисунок 47в, слева), образуя близкие π - π контакты со средними расстояниями между ароматическими плоскостями 3.55 Å, что лишь немногим больше, чем сумма ван-дер-Ваальсовых радиусов углерода. За счет таких специфичных контактов зигзагообразные цепочки «сшиваются» в трехмерную супрамолекулярную структуру 12, в которой образуются каналы в форме песочных часов с характерным размером 13 × 6 Å и узкой перетяжкой в 3 Å, тянущиеся вдоль кристаллографической оси а (рисунок 47, справа). Доступный объем для включения гостевых молекул, рассчитанный с помощью программы PLATON, составляет 42% [55]. В данном пространстве находятся молекулы растворителя ДМАА и Н2О, при этом позиции гостевых молекул N,N-диметилацетамида установлены напрямую из данных РСА, а содержание воды установлено с учетом данных термогравиметрического анализа и результатов процедуры SQUEEZE/PLATON.

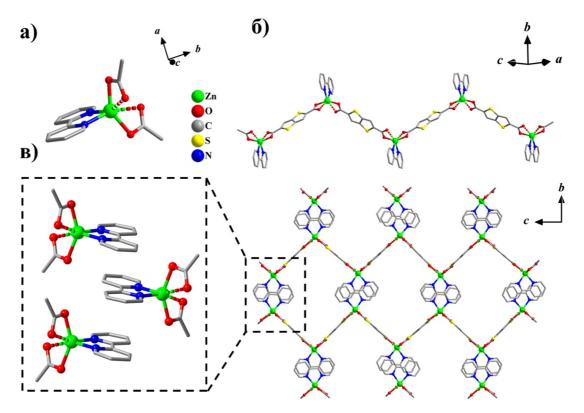


Рисунок 47 — Структура координационного полимера **12**: вторичный строительный блок (а); фрагмент цепочки (б); вид π – π взаимодействия лигандов 2,2'-bpy соседних цепочек и проекция кристаллической упаковки (вид в кристаллографической плоскости bc) (в). Пунктиром показаны слабые взаимодействия Zn···O. Гостевые молекулы и атомы водорода не показаны.

В порошковой дифрактограмме соединения **12** наблюдается заметный сдвиг рефлексов относительно теоретически ожидаемых в область меньших углов (рисунок 48). Была проведена индексация экспериментальных данных программой «Match!» [60] и определена моноклинная P-ячейка со следующими параметрами: a = 7.6987(13), b = 24.5374(13), c = 28.9346(4) Å, $\beta = 93.385(8)^\circ$, V = 5456.4 Å³. Небольшое увеличение объема элементарной ячейки примерно на 4.5%, по сравнению с данными PCA согласуется с общим сдвигом рефлексов на экспериментальной РФА в малоугловую область. Наиболее заметное относительное изменение коснулось кристаллографических параметров a (+2.0 %) и c (+3.2 %), что соответствует растяжению зигзагообразных цепочечных фрагментов {Zn(ttdc)(2,2'-bpy)}, которые, напомним, располагаются перпендикулярно направлению b [61].

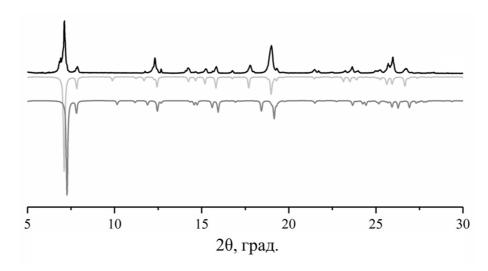


Рисунок 48 — Сравнение экспериментальной (черный) и теоретической (серый) порошковых дифрактограмм для соединения 12. Порошковая дифрактограмма темно-серого цвета (ниже) построена из данных монокристального рентгеноструктурного анализа, светло-серого (выше) — после уточнения параметров программой «Match!».

Металл-органический координационный полимер (13-Zn) получен нагреванием нитрата цинка, H_2 ttdc и dabco в ДМАА при 110 °C в течение 48 часов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соединение 13-Zn кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой P4/mmm. Независимая часть структуры содержит один катион Zn^{2+} . МОКП 13-Zn основан на двуядерных ВСБ типа «китайский фонарик» $\{Zn_2(RCOO)_4\}$, которые соединены анионами $ttdc^{2-}$ в квадратную сетку (рисунок 49а). Кроме того, эти слои соединяются с помощью молекул dabco, образуя трехмерный каркас с примитивной кубической топологией (pcu) (рисунок 49б,в). Длина связи Zn-O равна 2.019(2) Å, а Zn-N составляет 2.035(4) Å. Структура содержит трехмерную систему пересекающихся каналов двух типов. Каналы, проходящие вдоль кристаллографической оси c, имеют размер 9 × 9 Å (рисунок 49в), а каналы, проходящие поперек основных каналов, обладают меньшими размерами 3 × 6 Å (рисунок 49б). Доступный для гостей объем пустот в соединении 13-Zn, рассчитанный с помощью программы PLATON [55], составляет 66% [62].

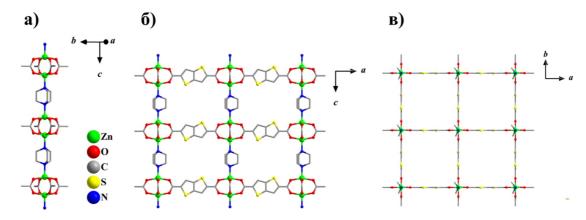


Рисунок 49 — Структура координационного полимера **13-Zn**: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения **13-Zn** вдоль кристаллографических осей b и c (б, в). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

Нагревание нитрата цинка, H2ttdc и 4,4'-bpy в N,N-диметилацетамиде при 110 °C приводит к получению соединения $[Zn_2(ttdc)_2(4,4'-bpy)]\cdot 3DMA$ (14). Согласно данным РСА, соединение 14 кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии P-1. В основе соединения **14** находится ВСБ типа «китайский фонарик» ${Zn_2(RCOO)_4(4,4'-bpy)_2}$ (рисунок 50a). Каждый такой вторичный строительный блок является шестисвязным узлом и соединяется с четырьмя другими точно такими же с помощью лигандов $ttdc^{2-}$ в экваториальных положениях и еще с двумя вторичными строительными блоками с помощью лиганда 4,4'-bpy в аксиальных положениях (рисунок 50б). В результате образуется трехмерный металл-органический координационный полимер примитивной кубической (рси) топологии. Общая кристаллическая структура соединения 14 состоит из двух идентичных взаимопроникающих сетей, связанных друг с другом через центр инверсии (рисунок 50в). Интересно, что ранее был известен аналогичный координационный полимер $[Zn_2(ndc)_2(4,4'-bpy)]$, синтезированный с использованием 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты [63], размер и геометрия которой почти такие же, как у H2ttdc. Активация соединения [Zn2(ndc)2(4,4'-bpy)] приводит к увеличению степени взаимопрорастания каркаса и к исчезновению свободного объема для гостевых молекул растворителя. Активированное соединение 14, напротив, остается пористым и имеет в своей структуре микропористые зигзагообразные каналы размером 4 × 6 Å, соединенные и окнами размером около 4 Å в диаметре. Внутренняя поверхность каналов выстлана ароматическими фрагментами лигандов 4,4'-bpy и ttdc²⁻. В порах координационного полимера находятся гостевые молекулы ДМАА, положение которых определено с помощью РСА. Несмотря на взаимопроросшую структуру соединения рассчитанный с помощью программы PLATON [55] свободный объем составляет 49%.

Хотя взаимопрорастание неизбежно уменьшает объем пор, оно также повышает общую стабильность и прочность каркаса, а также сорбционные характеристики при более низких парциальных давлениях [64].

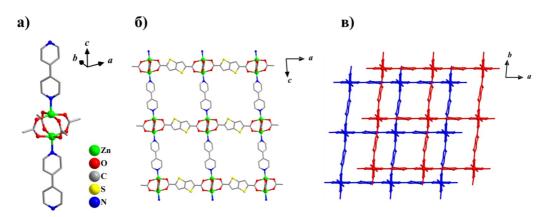


Рисунок 50 — Структура координационного полимера **14**: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения **14** вдоль кристаллографической оси b (б); вид взаимопроросшей структуры (в). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

3.1.5 Металл-органический координационный полимер на основе Cu²⁺

Постсинтетический обмен ионов металлов в МОКП можно рассматривать как альтернативный подход для получения новых МОКП, особенно распространенные методы прямого синтеза не позволяют получить кристаллические продукты, пригодные для монокристального рентгеноструктурного анализа, или с достаточной фазовой чистотой [65-68]. Порошковая дифрактограмма мелкокристаллического образца 13-Си, полученного при нагревании в ДМАА, ясно доказывает, что он имеет ту же структуру, что и 13-Zn. Несмотря на многочисленные попытки, не удалось получить кристаллы соединения 13-Си, пригодные для монокристального 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 Cu(NO₃)₂ в ДМАА на один месяц. Цвет кристаллов постепенно менялся от слегка желтого до голубого, в то время как их морфология и размер оставались неизменными на протяжении всего процесса ионного обмена (рисунок 51). Анализ содержания цинка и меди в кристаллической 13-ZnCu обмена фазе после процедуры металлов энергодисперсионной (EDX) спектроскопии показал 52%-ную степень замещения, что указывает на химический состав продукта как $[Zn_{0.96}Cu_{1.04}(ttdc)_2(dabco)].$

На основании аналитических данных и того факта, что все кристаллы имели равномерный голубой цвет, при уточнении кристаллической структуры **13-ZnCu** было зафиксировано половинное содержание атомов цинков и меди в каждой позиции. Хотя гостевые молекулы не удалось локализовать внутри каналов в связи с их сильным разупорядочением, конечный состав **13-ZnCu** был определен с помощью процедуры PLATON/SQUEEZE как [ZnCu(ttdc)₂(dabco)]·3DMA·3H₂O.

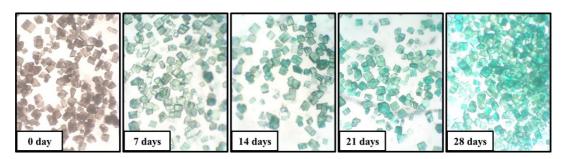


Рисунок 51 — Оптические изображения кристаллов **13-Zn**, выдержанных в 0.01 M растворе $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O/ДMAA$ при 60 °C.

Порошковые дифрактограммы образца **13-ZnCu** в сравнении с аналогичными данными для свежесинтезированных **13-Zn** и **13-Cu** подтверждает сохранение кристаллической структуры в процессе обмена металлов (рисунок 52). Попытки увеличить скорость и глубину процесса обмена металлов путем повышения температуры или концентрации ионов Cu^{2+} в растворе приводят к разрушению и аморфизации исходного кристаллического образца.

Замещение ионов металлов, вероятно, обусловлено более высокой термодинамической стабильностью соединения 13-Си по сравнению с 13-Zn. Известно, что комплексы Cu(II) характеризуются в целом более высокими константами устойчивости, по сравнению с комплексами Zn(II). Подобно классическим молекулярным комплексам, координационные полимеры на основе Cu(II) обладают более высокой гидролитической и структурной стабильностью, чем аналогичные МОКП на основе ионов Zn(II) [61]. Природа такой стабилизации может быть объяснена выигрышем в энергии стабилизации полем лиганда для иона Cu^{2+} (d^9) за счет эффекта Яна-Теллера, по сравнению с ионом Zn^{2+} (d^{10}), где энергия стабилизации полем лиганда отсутствует.

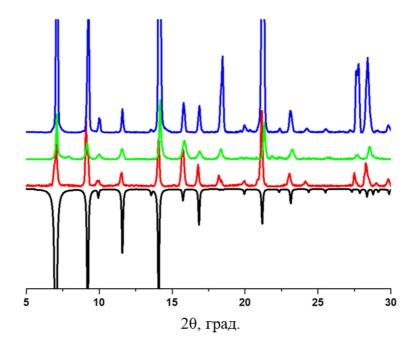


Рисунок 52 — Сравнение теоретической (черный) порошковой дифрактограммы для соединения **16-Zn** и экспериментальных для **16-Zn** (синий), **16-Cu** (зеленый) и **16-ZnCu** (красный).

3.1.6 Металл-органические координационные полимеры на основе Cd²⁺

При нагревании смеси нитрата кадмия, H₂btdc и bpa в смеси ДМФА и 1,2-130 $^{\rm o}C$ образуются бесцветные пропандиола при кристаллы соединения $[Cd_3(btdc)_3(bpa)(dmf)_2]$ (15). Согласно данным PCA, соединение 15 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/c. Независимая часть структуры соединения **15** содержит два катиона Cd²⁺. В основе МОКП находится трехъядерный ВСБ $\{Cd_3(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^2)_2(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^1)_4(N)_2(dmf)_2\}$ (рисунок 53a). Длины связей Cd–O находятся в диапазоне от 2.197(3) до 2.384(4) Å, а длина связи Cd-N составляет 2.263(4) $^{\rm A}$. Через мостиковые лиганды bpa и btdc $^{\rm 2-}$ каждый такой фрагмент связан с восьмью соседними, что приводит к образованию плотно упакованного трехмерного металлорганического координационного полимера (рисунок 53б), в котором нет свободного объема, доступного для гостевых молекул растворителя.

Стоит отметить, что синтез соединения **15** без 1,2-пропандиола приводит к образованию аморфной фазы. Вероятно, гликоль способствует образованию некоторых промежуточных комплексов, а затем замещается на молекулы растворителя ДМФА и молекулы лиганда bpa, который изначально взят в избытке [69] с образованием конечного продукта.

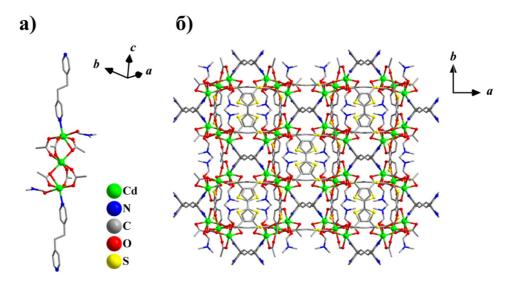


Рисунок 53 — Структура координационного полимера **15**: вторичный строительный блок (а) и проекция соединения **15** вдоль кристаллографической оси c (б). Атомы водорода не показаны для большей ясности.

Нагревание нитрата кадмия, H2btdc и dabco в ДМФА при 110 °C приводит к образованию бесцветных кристаллов соединения $[Cd_3(btdc)_3(dabco)(dmf)_2] \cdot 3DMF \cdot H_2O$ (16). Согласно данным РСА, соединение 15 кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии *Fddd*. Независимая часть структуры соединения **16** содержит два катиона Cd^{2+} , координационное окружение которых похоже на найденное в структуре соединения **15**. Вторичный строительный блок $\{Cd_3(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^2)_2(\mu-RCOO-\kappa^2)_2(\mu-RCOO-\kappa^2)_2(\mu-RCOO$ $\kappa^1, \kappa^1, \kappa^1, (N)_2(dmf)_2$ (рисунок 54a) также аналогичен найденному в структуре соединения 15. Длины связей Cd–O находятся в диапазоне от 2.225(3) до 2.7084(3) Å. Длина связи Cd(1)– N составляет 2.356(4) Å. Различие в ВСБ соединений 15 и 16 заключается в расположении N-донорного лиганда и молекулы ДМФА в координационном окружении Cd(1). В структуре соединения 15 аксиальные позиции в трехъядерном фрагменте занимают Nдонорные лиганды (рисунок 54а), в то время как в структуре соединения 16 эти позиции заняты молекулами ДМ Φ А. Посредством шести лигандов $btdc^{2-}$ и двух молекул dabco каждый трехъядерный фрагмент соединяется с шестью соседними, что приводит к образованию пористого металл-органического каркаса (рисунок 546). В каркасе Å, присутствуют размером 4 тянущиеся одномерные каналы Свободный доступный объем, кристаллографической оси *a*. рассчитанный использованием программы PLATON [55], составляет 37%. Каналы заполнены гостевыми молекулами ДМФА и воды.

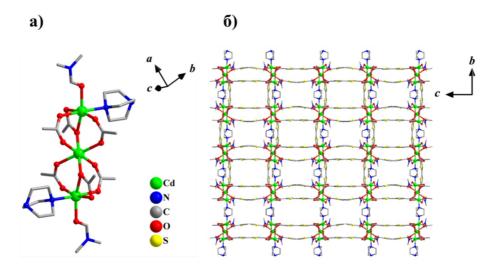


Рисунок 54 — Структура координационного полимера **16**: вторичный строительный блок (а) и проекция соединения **16** вдоль кристаллографической оси *a* (б). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

Нагревание эквимолярной смеси нитрата кадмия H₂btdc N,Nдиметилформамиде при 130 °C приводит к образованию бесцветных игольчатых кристаллов соединения [Cd₂(btdc)₂] (17). По данным PCA, соединение 17 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/c, а независимая часть структуры содержит один катион Cd^{2+} . Атом Cd(1) расположен в искаженном октаэдрическом координационном окружении, состоящем из шести атомов кислорода шести карбоксилатных групп. Каждая карбоксилатная группа лиганда $btdc^{2-}$ связывается с тремя катионами Cd^{2+} по типу μ_3 -RCOO- $\kappa^1, \kappa^1, \kappa^2$ (рисунок 55a). Длины связей Cd-O находятся в диапазоне от 2.347(9) до 2.784(11) Å. Катион Cd^{2+} и карбоксильные группы образуют полимерные слои, параллельные кристаллографической плоскости bc (рисунок 55б), которые, чередуясь вдоль оси a, соединяются мостиковыми лигандами $btdc^{2-}$ в плотно упакованный металл-органический каркас (рисунок 55в).

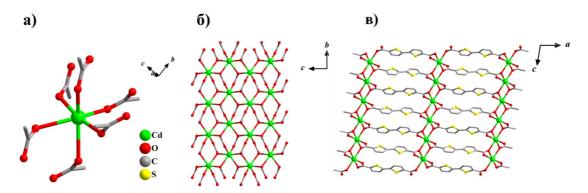


Рисунок 55 — Структура координационного полимера **17**: вторичный строительный блок (а) и проекция соединения **17** вдоль кристаллографических осей a и b (б, в). Атомы водорода не показаны для большей ясности.

В результате нагревания эквимолярной смеси нитрата кадмия и H₂btdc в ДМФА при 80 °C образуются бесцветные кристаллы соединения $[Cd_3(btdc)_3(dmf)_4] \cdot 5DMF$ (18). Согласно данным РСА, соединение 18 также кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии C2/c. Независимая часть структуры соединения 18 содержит два катиона Cd^{2+} . Как и в случае соединений 15 и 16, три иона кадмия(II) связываются друг с другом с помощью мостиковых карбоксилатных групп с образованием трехъядерного ВСБ $\{Cd_3(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^2)_4(\mu-RCOO-\kappa^1,\kappa^1)_2(dmf)_4\}$ (рисунок 56a). Одна из координированных молекул ДМФА разупорядочена по двум ориентациям. Длины связей Cd-O находятся в диапазоне от 2.257(7) до 2.503(7) Å. Каждый трехъядерный фрагмент связывается посредством шести мостиковых лигандов btdc²⁻ с четырьмя соседними с двухмерного металл-органического координационного образованием квадратной топологии с ромбическими окнами размером 5 × 6 Å (рисунок 56б). Полимерные слои располагаются параллельно кристаллографической плоскости bc, чередуясь вдоль оси а (рисунок 56в), что приводит к образованию одномерных каналов, заполненных гостевыми молекулами ДМФА. Рассчитанный с помощью программы PLATON [55] объем, доступный для включения гостевых молекул, составляет 35%.

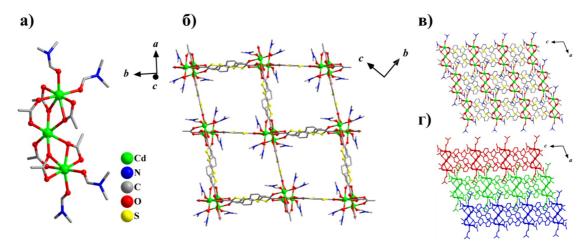


Рисунок 56 — Структура координационного полимера **18**: вторичный строительный блок (а); проекция фрагмента слоя в кристаллографической плоскости *bc* (б) и упаковка слоев (в, г). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

При нагревании эквимолярной смеси нитрата кадмия и H_2 btdc в DMF при 60 °C образуются бесцветные кристаллы соединения [Cd(btdc)(dmf)₂]·DMF (19). По данным PCA, соединение 19 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/c$. Независимая часть структуры содержит один катион Cd^{2+} . Координационное окружение Cd(1) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных

карбоксилатных групп и двух атомов кислорода двух молекул ДМФА (рисунок 57а). При этом карбоксилатные группы координируются несимметрично с образованием одной короткой (2.2250(14), 2.2398(14) Å) и одной удлиненной (2.4254(16), 2.4597(16) Å) связи Сd–О. Длины связей Cd(1)– $O_{\text{ДМФА}}$ составляют 2.2176(17) и 2.2256(17) Å. Посредством мостиковых лигандов $btdc^{2-}$ ионы Cd^{2+} соединяются в зигзагообразные полимерные цепочки $\{Cd(btdc)(dmf)_2\}$ (рисунок 57б). Цепочки укладываются в гофрированные слои параллельные кристаллографической плоскости ac, которые чередуются вдоль оси b, а межслоевое пространство заполнено гостевыми молекулами ДМФА.

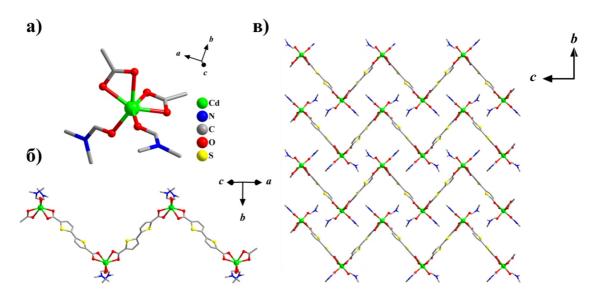


Рисунок 57 – Структура координационного полимера **19**: вторичный строительный блок (a); фрагмент цепочки {Cd(btdc)(dmf)₂} (б) и вид гофрированных слоев (в). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

На примере соединений **17** – **19** можно выявить корреляцию между температурой синтеза и структурой координационного полимера. С повышением температуры увеличивается размерность и плотность координационного полимера, а также уменьшается количество растворителя в структуре. Данная тенденция встречается в ряде других систем [70, 71]. Вероятной причиной может быть увеличение энтропии за счет перехода молекул растворителя из твердого тела в раствор. Если в соединении **19** отношение координированных молекул DMF к катионам Cd²⁺ составляет 2, то в соединении **18** это отношение равно 1.33, а в соединении **17** координированных молекул растворителя вовсе нет. Переходя в раствор, молекулы растворителя освобождают координационные места атома металла, позволяя большему числу карбоксилатных лигандов связаться с ним. Это приводит к увеличению связности вторичных строительных блоков, повышению размерности топологии МОКП и плотности структуры. Предельным

случаем такого процесса является высокоупорядоченная структура соединение **17**, в которой нет молекул растворителя, и рассчитанная плотность которой на треть больше, чем плотность соединений **18** и **19** [72].

Бесцветные кристаллы соединений [Cd₇(btdc)₇(bpa)₂(dmf)₂(H₂O)₂]·15DMF·2H₂O (20) и [Cd₇(btdc)₇(bpe)₂(dmf)₂]·15DMF·3H₂O (21) были получены нагреванием смеси Cd(NO₃)₂, H₂btdc и N-донорного мостикового лиганда (bpa или bpe, соответственно) в растворе DMF. Кристаллы 21 имеют игловидную форму, а кристаллы 20 — форму пластин. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, оба соединения кристаллизуются в триклинной пространственной группе P-1. Состав каркасов отличается природой мостикового N-донорного лиганда и наличием координированных лигандов H₂O в 20. В основе обоих соединений лежит линейный семиядерный строительный блок {Cd₇} схожего строения, поэтому более детально его структура будет рассмотрена на примере соединения 20.

Асимметрическая часть соединения 20 содержит четыре независимых катиона кадмия(II) с отличающейся геометрией и координационным окружением. Атом Cd(1) находится в центросимметричном октаэдрическом окружении, состоящем из четырех атомов кислорода, принадлежащих четырем карбоксилатным группам, и двух атомов кислорода двух координированных молекул ДМФА. Длины связей Cd(1)-Obtdc находятся в диапазоне от 2.234(4) до 2.327(3) Å, в то время как длина связи Cd(1)– $O_{\text{ЛМФА}}$ составляет 2.284(4) Å. Координационное окружение Cd(2) состоит из двух атомов кислорода хелатной карбоксилатной группы и четырех атомов кислорода, принадлежащих четырем мостиковым карбоксилатным группам. Координационное число Cd(2) равно 6, а координационная окружение имеет форму сильно искаженного октаэдра. Длины связей Cd(2)—О находятся в диапазоне от 2.168(3) до 2.562(4) Å. Координационное окружение атома Cd(3) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп (при этом один атом кислорода в каждой из СОО-групп является мостиковым между Cd(2) и Cd(3)), двух атомов кислорода двух карбоксилатных групп, хелатирующих Cd(4), и атома кислорода мостиковой карбоксилатной группы, соединяющей Cd(2) и Cd(3). Длины связей Cd(3)—О находятся в диапазоне от 2.168(3) до 2.562(4) Å. Координационное число Cd(3) равно 7 и имеет форму близкую к пентагональной бипирамиде. Координационное окружение атома Сd(4) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп, двух атомов азота, принадлежащих двум молекулам bpa, а также атома кислорода координированной молекулы воды. Длины связей Cd(4)-Obtdc находятся в интервале от 2.441(4) до 2.484(4) Å, а длина связи Cd(1)– O_{H2O} составляет 2.332(5) Å. Длины связей Cd(4)–N составляют 2.257(5) Å и 2.273(5) Å. Координационное число Cd(4) равно 7, а окружение катиона имеет форму искаженной пятиугольной бипирамиды. Семь атомов кадмия образуют семиядерный линейный ${Cd_7(RCOO)_{14}(L_N)_4(dmf)_2(H_2O)_2}$ (где L_N = пиридиновый фрагмент лиганда bpa) с последовательностью катионов в цепочке Cd(4)-Cd(3)-Cd(2)-Cd(1)-Cd(2)-Cd(3)-Cd(4)(рисунок 58a). Цепочка симметрична относительно центра (катион Cd(1)), а на ее краях располагаются координированные аквалиганды, расстояние между которыми составляет ~27 Å. Органические лиганды связывают цепочечные блоки {Cd₇} друг с другом в двух перпендикулярных направлениях, причем в направлении кристаллографической оси а в связывании участвуют три лиганда $btdc^{2-}$ и два лиганда bpa, а в направлении оси bчетыре лиганда $btdc^{2-}$. В итоге реализуются слоистые мотивы с немного искаженной плоскоквадратной топологией с размером окошек около 6 × 8 Å (рисунок 58б-г). Из 7 лигандов $btdc^{2-}$ только один имеет вытянутую *анти*-конформацию, с противоположной ориентацией атомов серы в битиофеновом остове, а остальные шесть находятся в слегка изогнутой *син*-конформации. Слои $\{Cd_7(btdc)_7(bpa)_2(dmf)_2(H_2O)_2\}$ укладываются друг над другом с небольшим сдвигом (рисунок 58д), образуя достаточно просторные каналы, позволяющие заполнять около 49% объема кристаллической структуры [55]. Данные каналы заполнены гостевыми сольватными молекулами, причем из-за сильного разупорядочения визуализировать молекулы растворителя напрямую рентгеноструктурных данных не представляется возможным.

Как и в соединении 20, кристаллическая структура 21 построена на основе семиядерных блоков {Сd₇} (рисунок 59а). Важным отличием соединения 21 является отсутствие аквалигандов на концах этих цепочек, хотя при этом пентагональнобипирамидальная геометрия с координационным числом равным 7 для периферийных атомов Cd(4) сохраняется. Недостающая позиция в полиэдре атома Cd(4) реализуется за счет дополнительной координации кислорода карбоксильной группы, связанной с аналогичным периферийным атомом Cd(4), принадлежащем соседнему блоку с образованием ромбов $\{Cd_2O_2\}$. Таким образом, в структуре **21** дискретные фрагменты {Сd₇} сцепляются друг с другом с образованием непрерывных одномерных координационных мотивов, тянущиеся вдоль кристаллографической оси с. Эти цепочечные мотивы связаны в двух перпендикулярных направлениях через мостиковые органические лиганды с образованием каркасной структуры, внутри формируются канальные поры с квадратной геометрией (рисунок 59б-г). Размер каналов составляет около 7 × 8 Å, а свободный доступный объем структуры 21, рассчитанный программой PLATON [55], составляет 48%. Каналы заполнены гостевыми молекулами $ДМ\Phi A$ и H_2O , часть из которых удалось локализовать из данных монокристальной рентгеновской дифракции.

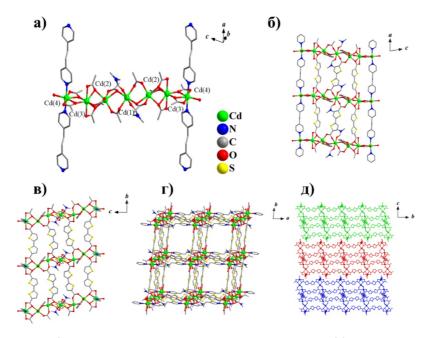


Рисунок 58 — Структура координационного полимера 20: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения 20 в разных направлениях (б — г); вид упаковки слоев вдоль кристаллографической оси a (д). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

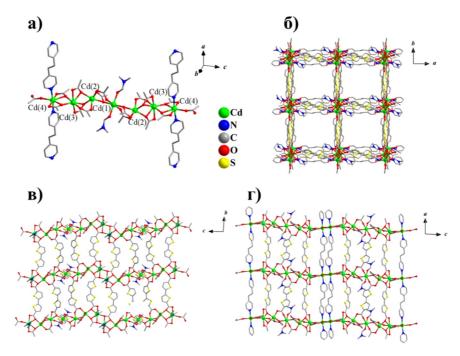


Рисунок 59 — Структура координационного полимера **21**: строение вторичного строительного блока (а); проекция соединения **21** в разных направлениях (б – г). Атомы водорода и гостевые молекулы растворителя не показаны для большей ясности.

Соединения 20 и 21 образуются селективно с высокими выходами в идентичных условиях (концентрации и соотношения компонентов, температура, состав растворителя). В этой связи интересно проанализировать, как небольшое различие в природе Nдонорного мостикового лиганда приводит к образованию либо слоистой, либо каркасной структуры. Идентичность условий синтеза приводит к формированию линейных семиядерных строительных блоков, лежащих в основе обоих структур. Фактически, вопрос различий между структурами сводится к наличию или отсутствию возможности соединения этих дискретных блоков {Сd₇} в полимерные цепочечные мотивы. Как было отмечено выше, в соединении 21 сшивка цепочечных блоков сопровождается образованием ромба $\{Cd_2O_2\}$ с расстоянием $Cd\cdots Cd = 3.84$ Å. Мостиковые N-донорные лиганды координируются к концевым атомам кадмия, соответственно, геометрия и поперечный размер лигандов должны влиять на возможность образования такого короткого контакта между катионами металлов. Рассмотрим подробнее различия в геометрии лигандов bpa и bpe в свободном виде и в структурах соединений 20 и 21, соответственно. Очевидно, что молекулы bpe и bpa отличаются подвижностью атомов С2группы, связывающей пиридиновые фрагменты. Насыщенный –СН2–СН2– фрагмент обладает большим числом степеней свободы, по сравнению с ненасыщенным -СН=СН-, ориентация которого может дополнительно стабилизироваться за счет сопряжения с ароматической системой. Это должно приводить к различиям в длине молекул, как средних значений, так и дисперсий величин. Действительно, согласно имеющейся статистике (CDS V. 2023.3.0, июнь 2024), характерный диапазон расстояний между концевыми атомами азота пиридиновых групп в свободных некоординированных молекулах составляет 9.25 ÷ 9.42 Å (среднее 9.34 Å) для bpa и 9.39 ÷ 9.43 Å (среднее 9.41 Å) для bpe. В составе МОКП 20 и 21 эти N-донорные лиганды являются мостиками между фрагментами {Cd₇}, расстояние между которыми, в свою очередь, определяется длиной битиофендикарбоксилатных анионов $btdc^{2-}$, находящихся в более короткой, изогнутой син-конформации. Это приводит к тому, что фактическое расстояние между атомами азота в кристаллических структурах составляет 9.30 Å для bpa в соединении 20 и 9.25 Å для bpe в соединении 21. Как видно из приведенных значений, лиганд bpe оказывается довольно плотно сжат между цепочечными блоками, в то время как для bpa пространство между соседними блоками {Cd₇} соответствует норме. В результате, лиганд bpa способен проявлять свою конформационную подвижность, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа в виде разупорядочения позиций, в особенности атомов -СН2-СН2- фрагмента. Расстояние между статистически связанными позициями атомов углерода в лиганде bpa в структуре 20 составляют до 1.29 Å. Такое разупорядочение заметно увеличивает эффективный поперечный размер молекулы bpa, что, по всей видимости, препятствует образованию контактов Cd···Cd между соседними блоками {Cd₇}, которые остаются дискретными, связываясь в слоистые мотивы при формировании кристаллической структуры 20. Напротив, в структуре 21 разупорядочения N-донорного мостикового лиганда нет, все атомы фиксированы на определенных позициях, соответственно, увеличения эффективного поперечного размера молекулы bpe не происходит. В результате, концы цепочечных блоков {Сd₇} могут сближаться на образование расстояния, допускающие дополнительных координационный взаимодействий между катионами Cd^{2+} и атомами кислорода кабоксилатных групп, что приводит к сшивке линейных блоков {Сd₇} в непрерывные цепочечные мотивы. Связывание таких одномерных мотивов в перпендикулярных направлениях приводит к образованию каркасной структуры 21.

Проведенный анализ геометрии мостиковых лигандов в конкретных многокомпонентных МОКП показывает, что небольшие и неочевидные на первый взгляд различия в природе очень похожих N-донорных молекул предопределяют в конечном счете топологию продуктов [73].

3.1.7 Металл-органические координационные полимеры на основе Pb²⁺

При нагревании эквимолярной смеси нитрата свинца и H₂btdc в N,Nдиметилформамиде при 130 °C образуются бесцветные кристаллы соединения [Pb₂(btdc)₂] (25). Согласно данным РСА, соединение 22 кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии I2/a. Независимая часть структуры содержит один катион Pb^{2+} . В структуре **22** каждый атом Pb(1) находится в искаженном октаэдрическом создаваемым шестью мостиковыми атомами карбоксилатных групп (рисунок 60а). В свою очередь, каждая карбоксилатная группа лиганда $btdc^{2-}$ связывается с тремя катионами Pb^{2+} по типу μ_3 -RCOO- $\kappa^1, \kappa^1, \kappa^2$. Длины связей Pb–O находятся в диапазоне от 2.330(4) до 2.778(4) Å. Катионы Pb^{2+} и карбоксилатные группы образуют слои {Pb(RCOO)₂}, перпендикулярные направлению кристаллографической оси с. Данные слои связываются через битиофеновые фрагменты, образуя плотноупакованную каркасную ламеллярную структуру (рисунок 60в). Внутри ламеллярной структуры плоскости соседних фрагментов $btdc^{2-}$ расположены друг к другу под углом 54.3°. Каких-либо специфичных взаимодействий, помимо Ван-дер-Ваальсовых контактов, между битиофеновыми фрагментами не выявлено.

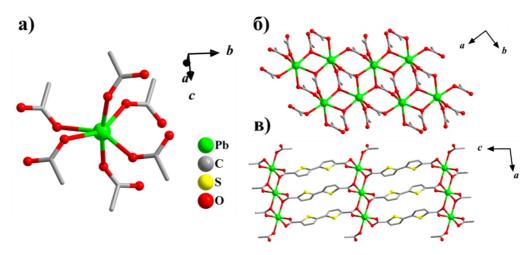


Рисунок 60 — Структура координационного полимера **22**: вторичный строительный блок (а) и проекция соединения **22** вдоль кристаллографических осей b и c (б, в). Атомы водорода не показаны для большей ясности.

При нагревании эквимолярной смеси нитрата свинца и H₂ttdc в N,Nдиметилацетамиде при 100 °C образуется соединение [Pb₃(ttdc)₃(dma)₂] (23). По данным РСА (рисунок 61a), соединение 23 кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой симметрии P-1. Независимая часть структуры содержит два катиона Pb^{2+} . Атом Pb(1) находится в окружении, создаваемым двумя атомами кислорода хелатной карбоксилатной группы, двумя мостиковыми атомами кислорода (между Рb(1) и Рb(2)), одним атомом кислорода мостиковой карбоксилатной группы и атомом кислорода N,N-диметилацетамида, разупорядоченной молекулы ПО двум позициям. Координационное число Pb(1) равно 6, а координационный полиэдр имеет форму сильно искаженной бивершинной квадратной пирамиды. В одной из полусфер вокруг атома Pb(1) нет координированных атомов, что может быть объяснено наличием у катиона Pb²⁺ неподеленной 6s электронной пары. Координационное окружение Pb(2) состоит из четырех атомов кислорода двух хелатных карбоксилатных групп, двух мостиковых атомов кислорода карбоксилатной группы, хелатно связывающих атом Рb(1), и двух атомов кислорода мостиковых карбоксилатных групп. Координационное число катиона Pb(2) составляет 8, а полиэдр можно описать как бивершинную квадратную бипирамиду. Длины связей Pb-O лежат в интервале от 2.421(3) до 2.768(3) Å, что согласуется с расстояниями для других координационных соединений свинца(II) [74]. Катионы Pb²⁺ и $ttdc^{2-}$ объединяются в цепочечные карбоксилатные группы лигандов $\{Pb_3(RCOO)_6(dma)_2\}$ (рисунок 61a), тянущиеся вдоль кристаллографической оси a. Внутри вышеперечисленных координационных связей, этих цепочек, помимо дополнительные межатомные контакты Рь...О, с расстояниями 3.054 и 3.086 Å,

указывающих на их слабую ионную природу. Данные цепочечные мотивы соединяются в трехмерный каркас через мостиковые лиганды $ttdc^{2-}$, образуя небольшие канальные поры, занятые координированными разупорядоченными молекулами растворителя N,Nдиметилацетамида (рисунок 616). Интересно, что связывание цепочек {Pb₃(RCOO)₆(dma)₂} через мостиковые тиенотиофеновые фрагменты различается в разных направлениях. Вдоль диагонали элементарной ячейки (направление [0 1 1]) мостиковые анионы $ttde^{2-}$ разнесены относительно друг друга на расстояние 6.8 Å, образуя поперечные щели шириной порядка 1.5 Å с учетом ван-дер-Ваальсовых диаметров атомов, а вдоль кристаллографической оси b элементарной ячейки (направление $[0\ 1\ 0]$) анионы $ttdc^{2-}$ образуют плотные стопки за счет межмолекулярных π $-\pi$ взаимодействий. Угол плоскости фрагментов $ttde^{2-}$ по отношению к направлению цепочек $\{Pb_3(RCOO)_6(dma)_2\}$ (ось a) составляет 13.4° , а межплоскостное расстояние составляет 3.29 Å, что хорошо соответствует характерным расстояниям для специфичных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

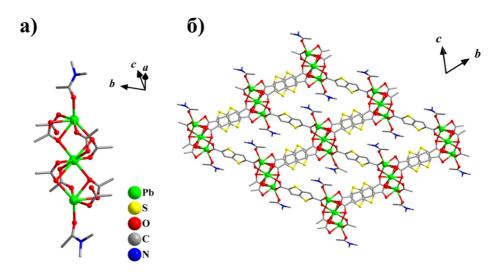


Рисунок 61 — Структура координационного полимера **23**: вторичный строительный блок (a) и проекция соединения **23** вдоль кристаллографической оси *a* (б). Атомы водорода не показаны для большей ясности.

Путем ступенчатого нагревания эквимолярной смеси нитрата свинца и H_2 ttdc в N,N-диметилацетамиде сначала при 70 °C в течение 48 часов, затем при 100 °C в течение 48 часов в виде бесцветных кристаллов было выделено соединение [Pb(ttdc)(dma)] (24). Согласно данным PCA, соединение 24 кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии *Pnma*. Независимая часть структуры содержит один катион Pb²⁺. Атом Pb(1) находится в окружении, создаваемым двумя мостиковыми

атомами кислорода двух карбоксилатных групп, четырьмя атомами кислорода двух хелатных карбоксилатных групп, причем один атом кислорода из каждой группы к тому же является мостиковым, и атомом кислорода координированной молекулы N,Nдиметилацетамида, которая разупорядочена по двум позициям. Анионы $ttdc^{2-}$ также разупорядочены. Координационное число Pb(1) составляет 7, а координационное окружение имеет форму искаженной трехвершинной квадратной пирамиды. Как и в соединении 23, наличие неподеленной электронной пары объясняет отсутствие координированных атомов в одной из полусфер атома Pb(1). Длины связей Pb-О лежат в интервале от 2.3980(3) до 2.8611(19) Å. Катионы Pb^{2+} и карбоксилатные группы лигандов $ttdc^{2-}$ объединяются в цепочечные мотивы {Pb(RCOO)(dma)} (рисунок расположенные вдоль кристаллографической оси а. Данные фрагменты соединяются друг с другом с помощью мостиковых лигандов $ttdc^{2-}$, образуя трехмерный каркас с одномерными порами, занятыми молекулами координированного растворителя (рисунок 62_B) [75].

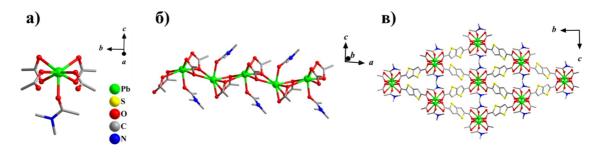


Рисунок 62 – Структура координационного полимера **24**: вторичный строительный блок (а); фрагмент цепочки {Pb(RCOO)(dma)} (б) и проекция соединения **24** вдоль кристаллографической оси *a* (в). Атомы водорода не показаны для большей ясности.

Таким образом, синтезированные координационные полимеры демонстрируют широкое многообразие структур, основанных на различных вторичных строительных блоках. Большая часть МОКП основана на весьма распространенных в химии координационных полимеров ВСБ, таких как $\{M_2(RCOO)_4\}$ или $\{M_3(RCOO)_6\}$. Две структуры содержат редкий линейный четырехъядерный ВСБ $\{M_4(RCOO)_8\}$. Некоторые соединения образуют цепочечные и слоистые мотивы, состоящие из атомов металлов и карбоксилатных групп, которые далее с помощью битиофеновых или тиенотиофеновых фрагментов формируют трехмерные координационные полимеры.

Введение вспомогательных N-донорных лигандов привело к усложнению архитектур координационных полимеров. Если мостиковые азотсодержащие лиганды

позволяют увеличить связность вторичных строительных блоков и, как следствие, размерность координационных полимеров, то хелатные лиганды обеспечивают прирост в общей прочности и стабильности соединений. На примере МОКП с производными 2,2′-бипиридила было показано, как расположение, наличие или отсутствие заместителей в нем влияет на структуру самого координационного полимера.

Возможность иона $btdc^{2-}$ принимать *син-* и *анти-*конформации является еще одним фактором, обуславливающим разнообразие полученных структур. На момент начала работы была описана только одна структура координационного полимера, в котором ион $btdc^{2-}$ находился в *син-*конформации.

3.2 Функциональные свойства полученных соединений

3.2.1 Магнитные свойства

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости для всех соединений были измерены в диапазоне 1.77 – 330 К при магнитных полях до 10 кЭ при нагреве образца после его охлаждения либо в нулевом магнитном поле (zero-field-cooled, ZFC), либо в заданном магнитном поле (field-cooled, FC), а также при охлаждении образца.

3.2.1.1 Металл-органические координационные полимеры на основе Mn²⁺

Соединения 1 – 3 сохраняли парамагнитное состояние вплоть до самой низкой доступной температуры без каких-либо аномалий, которые можно было бы отнести к дальнему магнитному упорядочению или каким-либо признакам магнитотермической необратимости, связанной с замораживанием спинов. Однако анализ данных показал, что парамагнитная часть магнитной восприимчивости $\chi_p(T)$, полученная путем вычитания обычной диамагнитного вклада, следует зависимости Кюри-Вейсса $\chi_{\rm p}(T) = N_{\rm A} \mu_{\rm 3 d d}^2 / 3 k_{\rm B}(T - \theta)$. Зато кривые $\chi_{\rm p}(T)$ демонстрируют практически идеальное поведение соединений, имеющих трехъядерные (1 и 2) и двухъядерные (3) ВСБ с антиферромагнитным (АФМ) взаимодействием магнитных моментов внутри этих ВСБ, [51] и пренебрежимо малым взаимодействием между ними. Как видно из рисунка 63, эффективные магнитные моменты $\mu_{9 \varphi \varphi}$, рассчитанные для одного иона марганца, постепенно уменьшаются при охлаждении, стремясь к насыщению при постоянном значении 3.25 - 3.31 µв 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 $\mu_{9\varphi\varphi}$ отличаются от высокотемпературных $(5.65 - 5.69 \ \mu_B)$ ровно в $\sqrt{3}$ раза, что означает уменьшение магнитного отклика трехъядерного ВСБ при низких температурах в 3 раза (пропорционально $\mu_{9\varphi\varphi}$), 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 (вставка на рисунке 63). В свою очередь, соединение **3** демонстрирует стремящийся к нулю эффективный магнитный момент при низких температурах за счет синглетного основного состояния в фрагментах $\{Mn_2\}$ с АФМ обменным взаимодействием между ионами (вставка на рисунке 63).

В высокотемпературной области эффективные магнитные моменты всех соединений 1-3 достигают близких значений 5.65-5.69 μ_B на ион марганца (рисунок 63), что очень близко к ожидаемому для изолированного иона Mn^{2+} (S = 5/2) со значением $\mu_{9\varphi\varphi}\approx 5.92$ μ_B , особенно если учесть AФM взаимодействие внутри фрагментов $\{Mn_2\}$ и $\{Mn_3\}$, все еще слабо влияющее на магнитную восприимчивость при высоких температурах. Учитывая, что ионы Mn^{2+} не имеют орбитальных моментов (L = 0), эффекты, связанные с вкладом орбитальных моментов и расщеплением в нулевом поле, обычно влияющие на поведение магнитной восприимчивости, в исследованных соединениях должны быть достаточно слабыми. Это оправдывает предыдущее описание, в котором температурные зависимости $\mu_{9\varphi\varphi}$ объяснялись исключительно АФМ взаимодействиями внутри трехъядерных (1 и 2) и двухъядерных (3) ВСБ.

Дополнительным подтверждением описания АФМ поведения, основанного на особенностях структуры координационных полимеров, являются зависимости намагниченности M(H) от напряженности магнитного поля, измеренные для МОКП 1 – **3** при T = 1.77 K. Кривые *M*(*H*) ДЛЯ соединений **1** и **2** могут быть хорошо аппроксимированы — как по форме, так и по величине — обычным выражением, основанным на функции Бриллюэна с S = 5/2, как и ожидалось для основного состояния фрагментов $\{Mn_3\}$. В случае соединения **3** зависимость M(H) близка к линейной, а намагниченность остается ниже $1 \mu_B$ на фрагмент $\{Mn_2\}$ при H=10 к Θ , что согласуется с синглетным основным состоянием двухъядерного ВСБ.

Для оценки величины обменного АФМ взаимодействия в соединении $\bf 3$, были сопоставлены данные магнитной восприимчивости с моделью для фрагмента $\{Mn_2\}$ [76]. Довольно хорошее соответствие было получено для $J/k_B=2.0~{\rm K}$ (оранжевая пунктирная линия на рисунке 63). Хотя это значение кажется небольшим, этого взаимодействия внутри двухъядерного фрагмента достаточно, чтобы управлять магнитным поведением МОКП $\bf 3$ и вызвать насыщение его магнитной восприимчивости

(или прохождение через максимум) при T < 2 К. Использование модели для оценки обменного АФМ взаимодействия магнитного поведения фрагмента $\{Mn_3\}$ — более сложная и менее надежная процедура, выходящая за рамки данной работы. Стоит отметить, что обменные АФМ взаимодействия в соединениях **1** и **2** имеют одинаковую силу, что вполне ожидаемо из-за схожего строения обоих соединений на основе трехъядерных ВСБ, и что это взаимодействие заметно сильнее, чем в двухъядерных ВСБ соединения **3**.

В низкотемпературной области, где во фрагменте $\{Mn_3\}$ ионы марганца приобретают основное состояние, напоминающее состояние одиночного иона, обычную апроксимацию Кюри-Вейсса для онжом использовать оценки силы взаимодействия между фрагментами {Мп₃}. Такой анализ для соединений 1 и 2 показал, что температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости низких температурах уходит точно в начало координат. При этом постоянная Вейсса θ равна нулю в пределах экспериментальной точности ($|\theta| < 0.1$ K), что указывает на незначительное взаимодействие между трехъядерными ВСБ, расположенными достаточно далеко друг от друга в кристаллической структуре.

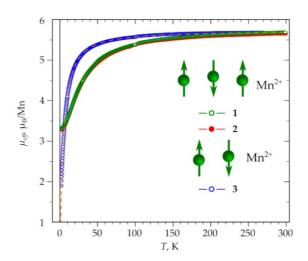


Рисунок 63 — Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента $\mu_{3\phi\phi}$ на один ион марганца для соединения 1-3.

3.2.1.2 Металл-органические координационные полимеры на основе Со²⁺

Данные, полученные для соединений **6** и **7**, не выявили зависимости от магнитотермической предыстории, что означает отсутствие каких-либо ферромагнитных или спиновых явлений замораживания. Для обоих соединений магнитная восприимчивость постепенно увеличивалась с понижением температуры до самой низкой доступной температуры 1.77 K, как и ожидалось для парамагнитных соединений, таких

 Co^{2+} . После координационные полимеры, содержащие ионы диамагнитного вклада χ_d , рассчитанная с использованием аддитивной схемы Паскаля из общей магнитной восприимчивости, оставшаяся парамагнитная составляющая молярной магнитной восприимчивости, $\gamma_p(T)$, была нанесена на график как $1/\gamma_p$ в зависимости от температуры (рисунок 64). Как видно, кривые $1/\chi_p(T)$ достаточно близки к линейным при температурах выше ~ 50 К, номинально следуя парамагнитной зависимости Кюри-Вейсса $\chi_{\rm p}(T) = N_{\rm A} \mu_{\rm 3 d d}^2 / 3 k_{\rm B}(T - \theta)$ при $\theta \approx -16$ K и -22 K для МОКП **6** и **7** соответственно. Это очень похоже на поведение, наблюдаемое для других координационных полимеров, содержащих ионы Co²⁺ [77, 78]. Учитывая отсутствие дальнего антиферромагнитного упорядочения и отклонение данных 1/хр от аппроксимации в сторону меньших значений (больших значений χ_p), наблюдаемых при низких температурах, линейные зависимости $1/\chi_p(T)$ при $T > 50 \; \mathrm{K}$ скорее случайны. Следовательно, кажущиеся значения θ не следует рассматривать как индикатор магнитных взаимодействий между ионами кобальта, принадлежащими соседним молекулам (Ј'). Фактически, гораздо меньшие значения θ были бы получены, если бы аппроксимация выполнялась в области самых низких температур (рисунок 64), что указывает, таким образом, на небольшое фактическое значение Ј'.

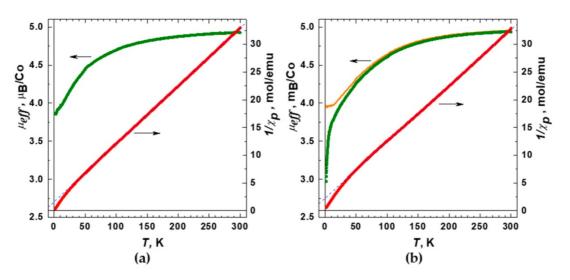


Рисунок 64 — Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ на один ион кобальта для соединений **6** (а) и **7** (б). Магнитное поле H=10 кЭ. Пунктирные синие линии показывают формальные соответствия по закону Кюри—Вейссу для области высоких температур. Оранжевая кривая на графике (рисунок б) показывает значения $\mu_{\text{эфф}}$, полученные с учетом антиферромагнитных межмолекулярных взаимодействий.

Чтобы прояснить наблюдаемое магнитное поведение, необходимо сосредоточиться на внутримолекулярном магнитном состоянии ионов Co^{2+} в трехъядерных фрагментах $\{Co_3\}$ и рассчитать эффективный магнитный момент $\mu_{9\varphi\varphi}$ с помощью зависимости Кюри.

Соответствующее уравнение для одного независимого иона кобальта имеет вид $\chi_{\rm p}(T) = N_{\rm A} \mu_{\rm 3dd}^2/3k_{\rm B}(T-\theta)$. Оба соединения 6 и 7 имеют одинаковое значение $\mu_{\rm 3dd} \approx 4.93~\mu_{\rm B}$ (при 300 К), что превышает чисто спиновое значение (3.87 µв) для изолированных высокоспиновых ионов Co^{2+} (S=3/2), что подразумевает наличие значительного орбитального вклада. За исключением низкотемпературной области (T < 20 K), температурная зависимость $\mu_{9\varphi\varphi}$ для 6 и 7 практически одинакова: с понижением температуры $\mu_{9\phi\phi}$ постепенно снижается до $\sim 4~\mu_B$ за счет сочетания одноионных эффектов расщепления в нулевом поле (частичное тушение орбитальных моментов) и АФМ взаимодействий ионов Co²⁺ внутри фрагментов {Co₃}. Такое поведение довольно схоже с тем, что сообщалось для других подобных МОКП на основе Co^{2+} [79]. Учитывая сложное магнитное основное состояние ионов Co^{2+} в октаэдрическом окружении [80], количественный анализ данных $\gamma_p(T)$ и точное определение AФM обменного взаимодействия ионов кобальта внутри тримеров (J) вряд ли достижимы. Однако данные, полученные для соединений 6 и 7, которые имеют сходное магнитное состояние трехъядерных фрагментов и отличаются расположением их в координационном полимере, дают нам возможность выявить роль слабых межмолекулярных взаимодействий. В случае соединения 6 (рисунок 64a) экстраполяция при нулевой температуре дает $1/\gamma_p(T) =$ $0~(\mu_{\rm 3dd} \sim 3.7~\mu_{\rm B})$ в пределах экспериментальной точности, что подразумевает почти илеальное парамагнитное поведение иона Co²⁺. Это подтверждает, что фрагменты {Co₃} не взаимодействуют друг с другом. Действительно, в структуре МОКП 6 все фрагменты $\{Co_3(RCOO)_6(2,2'-bpy)_2\}$ связаны только лигандами $btdc^{2-}$, что обеспечивает достаточно большое расстояние между фрагментами {Co₃} равное ~ 14 Å.

При понижении температуры ниже 20 К эффективный магнитный момент соединения 7 падает заметно быстрее, что отличается от поведения соединения 6 (рисунок 64). Столь заметные расхождения в магнитных свойствах, вероятно, указывают на дополнительное АФМ взаимодействие, которое проявляется в каркасе 7 при низких температурах. Здесь следует отметить, что введение некоторой константы Вейсса $\theta = -1.5$ К в выражение $\chi_p(T) = N_A \mu_{3\varphi\varphi}^2/3k_B(T-\theta)$ позволяет аппроксимировать низкотемпературное поведение МОКП 7 и привести кривую $\mu_{3\varphi\varphi}(T)$ точно к той же форме, что и для соединения 6 (рисунок 64b, оранжевая кривая). Это подтверждает сделанное выше предположение, что различия в магнитных свойствах этих соединениях связаны с наличием АФМ взаимодействий между фрагментами {Co₃} в координационном полимере

7. Хотя таких взаимодействий недостаточно для дальнего АФМ упорядочения в наблюдаемом интервале температур, соответствующая тенденция отчетливо проявляется в данных зависимости намагниченности М(H) от напряженности магнитного поля (рисунок 65), которые показывают заметно более низкие значения намагниченности и более медленное приближение к спин-поляризованному состоянию для соединения 7, чем для соединения 6. По-видимому, появление межмолекулярных АФМ взаимодействий в координационном полимере 7 связано с наличием пиразина в качестве мостикового лиганда, который обеспечивает относительно короткое расстояние между фрагментами {Со₃} в 7.1 Å, что приводит к некоторому дальнему магнитному упорядочению.

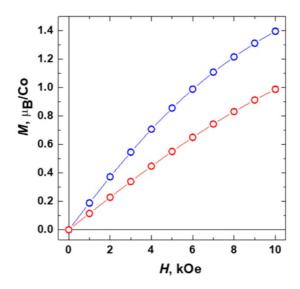


Рисунок 65 — Данные о зависимости намагниченности M(H) от напряженности магнитного поля для соединений 6 (синий) и 7 (красный), полученные при T = 1.77 K.

3.2.1.3 Металл-органический координационный полимер на основе Ni²⁺

Магнитная восприимчивость координационного полимера **10** постепенно увеличивалась с понижением температуры до минимальной доступной температуры 1.77 К, что вполне ожидаемо для парамагнитного соединения, содержащего ионы Ni^{2+} . После вычитания диамагнитного вклада, χ_d , рассчитанного с использованием аддитивной схемы Паскаля, из общей магнитной восприимчивости, оставшийся парамагнитный компонент $\chi_p(T)$ был нанесен на график как $1/\chi_p$ в зависимости от температуры (рисунок 66). Практически во всем температурном диапазоне кривая $1/\chi_p(T)$ близка к линейной, следуя парамагнитной зависимости Кюри–Вейса $\chi_p(T) = N_A \mu_{20} + \frac{1}{2} \sqrt{3} k_B(T-\theta)$ с $\theta \approx 1 - 1.5$ К. Рассчитанный $\mu_{20} + \frac{1}{2} \sqrt{3} k_B(T-\theta)$ для соединения **10** составляет 3.08 μ_B при 300 K, что близко к чисто спиновому значению (2.83 μ_B) для изолированного высокоспинового иона Ni^{2+} с S=1. Избыток величины обусловлен вкладом орбитального момента в магнитный момент иона

никеля(II). Резкое снижение значения $\mu_{^{3}\Phi\Phi}$ при температурах T < 10 K может быть связано как с расщеплением уровней ионов в нулевом поле, ожидаемым для ионов Ni^{2+} со спином S = 1, так и с наличием слабого антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами.

Следующий по важности после обменного диполь-дипольный механизм межионного взаимодействия не оказывает в данном случае определяющего влияния. Диполь-дипольное взаимодействие имеет характерный масштаб энергий $(g\mu_B)^2/r^3$ (r= расстояние между магнитными ионами), который для ионов Ni^{2+} с S=1 при имеющихся в структуре МОКП расстояниях в десятки раз меньше наблюдающихся значений θ . Попытки численного описания температурной зависимости $\mu_{3\varphi\varphi}$ с использованием подходов, описанных в [81], показали, что хорошее согласие с экспериментальными данными можно получить только при учете обоих факторов: расщепления в нулевом поле и антиферромагнитного обменного взаимодействия. На рисунке 66 прерывистой линией показаны результаты аппроксимации со значениями коэффициента расщепления $D/k_B \approx 4.8 \text{ K}$ и обменного межмолекулярного взаимодействия $zJ \approx -0.16 \text{ K}$, где z- магнитное координационное число ионов Ni^{2+} . Полученное значение D характерно для комплексов Ni(II) [81].

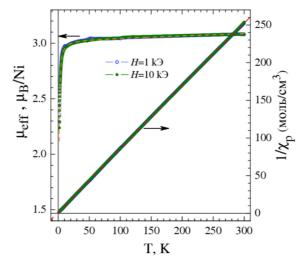


Рисунок 66 — Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента $\mu_{\mbox{\tiny 3}p}$ на один ион никеля для соединения ${\bf 10}$. Магнитное поле ${\cal H}$ = 1 и 10 к ${\bf 9}$. Красной прерывистой линией показано формальное описание кривой $1/\chi_p(T)$ зависимостью Кюри-Вейса, оранжевой прерывистой линией изображены результаты аппроксимации зависимости $\mu_{\mbox{\tiny 3}p}(T)$ с учетом расщепления уровней ионов ${\rm Ni}^{2^+}$ в нулевом поле и межионного обменного взаимодействия.

Механизмы обменного взаимодействия в соединении 10 не очевидны. Внутри слоя парамагнитные центры разделены длинными органическими лигандами $btdc^{2-}$ и 4,4'-bpy на расстояния 14.9 и 11.3 Å соответственно, что делает невозможным обменное взаимодействие между ионами Ni^{2+} в рамках одного слоя. Однако поскольку координационный полимер 13 является взаимопроросшим, то расстояние между ионами Ni^{2+} , относящимися к разным слоям, сокращается до 6.9 Å, что, по-видимому, приводит к формированию путей для слабого антиферромагнитного взаимодействия.

3.2.2 Адсорбционные свойства

Металл-органические координационные полимеры с большим доступным свободным объемом могут обладать интересными адсорбционными свойствами. Для изучения этих свойств соединения должны быть активированы путем замены гостевых молекул высококипящего растворителя на низкокипящий, при этом сохранив структуру.

3.2.2.1 Металл-органический координационный полимер [Co₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂]

Свежесинтезированные кристаллы соединения 6 активировали путем замены растворителя (на CH₂Cl₂) с последующей динамической вакуумной обработкой при 30 °C в течение 1 часа непосредственно в газоадсорбционном анализаторе. Графики изотерм адсорбции и десорбции азота при 77 К представлены на рисунке 67. Изотермы относятся к изотермам I типу по официальной классификации IUPAC, что характерно для микропористых соединений. Измеренный объем пор составляет 0.289 мл·г⁻¹ (при P/P_0 = 0.95), что соответствует ожидаемому значению (0.280 мл/г), рассчитанному с помощью программы PLATON. Это подтверждает структурную целостность и полноту активации соединения 6. Расчетные площади поверхности составляют 758 м²/г (модель Ленгмюра), $667 \text{ м}^2/\Gamma$ (модель БЭТ) и $671 \text{ м}^2/\Gamma$ (модель DFT). Распределение пор по размерам было рассчитано c использованием нелинейной равновесной модели DFT. График распределения пор по размерам (рисунок 67, вставка) показывает наличие узких пор размером около 7 Å. Такое же распределение пор по размерам было получено в результате расчета программным пакетом Zeo++ [82, 83] на основе структурных данных соединения 6.

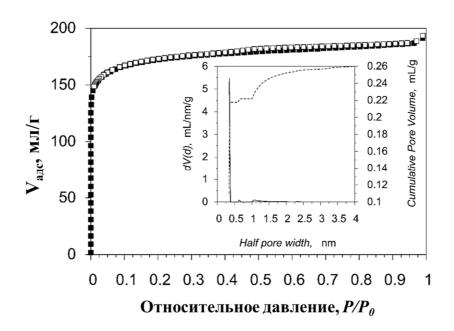


Рисунок 67 – Изотерма адсорбции азота соединением **6** при 77 K и распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT.

Более подробные адсорбционные свойства МОКП **6** были исследованы путем измерения изотерм адсорбции и десорбции для CO₂, N₂, CO, O₂ и CH₄ при 273 и 298 К. Соответствующие изотермы показаны на рисунке 68, а емкости сорбированных газов суммированы в таблице 2.

Значения адсорбционной емкости соединения 6 являются умеренными по сравнению с лучшими результатами для других МОКП с похожими текстурными характеристиками. Низкие значения рассчитанных изостерических теплот адсорбции при нулевом покрытии $Q_{\rm st}(0)$ типичны для физической адсорбции за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Это согласуются со структурой каркаса 6: координационный полимер не обладает сильными адсорбционными центрами, такими как аминогруппы или координационно ненасыщенные центры на атоме металла.

Таблица 2 – Сорбционные емкости МОКП 6 при 1 бар

Газ	273 K				$Q_{\rm st}(0)$,		
	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	кДж/моль
CO_2	57.2	2.55	11.2	35.7	1.59	7.0	26.1
CH ₄	22.5	1.00	1.6	13.4	0.60	1.0	19.7
N_2	4.7	0.21	0.6	3.5	0.16	0.4	8.8
O_2	3.5	0.16	0.5	2.4	0.11	0.3	10.3
СО	6.9	0.31	0.9	3.9	0.17	0.5	17.3

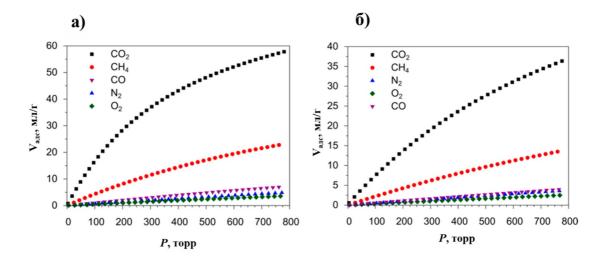


Рисунок 68 – Изотермы адсорбции углекислого газа, метана, этана и азота соединением **6** при 273 K (а) и при 298 K (б).

Коэффициенты селективности разделения бинарных газовых смесей соединения 6 обобщены в таблице 3. В зависимости от используемого метода коэффициенты селективности адсорбции газовой смеси СО2/N2 варьируются от 10.0 до 35.7 (при 273 К) и от 7.9 до 18.9 (при 298 К), что значительно выше среднего, учитывая другие пористые МОКП, не содержащие специфические центры адсорбции. Значения коэффициентов селективности, рассчитанные методом IAST, для состава газовой смеси СО2/N2 становятся еще выше, когда ее состав становится близким к составу реального промышленного дымового газа ($CO_2/N_2 = 15.85$ по объему). Коэффициент селективности адсорбции СО₂/О₂ находится в диапазоне от 9.4 до 45.4, в зависимости от температуры и подхода к расчету, что аналогично результатам, представленным для других пористых МОКП. Коэффициенты селективности адсорбции для смеси СО2/СН4 находятся в диапазоне от 2.5 до 4.8 в зависимости от температуры и используемого метода расчета. Такие значения сопоставимы многими известными также co соединениями. Полученные коэффициенты селективности адсорбции для смеси СО2/СО $(7.9 \div 20.8 \text{ при } 273 \text{ K}, 7.2 \div 15.1 \text{ при } 298 \text{ K})$ встают в один ряд с лучшими результатами, полученными для металл-органических координационных полимеров, уступая лишь некоторым рекордным значениям [84-86].

Таблица 3 – Оценка коэффициентов селективности разделения бинарных газовых смесей

Газовая	273 K			298 K			
смесь	V ₂ /V ₁	K _{H2} /K _{H1}	IAST	V ₂ /V ₁	K _{H2} /K _{H1}	IAST	
CO ₂ /N ₂	12.1	35.7	10.0	10.2	18.9	7.9	
			(16.3a)			(12.8^{a})	
CO ₂ /CH ₄	2.5	4.8	3.5	2.7	3.8	3.3	
CO ₂ /O ₂	16.3	45.4	11.5	14.9	25.4	9.4	
CO ₂ /CO	8.3	20.8	7.9	9.2	15.1	7.2	

 $^{^{}a}CO_{2}:N_{2}=15:85 (v/v)$

Значительные коэффициенты разделения CO_2/N_2 , CO_2/CO и CO_2/CH_4 , а также низкая теплота адсорбции CO_2 ставят координационный полимер **6** в число перспективных соединений для разработки эффективных материалов для процессов разделения CO_2 и N_2 , CO и CH_4 .

3.2.2.2 Фазовый переход координационного полимера [Co₃(btdc)₃(5,5'-dmbpy)₂]

Несмотря на слоистую природу соединения 9, достаточно высокий объем пустот (36%) предполагают наличие у него интересных адсорбционных свойств при условии сохранения координационной структуры после удаления гостей. Соединение удалось активировать путем обмена молекул растворителя, занимающих поры каркаса после синтеза, на более легкокипящий растворитель (на CH₂Cl₂) с последующим откачиванием в вакууме при комнатной температуре и в динамическом вакууме (10⁻⁸ бар) при 100 °C в течение 12 часов в ячейке сорбтометра. Для полученного активированного соединения записывались изотермы адсорбции и десорбции N_2 при 77 К и CO_2 при 195 К (рисунок 69). Изотерма адсорбции азота имеет вид монотонно растущей кривой и относится к III типу по номенклатуре IUPAC, характерному для непористых соединений. Несмотря на это, величина адсорбции при 1 атм достигает 84.2 мл/г, что говорит о необычно высоком для непористого вещества объеме полостей 0.13 мл/г. Рассчитанная удельная площадь поверхности по модели БЭТ моделировалась по диапазону экспериментальных точек $0.05 < P/P_0 < 0.30$ и составила 130 м²/г. Предположительно, относительно высокая емкость адсорбции и объем пор достигается за счет постепенного увеличения адсорбционных центров, в результате раздвигания слоев координационного полимера. Изотермы адсорбции СО2 выглядят более интересно и содержат две четко разделенные ступени, при $P/P_0 \sim 0.02$ и на отрезке $P/P_0 \ 0.10 - 0.15$. В результате можно рассчитать удельную площадь внутренней поверхности по Ленгмюру и объем пор для обоих состояний соединения 9: «закрытого» (в области низких давлений $1\cdot 10^{-3} < P/P_0 <$

 $7\cdot10^{-2}$) и «открытого» (в области высоких давлений $0.15 < P/P_0 < 0.64$). Менее пористая «закрытая» форма имеет удельную площадь внутренней поверхности по Ленгмюру $170 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор $0.050 \text{ см}^3/\text{г}$; «открытая» форма имеет более высокую удельную площадь внутренней поверхности по Ленгмюру $728 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор $0.202 \text{ см}^3/\text{г}$. Общий объем пор, измеренный при $P/P_0 = 0.95$, составляет $0.199 \text{ см}^3/\text{г}$. Конечная величина адсорбции CO_2 достигает 128.4 мл/г, рассчитанная удельная поверхность $151 \text{ м}^2/\text{г}$, что согласуется с таковой, полученной из данных адсорбции азота (таблица 4).

Наличие выраженных ступеней на изотермах адсорбции характерно ДЛЯ координационного полимера, структура которого меняется динамического повышении давления адсорбтива, что приводит к скачкообразному росту доступного объема пор. Разница в характере структурных изменений и в форме кривых изотерм адсорбции N₂ и CO₂ может обуславливаться двумя существенными факторами: во-первых, энергия взаимодействия молекул СО2 с МОКП заметно выше, чем в случае N2; во-вторых, температура эксперимента при адсорбции CO₂ выше, чем при адсорбции N₂, что способствует большей подвижности слоев в МОКП 9 и структурной динамике соединения. В результате, в случае СО2 достижение некоторого критического давления вызывает существенную перестройку (возможно, фазовый переход) каркаса и ступенчатый рост количества адсобированных молекул. В случае адсорбции N₂ не происходит одномоментного структурного перехода из одного состояния в другое, но наблюдается постепенное «раздвигание» слоев по мере увеличения количества фактически адсорбированного азота, которое монотонно нарастает с ростом давления. Такое поведение и близкий к линейному рост величины адсорбции можно соотнести с законом Генри для растворения газов в жидкостях. Это фактически отвечает непористому соединению с изотермой типа III, так как для каждой точки на адсорбционной кривой имеется состояние с небольшой внешней поверхностью. Возможная структурная динамика слоистого МОКП 9 отражается и на порошковых дифрактограммах, записанных для активированного образца и образца после адсорбции: видно, что большинство рефлексов совпадают с рефлексами для свежесинтезированного образца, однако также наблюдается некоторое смещение и изменение интенсивности (рисунок 70).

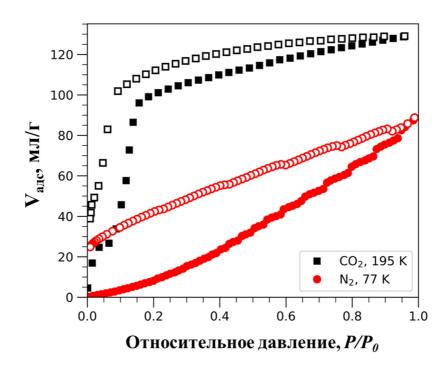


Рисунок 69 – Кривые адсорбции (закрашенные символы) и десорбции (пустые символы) диоксида углерода (195 K) и азота (77 K).

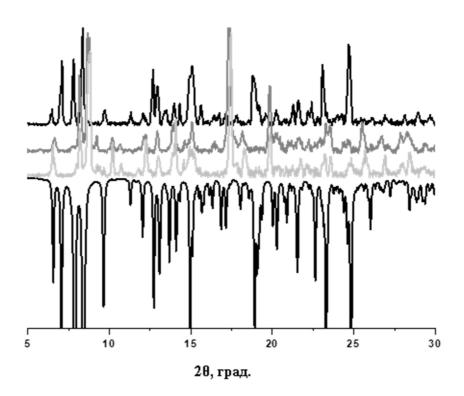


Рисунок 70 — Сравнение экспериментальных порошковых дифрактограмм для соединения 9 свежесинтезированного (черный), активированного (темно-серый) и после адсорбции (серый) в сравнении с рассчитанной из монокристальных данных (инвертированные пики).

Таблица 4 – Параметры пористой структуры МОКП 9

Газ (температура измерения)	Удельная площадь внутренней поверхности, м ² /г			Объем п	$V_{ m agc}(m N_2)^a/$ см $^3(m STP)/\Gamma$	
	Ленгмюр	BET	DFT	Общий ^а	DFT	
CO ₂ (195 K)	170 ⁶ (728 ^B)	151	239	0.199	0.159	128.4
N ₂ (77 K)	_	130	_	_	0.130	84.2

^а измеренный при $P/P_0 = 0.95$;

3.2.2.3 Металл-органический координационный полимер [Mn₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂]

Постоянная перманентная пористость соединения **1** была подтверждена измерениями изотермы адсорбции газа N_2 при 77 К. Свежесинтезированные кристаллы были активированы заменой гостевых молекул растворителя (на CH_2Cl_2) с последующей динамической вакуумной обработкой при 180 °C в течение 6 часов непосредственно в газоадсорбционном анализаторе. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К представлены на рисунке 71 и относятся к изотермам I типа по официальной классификации IUPAC, что характерно для микропористых соединений. Измеренный объем пор 0.288 см³/г (при $P/P_0 = 0.95$) соответствует ожидаемому значению (0.308 мл/г), полученному из расчетов программы PLATON. Это подтверждает структурную целостность каркаса **1**, а также полноту его активации. Расчетные площади поверхности составляют 806 м²/г (модель Ленгмюра), 707 м²/г (модель БЭТ) и 918 м²/г (модель DFT). График распределения пор по размерам, рассчитанный по модели DFT (рисунок 71, вставка), показывает наличие узких пор диаметром менее 1 нм, что хорошо согласуется с данными PCA.

Данные изотерм адсорбции и десорбции для газов (CO₂, CO, N₂, O₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ и C₂H₆) были измерены при T=273 и 298 К. Соответствующие изотермы показаны на рисунках 72 и 73.

Измеренные значения сорбционной емкости для CO_2 , CH_4 и C_2 -углеводородов сравнимы с таковыми для других МОКП с умеренной пористостью и схожей удельной площадью поверхности. Рассчитанные значения $Q_{\rm st}(0)$ для CO, N_2 и O_2 невелики, в то время как теплота адсорбции для полярной молекулы CO_2 несколько выше. Теплота адсорбции легких углеводородов неуклонно возрастает в ряду метана – ацетилен – этилен

 $^{^{6}}$ рассчитана для точек $1 \cdot 10^{-3} < P/P_0 < 7 \cdot 10^{-2}$ (до крутого подъема на адсорбционной кривой), для «закрытой» формы;

^в рассчитана для точек $0.15 < P/P_0 < 0.64$ (после крутого подъема на адсорбционной кривой), для «открытой» формы.

этан в соответствии с увеличением числа атомов в молекуле, способных взаимодействовать с внутренней поверхностью каналов соединения 1. Небольшие значения изостерических теплот адсорбции для металл-органического каркаса 4 подтверждают наличие слабых межмолекулярных взаимодействий, характерных для физической адсорбции.

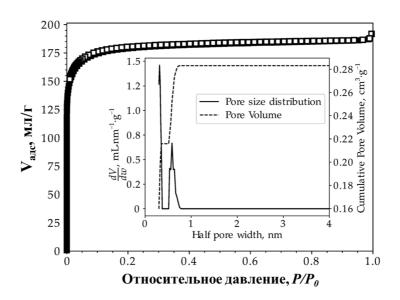


Рисунок 71 – Изотерма адсорбции азота соединением **1** при 77 К и распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT.

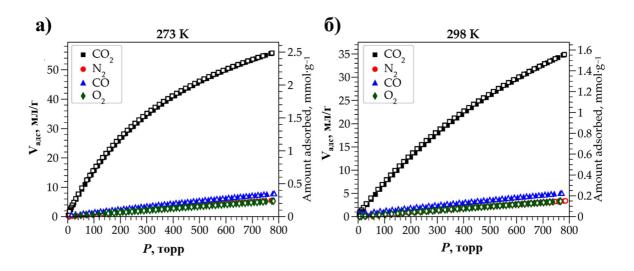


Рисунок 72 – Изотермы адсорбции углекислого газа, кислорода, угарного газа и азота соединением **1** при 273 K (а) и при 298 K (б).

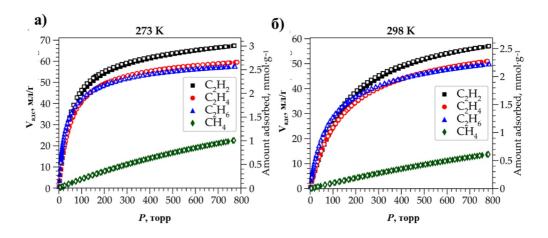


Рисунок 73 – Изотермы адсорбции метана и C_2 -углеводородов соединением **1** при 273 K (а) и при 298 K (б).

Таблица 5 – Адсорбционные емкости МОКП 1 при 1 бар

Газ	273 K				$Q_{\rm st}(0),$		
	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	кДж/моль
CO ₂	54.9	2.45	9.7	34.0	1.52	6.3	25.3
СО	7.6	0.34	0.9	4.9	0.22	0.6	12.1
N_2	5.4	0.24	0.7	3.2	0.14	0.4	15.0
O_2	5.1	0.23	0.7	3.2	0.14	0.5	13.6
CH ₄	22.2	0.99	1.6	13.3	0.59	0.9	19.4
C_2H_2	67.1	2.99	7.2	56.5	2.52	6.2	27.9
C ₂ H ₄	59.3	2.65	6.9	50.6	2.26	6.0	28.2
C ₂ H ₆	57.5	2.56	7.2	49.5	2.21	6.2	30.8

Коэффициенты адсорбционной селективности при разделении бинарных газовых смесей суммированы в таблице 6. Коэффициенты селективности для бинарной эквимолярной газовой смеси CO_2/N_2 составляют 31.0 при 273 К и 19.1 при 298 К при 1 бар (при расчете методом IAST). Рассчитанные значения селективности адсорбции весьма высокие для пористого соединения без специфических центров адсорбции CO_2 . Помимо CO_2/N_2 , многообещающие значения селективности адсорбции при расчете методом IAST при 298 К были также получены для CO_2/CO (17.0) и CO_2/CH_4 (3.6). Эти значения сравнимы с лучшими пористыми МОКП.

Таблица 6 – Оценка коэффициентов селективности разделения бинарных газовых смесей

Газовая	273 K			298 K		
смесь	V ₂ /V ₁	K _{H2} /K _{H1}	IAST	V ₂ /V ₁	K _{H2} /K _{H1}	IAST
CO ₂ /N ₂	10.2	23.8	31.0	10.6	16.2	19.1
CO ₂ /CO	7.2	8.1	25.7	6.9	5.0	17.0
CO ₂ /CH ₄	2.5	4.2	4.8	2.6	3.4	3.6
C ₂ H ₆ /CH ₄	2.6	44.9	33.4 (37.7 ^a)	3.7	29.5	24.6 (27.2 ^a)
C ₂ H ₄ /CH ₄	2.7	24.6	24.8	3.8	17.8	17.7
C ₂ H ₂ /CH ₄	3.0	21.1	29.3	4.2	15.4	19.1

 $^{^{}a}C_{2}H_{6}:CH_{4}=1:9 (v/v)$

Адсорбционные емкости C_2 -углеводородов весьма схожи, что предполагает отсутствие селективности адсорбции в их бинарных смесях. В то же время были рассчитаны значительные коэффициенты селективности адсорбции C_2H_6/CH_4 , C_2H_4/CH_4 и C_2H_2/CH_4 : 33.4, 24.8 и 29.3 при 273 К и 24.6, 17.7, и 19.1 при 298 К соответственно (1 бар, эквимолярные газовые смеси). По сочетанию селективности адсорбции C_2H_6/CH_4 и емкости адсорбции C_2H_6 соединение **1** может конкурировать с лучшими опубликованными МОКП на момент выполнения работы, а коэффициенты селективности адсорбции C_2H_4/CH_4 и C_2H_2/CH_4 также достаточно высоки. Более того, значения коэффициента селективности C_2H_6/CH_4 становится еще выше по мере того, как содержание C_2H_6 в смеси приближается к реальному составу этана в природном газе (5—10%) (таблица 6).

Нами также изучена адсорбция паров бензола (C_6H_6) и циклогексана (C_6H_{12}) при 298 К на активированном соединении **1**. Соответствующие изотермы адсорбции и десорбции представлены на рисунке 74. Адсорбционная емкость при насыщении составляет 50.2 см³/г (2.24 ммоль/г, или 14.9 массовых %) для C_6H_6 и 36.8 см³/г (1.64 ммоль/г, или 12.1 массовых %) для C_6H_{12} . Интересно, что несмотря на то, что при высоких давлениях паров наблюдается явное предпочтение адсорбции бензола по сравнению с циклогексаном ($V_{C6H6}/V_{C6H12} = 1.36$ при давлении насыщения), при низких давлениях циклогексан адсорбируется соединением **1** лучше, чем бензол, то есть подтверждается соотношением констант Генри ($K_{C6H6}/K_{C6H12} = 0.16$ или $K_{C6H12}/K_{C6H6} = 6.33$). Это достаточно редкое явление, которое ранее описывалось лишь в нескольких работах [87-89].

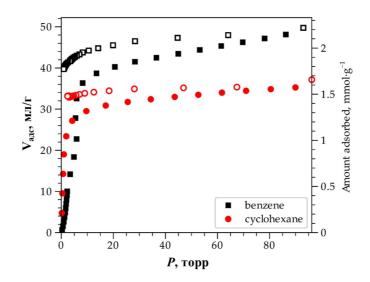


Рисунок 74 – Изотермы адсорбции-десорбции паров бензола (черный) и циклогексана (красный) при 298 К.

Предпочтительную адсорбцию бензола при высоких давлениях паров можно объяснить меньшим размером молекулы C_6H_6 , по сравнению с C_6H_{12} . Кроме этого, был выполнен рентгеноструктурный анализ соединения $\mathbf{1}$, погруженного в чистый бензол на несколько суток (100% насыщения пор). Молекулы бензола, по данным PCA, разупорядочены по трем позициям с вероятностью 0.365(2)/0.289(2)/0.346(2) (рисунок 75). На формульную единицу каркаса $\mathbf{1}$ приходится две молекулы бензола. Анализ структуры показывает существование относительно короткого взаимодействия «хозяингость»: $CH(\text{бензол})\cdots C(2,2'\text{-bpy}) = 3.170 - 3.810$ Å между первой молекулой бензола и пиридильным кольцом лиганда 2,2'-bpy и $CH(\text{бензол})\cdots C(\text{btdc}^2) = 2.996 - 3.275$ Å между первой молекулой бензола с тиофеновым кольцом одного лиганда btdc^2 -, а также взаимодействия $CH(\text{бензол})\cdots C(\text{btdc}^2) = 3.197 - 3.910$ Å для взаимодействий второй молекулой бензола и тиофенового кольца другого лиганда btdc^2 -. Обнаруженные многочисленные Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия так-же могут являться причиной предпочтительной адсорбции бензола по сравнению с циклогексаном при высоком заполнении пор.

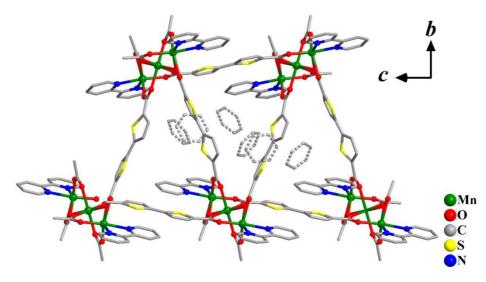


Рисунок 75 — Фрагмент кристаллической структуры $1\cdot 2C_6H_6$. Разупорядоченные гостевые молекулы бензола показаны пунктирной линией.

3.2.2.4 Металл-органический координационный полимер [Cu2(ttdc)2(dabco)]

Координационные полимеры 13-Zn и 13-Cu демонстрируют разное поведение при активации. Если 13-Cu сохраняет свою структуру после удаления гостевых молекул растворителя, то активировать 13-Zn не удалось. Дифрактограммы образца 13-Zn после попыток активации образца в газосорбционном анализаторе (вакуумная обработка в течение 6 часов даже без нагревания) подтверждает необратимую аморфизацию образца, поскольку его кристаллическая структура не восстанавливается даже при помещении в ДМАА.

Постоянная пористость соединения **13-Си** была подтверждена измерениями адсорбции N₂ при 77 K для образца, активированного в динамическом вакууме (10⁻⁸ бар) при 180 °C в течение 6 часов. Изотермы адсорбции и десорбции N₂ представлены на рисунке 76 и относятся к изотермам I типа, характерным для микропористых соединений в соответствии с официальной классификацией IUPAC. Измеренный объем пор, равный 0.790 см³/г (при *P/P*₀ = 0.95), соответствует ожидаемому значению (0.856 мл/г), рассчитанному на основе программы PLATON, что подтверждает структурную целостность образца **13-Си** и полноту его активации. Расчетные площади поверхности составляют 1868 м²/г (модель Ленгмюра), 1725 м²/г (модель БЭТ) и 1424 м²/г (модель DFT). Распределение пор по размерам было рассчитано с использованием метода DFT. График распределения пор по размерам (вставка на рисунке 76) показывает наличие трех типов узких пор с диаметром пор около 5.5, 7.5 и 10.7 Å, что хорошо согласуется с данными РСА.

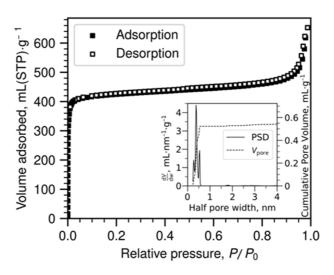


Рисунок 76 – Изотерма адсорбции азота соединением **13-Си** при 77 К и распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT.

После измерения структурных характеристик были измерены изотермы адсорбции и десорбции N_2 , CO_2 , CH_4 и C_2 -углеводородов при 273 и 298 К (рисунок 77). Значения адсорбционной емкости приведены в таблице 7. Значения факторов селективности, рассчитанные с помощью различных подходов, представлены в таблице 8.

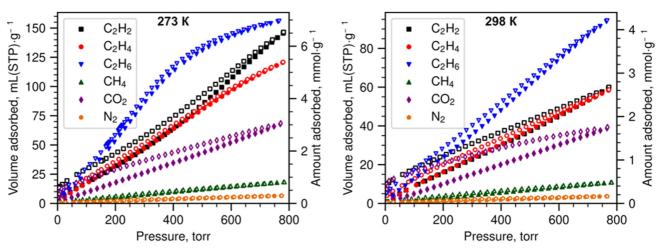


Рисунок 77 – Изотермы адсорбции газов соединением **13-Си** при 273 K (слева) и при 298 K (справа).

Все адсорбционные кривые, за исключением изотермы адсорбции C_2H_6 при 273 K, не являются насыщенными. Такое поведение не является неожиданным, учитывая значительную разницу между диаметром пор каркаса 13-Cu и малым размером молекул газов, следовательно, значительная часть объема пор остается незаполненной. Как результат, поглощение газа при давлении 1 бар, указанном в таблице 7, является умеренным по сравнению с адсорбцией на микропористых МОКП, размер пор которых

соответствует диаметру молекул газа. С другой стороны, очевидно, что при повышенном давлении газа может быть достигнута значительно более высокая емкость адсобрента, поскольку насыщенная адсорбция коррелирует с доступным объемом пор адсорбента.

Таблица 7 – Адсорбционные емкости МОКП 13-Си при 1 бар

Газ	273 K				$Q_{\rm st}(0),$		
	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	кДж/моль
N_2	6.4	0.28	0.79	3.6	0.16	0.45	16.9
CO ₂	66.1	2.95	11.48	38.0	1.69	6.94	21.6
CH ₄	17.7	0.79	1.25	10.5	0.47	0.74	15.7
C_2H_2	139.8	6.24	13.97	57.7	2.58	6.29	30.2
C ₂ H ₄	117.1	5.23	12.79	56.9	2.54	6.65	24.6
C ₂ H ₆	154.8	6.91	17.20	92.3	4.12	11.01	25.2

Изостерическая теплота $Q_{\rm st}(0)$ при адсорбции ${\rm CO_2}$ составляет 21.6 кДж/моль, что лишь немногим выше теплоты испарения ${\rm CO_2}$ (16.7 кДж/моль). Такое низкое значение полностью подтверждает отсутствие специфических центров адсорбции.

Адсорбция метана ожидаемо низкая, в то время как адсорбция этана, этилена и ацетилена значительно выше. Интересно, что значения поглощения C_2 -углеводородов при 273 К заметно различаются: 154.8 см 3 /г (C_2 H $_6$), 117.1 см 3 /г (C_2 H $_4$) и 139.8 см 3 /г (C_2 H $_2$), что указывает на возможное разделение соответствующих смесей с тенденцией к предпочтительной адсорбции этана, что является весьма редким явлением. Коэффициенты селективности адсорбции C_2 H $_6$ /CH $_4$ для соединения **13-Си** были рассчитаны на основе данных адсорбции и приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Оценка коэффициентов селективности разделения бинарных газовых смесей

Газовая	273 K			298 K			
смесь	V_2/V_1	K_{H2}/K_{H1}	IAST	V_2/V_1	K_{H2}/K_{H1}	IAST	
CO ₂ /N ₂	10.3	13.1	10.8	10.6	11.0	10.7	
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	1.3	1.5	1.7	1.6	1.5	1.6	
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₂	1.1	1.3	1.5	1.6	1.5	1.6	
C ₂ H ₆ /CH ₄	8.7	19.0	14.6	8.8	13.4	9.4	

Экспериментальные значения $Q_{\rm st}(0)$ для C_2H_2 (30.2 кДж/моль) заметно выше, чем для C_2H_4 (24.6 кДж/моль) и C_2H_6 (25.2 кДж/моль), и особенно для CH_4 (15.7 кДж/моль). Более сильные адсорбционные взаимодействия ацетилена при малом покрытии

поверхности, вероятно, объясняются кислотностью протонов и возможным образованием водородных связей с карбоксилатными группами каркаса [90].

Стоит отметить, что **13-Си** и **13-Си** являются изоструктурными по отношению к [M₂(ndc)₂(dabco)] (M = Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II)) на основе не содержащего серу дикарбоксилатного аналога – 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты H₂ndc (DUT-8 [91, 92]). Каркасы данной серии известны своей гибкой структурой, проявляющейся в так называемом эффекте «дыхания»: структурном переходе от состояния с узкими порами к состоянию с широкими порами. Известно, что такое поведение зависит от природы атома металла в соединении: DUT-8(Ni) и DUT-8(Co) проявляют обратимый эффект «дыхания», DUT-8(Zn) — необратимый, а DUT-8(Cu) вовсе не претерпевает структурных преобразований при удалении растворителя и/или физической адсорбции газов [92]. В настоящей работе для координационных полимеров **13-Zn** и **13-Cu** наблюдалось аналогичное поведение. Согласно изотермам адсорбции и десорбции N₂ (рисунок 76), для соединения **13-Cu** не наблюдалось структурных изменений при активации и адсорбции газов. Напротив, соединение **13-Zn** показало потерю кристалличности при активации.

3.2.2.5 Металл-органический координационный полимер [Zn₂(ttdc)₂(4,4'-bpy)]

Активация соединения **14** была проведена заменой ДМАА на ацетон с последующей обработкой в вакууме при 180 °C в течение 6 часов. Данные по адсорбции и десорбции N_2 каркасом [$Z_{12}(ttdc)_2(4,4'-bpy)$] при температуре 77 К показывают типичную изотерму I типа, характерную для микропористых соединений (рисунок 78), которая подтверждает постоянную пористость металл-органического координационного полимера. Полученный объем пор $V_{\text{пор}} = 0.37$ см³/г совпадает с ожидаемой пористостью (0.36 см³/г), что свидетельствует о полноте активации и устойчивости МОКП. Удельная поверхность (модель БЭТ) составляет 952 м²/г. Распределение пор по размерам, выполненное с помощью метода DFT, показывает наличие узких пор диаметром менее 1 нм, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

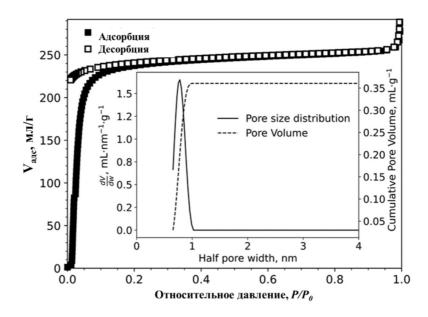


Рисунок 78 – Изотерма адсорбции азота соединением **17** при 77 К и распределение пор по размерам, рассчитанное по методу DFT.

Изотермы адсорбции СО, СО2, О2, N2, СН4, С2Н2, С2Н4 и С2Н6 при 273 и 298 К представлены на рисунке 79. Среди прочих наиболее значимой является адсорбция газов с высокими температурами кипения, таких как СО2 и С2-углеводороды. Адсорбционная емкость МОКП 14 по отношению СО2 при давлении 1 бар составляет 12.1 см 3 /г (0.54 ммоль/г) при 298 К. Изостерическая теплота адсорбции $Q_{st}(0)$ для СО2 составляет 31.4 кДж/моль, что свидетельствует о физосорбции. Значения адсорбционной емкости этана, этилена и ацетилена сравнимы: 20.8 - 22.1 см 3 /г (около 0.95 ммоль/г) при 273 К и 12.8 – 14.8 см 3 /г (около 0.6 ммоль/г) при 298 К. Значения $Q_{st}(0)$ для ацитилена (36.2 кДж/моль) и этана (35.3 кДж/моль) заметно выше, чем для этилена (32.1 кДж/моль). Как и в случае каркасов 13, более сильные адсорбционные взаимодействия для ацетилена могут быть связаны с кислотной природой протонов и возможным образованием водородных связей с карбоксилатными группами координационного полимера. Несколько большая емкость соединения 14 к этану по сравнению с этиленом можно объяснить большим числом разнонаправленных межатомных контактов за счет большего числа атомов водорода в молекуле этана.

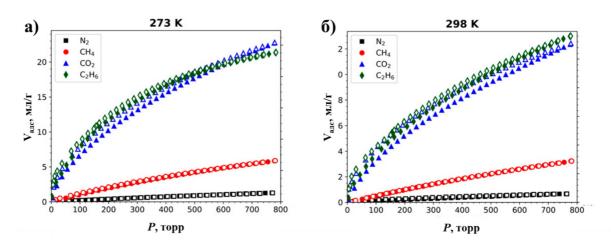


Рисунок 79 – Изотермы адсорбции углекислого газа, метана, этана и азота соединением **14** при 273 K (а) и при 298 K (б).

Таблица 9 – Адсорбционные емкости МОКП 14 при 1 бар

Газ	273 K				$Q_{\rm st}(0),$		
	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	мл(STP)/г	ммоль/г	масс. %	кДж/моль
CO ₂	22.3	0.99	4.2	12.1	0.54	2.3	31.4
CH ₄	5.7	0.25	0.4	3.1	0.14	0.2	20.6
N ₂	1.3	0.06	0.2	0.7	0.03	0.1	19.2
C ₂ H ₂	22.1	0.99	2.5	14.8	0.66	1.7	36.2
C ₂ H ₄	20.8	0.93	2.5	13.3	0.59	1.6	32.1
C ₂ H ₆	21.1	0.94	2.7	12.8	0.57	1.7	35.3
СО	2.4	0.11	0.3	1.5	0.07	0.2	
O_2	1.7	0.07	0.2	1.1	0.05	0.2	

Значения коэффициентов селективности адсорбции представлены в таблице 10. Значительной селективности адсорбции между С2-углеводородов не выявлено независимо от того, какой способ использовался для оценки коэффициентов. При этом, значения селективности адсорбции этана, рассчитанные по IAST, для эквимолярной смеси С₂H₆/CH₄: 12.0 (при 273 K) и 14.8 (при 298 K) превышают средние для пористых МОКП. Еще более высоких значений селективности можно ожидать для смеси состава $C_2H_6:CH_4 =$ 1:9. которая ближе соответствует реальному соотношению углеводородов в природном или сланцевом газе: соответствующие значения коэффициентов селективности составляют 28.4 при 273 К и 39.1 при 298 К.

Таблица 10 – Оценка коэффициентов селективности разделения бинарных газовых смесей

Газовая	273 K			298 K			
смесь	V_2/V_1	K _{H2} /K _{H1}	IAST	V_2/V_1	$K_{\rm H2}/K_{\rm H1}$	IAST	
CO ₂ /N ₂	17.2	93.8	34.0 (73.6 ^a)	17.3	58.8	27.2 (56.4 ^a)	
CO ₂ /CH ₄	3.9	15.8	14.4 (38.3 ⁶ , 143.9 ^B)	3.9	10.6	11.7 (29.1 ⁶ , 93.7 ^B)	
C ₂ H ₂ /C ₂ H ₄	1.06	1.48	1.12	1.11	1.27	1.12	
C_2H_6/C_2H_2	0.95	1.09	2.08	0.86	1.13	3.50	
C ₂ H ₆ /CH ₄	3.7	30.5	12.0 (28.4 ⁶)	4.1	17.6	14.8 (39.1 ⁶)	

 $^{{}^{}a}$ CO₂:N₂ = 15:85 (v/v), 6 C₂H₆:CH₄ = 1:9 (v/v), 8 C₂H₆:CH₄ = 1:9 (v/v)

Значение коэффициентов селективности соединения 14, рассчитанное по IAST, для эквимолярной смеси СН₄ и СО₂ составляют 14.4 при 273 К и 11.7 при 298 К. Согласно недавнему обзору [93], эти значения входят в число 15% лучших значений среди около 400 пористых материалов, сообщенных в этой работе. Следует отметить, что большинство из известных высокоселективных МОКП содержат либо сильные льюисовские кислотные адсорбционные центры (координационно ненасыщенные центры на атомах металлов), либо сильные льюисовские основные адсорбционные центры (неподеленные электронные пары на атомах азота), что улучшает их селективность, но требует значительно большие затраты тепловой энергии для десорбции СО₂ при регенерации соответствующих пористых материалов. Как и в предыдущих случаях, рассчитанная по IAST эффективность разделения для смесей с высоким содержанием метана, имитирующих типичную концентрацию СО₂ в природном газе, возрастает. Так, коэффициент селективности составляет 29.1 и 93.7 при 298 К для СО₂:СН₄ = 1:9 и 1:99, соответственно.

В случае газовой смеси CO_2/N_2 расчеты по методу IAST дают высокие показатели селективности адсорбции. Для эквимолярной смеси CO_2/N_2 соответствующие коэффициенты равны 27.2 (при 298 K) и 34.0 (при 273 K). В случае соотношения CO_2/N_2 = 15:85, являющегося типичным для состава дымовых газов угольных электростанций, коэффициенты селективности адсорбции достигают еще больших значений 56.4 (при 298 K) и 73.6 (при 273 K). Полученные данные конкурируют с лучшими опубликованными в литературе для МОКП без сильных центров адсорбции CO_2 . Пористые МОКП, проявляющие селективную адсорбцию CO_2 и низкозатратную регенерацию, такие как **14**, являются перспективными материалами для практического разделения биогаза и выделения CO_2 из промышленных выбросов.

Чтобы исследовать природу взаимодействия «хозяин-гость», были проведены теоретические исследования адсорбции молекул CO_2 и C_2H_6 внутри пор каркаса

[Zn₂(ttdc)₂(4,4'-bpy)]. Используя вычислительный подход, основанный на методе теории функционала плотности с поправкой на дисперсию в сочетании с периодическими граничными условиями (уровень теории SCAN+rVV10//PBE-D3(BJ), была найдена энергетически наиболее выгодная ориентация молекул СО2 и С2Н6, физически адсорбированных на поверхности пор соединения 14 (рисунок 80). Оказалось, что наиболее предпочтительные центры адсорбции СО2 расположены вблизи полярных карбоксилатных групп (рисунок 80), что согласуется с предыдущим исследованием [18]. Структурный анализ показывает, что молекулы СО2 занимают симметричное угловое устанавливая два контакта $C(CO_2)\cdots O(COO)$ между положение, заряженным атомом углерода углекислого газа и отрицательно заряженными атомами кислорода двух карбоксилатных групп. Достаточно короткие межатомные расстояния $C \cdots O (r = 3.02 - 3.16 \text{ Å})$ наиболее благоприятны с электростатической точки зрения, хотя существуют и более длинные межмолекулярные контакты между СО2 и органическими лигандами. В зависимости от конкретной ориентации CO_2 вокруг BCБ энергия связи (ΔE) этого места адсорбции варьируется от 30 до 40 кДж/моль, что хорошо согласуется с экспериментальным значением теплоты адсорбции $Q_{\rm st}(0)$ (31.4 кДж/моль). С другой стороны, лиганды обеспечивают несколько менее эффективный, но многочисленный и структурно разнообразный вторичный сайт адсорбции (рисунок 80). В зависимости от своего положения в канале соединения 14, молекула СО2 взаимодействует с одним, двумя или тремя тиенотиофеновыми фрагментами, а в некоторых случаях с лигандом 4,4'bpy. Следует отметить, что число межатомных контактов анионов $ttdc^{2-}$ с молекулой CO_2 на этих вторичных адсорбционных центрах значительно превышает число таких контактов с 4,4'-bpy (при учете стехиометрии лигандов), что однозначно свидетельствует о том, что тиенотиофеновые фрагменты создают достаточно эффективную среду для адсорбции СО2, поскольку суммарные энергии связи СО2 вторичных центров адсорбции $\Delta E \approx 20 \div 30 \text{ кДж/моль}$ (рисунок 80) превышают теплоту испарения CO₂ (16.7 кДж/моль).

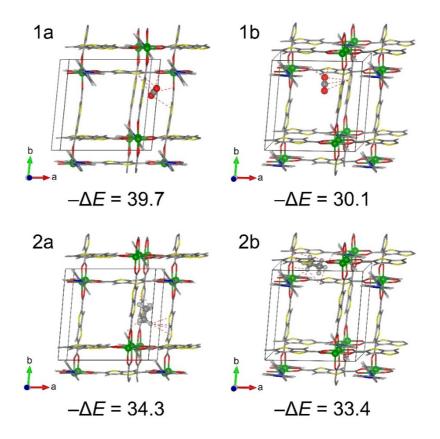


Рисунок 80 — Рассчитанные структуры и энергии адсорбции (Δ E, кДж·моль⁻¹) молекул CO_2 (a,b) и C_2H_6 (c,d) в наиболее важных центрах адсорбции внутри пор МОКП **14**. Короткие межатомные контакты хозяин—гость обозначены красными пунктирными линиями (показана одна молекула гостя). Цветовой код: Zn (зеленый), S (желтый), O (красный), N (синий), C (серый), H (светло-серый).

Эксперименты по жидкофазной адсорбции проводили путем погружения кристаллов свежесинтезированного соединения 14 в смесь бензола и циклогексана (1:1 по объему). Через 5 дней кристаллы отфильтровывали, промывали и подвергали разложению в ДМСО с некоторым количеством НСІ. Состав гостевых молекул в конечном растворе был проанализирован с помощью ¹Н-ЯМР, который показал, что относительное молярное соотношение $C_6H_6:C_6H_{12}$ составляет 14:1. Выраженное сродство 14 к бензолу по сравнению с циклогексаном можно объяснить ароматическим характером внутренней поверхности пор каркаса, состоящей из 4,4'-bpy и $ttdc^{2-}$ лигандов. Полученное значение селективности превосходит многие литературные данные И сопоставимо характеристиками лучших пористых МОКП. [94-97]. Отметим, что очистка циклогексана от бензола является необходимой стадией в синтезе капролактама и в производстве важных полиамидных полимеров, таких как нейлон, соответственно, разработка новых высокоэффективных энергосберегающих технологий разделения, основанных применении пористых материалов, является важной задачей.

3.2.3 Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства исследованы для координационных полимеров на основе ионов тяжелых металлов Cd^{2+} (d^{10}) Pb^{2+} ($d^{10}s^2$), обладающих заполненными электронными оболочками. В таких соединениях люминесцентные свойства должны быть обусловлены только внутрилигандными $\pi^* \to \pi$ переходами.

3.2.3.1 Металл-органические координационные полимеры на основе Pb²⁺

Спектры твердофазной фотолюминесценции **22** и **23** были записаны и соотнесены с таковыми для исходных дикарбоновых кислот H_2btdc , H_2ttdc , а также их натриевых солей (рис. 8). Спектр возбуждения H_2btdc содержит пик при $\lambda \sim 420$ нм. В спектре эмиссии лиганда ($\lambda_{B036} = 420$ нм) имеется пик при 505 нм, который соответствует внутрилигандным $\pi^* \rightarrow \pi$ переходам в тиофеновых фрагментах. Спектры люминесценции натриевой соли M_2btdc проявляют длинноволновое смещение полос относительно исходной кислоты. Так, в спектре возбуждения M_2btdc имеется пик при 450 нм, а в спектре эмиссии ($\lambda_{B036} = 450$ нм) наблюдается пик с максимумом при 550 нм. Батохромный (красный) сдвиг максимумов обусловлен увеличением подвижности электронов за счет перехода кислоты в ионную форму.

Спектр возбуждения соединения 22 содержит широкий пик с максимумом при 365 нм. B спектре эмиссии ($\lambda_{воз6} = 365 \text{ нм}$) наблюдается низкоинтенсивный пик при $\lambda =$ 440 нм с несколькими плечами и перегибами, отстоящими друг относительно друга на одинаковую величину энергии, равную $\omega \sim 1400$ см⁻¹, свидетельствующую о колебательных модуляциях основного спектра. Гипсохромный (синий) сдвиг и значительное тушение люминесценции могут быть вызваны наличием дальних взаимодействий между π -системами тиофеновых групп в высокоупорядоченной ламеллярной структуре 22. Схожее явление наблюдется при изучении люминесцентных свойств политиофенов, когда при плотной упаковке полимерных цепей облегчаются электронные взаимодействия между тиофеновыми фрагментами, вследствие чего люминесценция гасится, однако если изолировать цепь путем помещения в матрицу, то можно ослабить эффект тушения [98]. С другой стороны, усиление колебательных гармоник в спектре соединения 22 согласуется с предположением об увеличении подвижности атомов тиофеновых группировок фрагмента $btdc^{2-}$ при включении его в структуру МОКП, по сравнению со свободной молекулярной или ионной формой, что приводит к снижению интенсивности люминесценции за счет увеличения вероятности безизлучательной релаксации возбужденного состояния через колебательные переходы.

В спектре возбуждения лиганда H₂ttdc наблюдается пик при 450 нм, в спектре эмиссии — при 500 нм ($\lambda_{возб} = 450$ нм). Наличие этого максимума объясняется $\pi^* \rightarrow \pi$ переходами в сопряженной системе лиганда, состоящей из двух конденсированных тиофеновых фрагментов. Как и в предыдущем случае, при переходе от кислоты к натриевой соли наблюдается сдвиг в красную область: максимум в спектре возбуждения при $\lambda \sim 450$ нм, максимум в спектре эмиссии при $\lambda \sim 530$ нм ($\lambda_{возб} = 450$ нм). В спектре возбуждения соединения 23 имеется пик $\lambda \sim 450$ нм. В спектре эмиссии ($\lambda_{возб} = 450$ нм) имеются два хорошо различимых пика, при $\lambda_1 \sim 560$ нм и $\lambda_2 \sim 680$ нм, которые характеризуют принципиально разную природу мостиковых лигандов $ttdc^{2-}$ в металлорганическом координационном полимере 23. Первый сигнал в зеленой области хорошо соответствует положению такового для иона $ttdc^{2-}$ в соли Na_2ttdc и, вероятно, относится к мостиковых лигандов, связывающих люминеспениии пепочечные мотивы {Pb₃(RCOO)₆(dma)₂} в направлении [0 1 1]. Пик в красной области, по всей видимости, соответствует люминесценции мостиковых фрагментов $ttdc^{2-}$, которые связывают цепочки $\{Pb_3(RCOO)_6(dma)_2\}$ вдоль кристаллографической оси b. Напомним, что именно в этом направлении фрагменты $ttde^{2-}$ образуют плотную параллельную упаковку за счет непрерывного $\pi - \pi$ стекинг-взаимодействия вдоль кристаллографической оси a. Такое широкое перекрывание электронных орбиталей влияет на электронную структуру ароматической системы тиенотиофенового фрагмента, что приводит к существенному изменению энергии $\pi^* \to \pi$ перехода для этого типа лигандов и появлению новой полосы люминесценции при $\lambda_2 \sim 680$ нм.

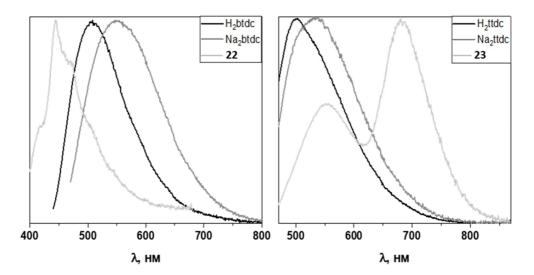


Рисунок 81 — Спектры эмиссии фотолюминесценции для H_2 btdc ($\lambda_{Bo36} = 420$ нм), Na_2 btdc ($\lambda_{Bo36} = 450$ нм) и **22** ($\lambda_{Bo36} = 365$ нм) (а); спектры эмиссии фотолюминесценции для H_2 ttdc ($\lambda_{Bo36} = 450$ нм), Na_2 ttdc ($\lambda_{Bo36} = 450$ нм) и **23** ($\lambda_{Bo36} = 450$ нм) (б).

3.2.3.2 Металл-органические координационные полимеры на основе Cd²⁺

Поскольку оба координационных полимера 20 и 21 обладают открытой пористой структурой, было проведено исследование влияния различных гостевых молекул на люминесцентные свойства. В качестве субстратов были выбраны простые ароматические электронобогатой молекулы (тиофен), электрононейтральной электронодефицитной (пиридин) π-системами, которые, при адсорбции в каркас способны влиять на электронную структуру мостиковых лигандов $btdc^{2-}$ и приводить к изменениям характеристик люминесценции МОКП. спектре фотолюминесценции свежесинтезированного соединения **20** ($\lambda_{8036} = 380$ нм) наблюдается пик с максимумом $\lambda =$ 430 нм, соответствующий аниону $btdc^2$. Для соединения **21** ($\lambda_{возб} = 380$ нм) наблюдается два максимума: $\lambda = 430$ нм, также соответствующий аниону btdc²⁻, и $\lambda = 410$ нм, по видимости, соответствующий лиганду bpe, обладающему сопряженной ароматической системой. В качестве сравнения был записан спектр люминесценции свободного лиганда bpe ($\lambda_{возб} = 350$ нм), который имеет широкий максимум на $\lambda \sim 405$ нм. Все указанные полосы соответствует внутрилигандным $\pi^* \rightarrow \pi$ переходам и находятся в типичных областях спектра, соответствующих границе фиолетового и УФ-диапазона. Квантовые выходы люминесценции свежесинтезированных МОКП не высоки и соответствуют значениям $\varphi = 2.0\%$ для **20** и $\varphi = 1.8\%$ для **21**.

В спектрах эмиссии ($\lambda_{воз6}=380$ нм) образцов **20-Т** и **20-В**, полученных выдерживанием кристаллов **20** в тиофене и бензоле, соответственно, наблюдается сохранение полосы при $\lambda_{воз6}=430$ нм, причем для образца **20-В** интенсивность сигнала практически совпадает с таковой для исходного каркаса **20**, а для **20-Т** – падает в ~ 4 раза, что говорит о тушении люминесценции каркаса в присутствии тиофена. В спектре **20-Р** ($\lambda_{воз6}=380$ нм), содержащем пиридин, наблюдается резкое (в ~ 10 раз!) увеличение интенсивности сигналов и появление новой полосы на $\lambda=410$ нм, помимо плеча на $\lambda=430$ нм (рисунок 82а). 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 координационным полимером **20**.

Спектры эмиссии образцов соединения **21**, выдержанных в тиофене (**21-T**), бензоле (**21-B**) и пиридине (**21-P**), ($\lambda_{\text{Возб}} = 380 \text{ нм}$) схожи с таковым для исходного МОКП: в них также наблюдается полоса с максимумом на 410 нм и пик/плечо на 430 нм. При этом интенсивность фотолюминесценции увеличивается в ряду **21** < **21-T** < **21-B** \leq **21-P** примерно в 7.5 раз (рисунок 826). Увеличение интенсивности люминесценции каркаса

наиболее значительно в случае пиридина и бензола. Для образца с пиридином **21-Р** усиление эмиссии было подтверждено измерением квантового выхода $\phi = 7.5\%$, что как минимум в 4 раза превышает таковой для исходного соединения.

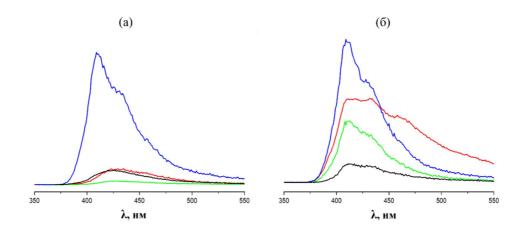


Рисунок 82 – Спектры фотолюминесценции соединений **20** (а) и **21** (б) для образцов: свежесинтезированного (черный) и выдержанных в тиофене (зеленый), бензоле (красный), пиридине (синий).

Сохранение структур пористых каркасов 20 и 21 в присутствии бензола и тиофена было подтверждено данными РФА. Молекула пиридина является потенциальным лигандом и способна вызывать изменения состава и структуры координационных соединений. Для определения устойчивости кристаллов МОКП 20 и 21 в пиридине были выполнены дополнительные анализы. В ИК-спектрах образцов 20-Р и 21-Р, по сравнению с образцами исходных соединений 20 и 21, увеличивается интенсивность полосы при 1038 см⁻¹, отвечающей за валентные колебания связи С-N и появляется новая полоса 767 см⁻¹, ответственная за поперечные деформационные колебания связей С-Н в молекуле пиридина. Помимо этого, наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос молекулы ДМ Φ A, в частности полосы валентного колебания связи C=O (1680 см⁻¹), что согласуется с частичным замещением сольватных молекул ДМФА на пиридин. По данным РФА образца 21-Р, основные рефлексы кристаллической структуры 21 в целом сохраняют свое положение при выдерживании в пиридине. Наблюдается уменьшение интенсивности или исчезновение ряда менее интенсивных малоугловых рефлексов. Для рефлексов $2\theta > 20^{\circ}$ наблюдается заметное перераспределение их интенсивностей в сравнении с дифрактограммой исходного каркаса 21. Подобные различия можно интерпретировать изменением заселенности соответствующих плоскостей при замене сольватных молекул ДМФА на пиридин. Незначительные изменения в положении части интенсивных рефлексов говорят о небольшом искажении параметров элементарной ячейки, что возможно при активации или замене гостевых молекул в пористых МОКП. Для 20-Р изменения в положении и числе рефлексов, в том числе наиболее интенсивных, становятся более заметными и значимыми по сравнению с дифрактограммой исходного образца 20. Очевидно, что кристаллическое соединение не разлагается и не аморфизуется в пиридине, однако происходят изменения его структуры. Можно предположить, что одной из причин таких изменений-являются координированные аквалиганды, способные относительно легко замещаться на молекулы пиридина. Кроме того, в сравнении с трехмерными каркасами, слоистые МОКП более подвержены структурным изменениям по причине отсутствия сильных химических взаимодействий между слоями. Вероятно, эти и другие причины приводят к существенным изменениям в спектре люминесценции при выдерживании соединения 20 в пиридине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

образом, использование тиофенсодержащих лигандов обеспечивает Таким разнообразие получаемых металл-органических координационных полимеров, с одной стороны, и улучшает функциональные свойства таких соединений, с другой. При этом использование таких лигандов приводит к формированию топологий МОКП, аналогичных таковым без гетероатома в структуре лиганда, что позволят сравнивать функциональные свойства таких пар соединений и выявлять роль тиофеновых фрагментах в их улучшении. Однако в ряде случаев за счет возможности лиганда H₂btdc принимать разные конформации, образуются МОКП с уникальными структурными типами. Включение тяжелого атома серы в структуру МОКП создает дополнительный центр адсорбции для таких газов, как СО2 и С2Н6, что приводит к улучшению адсорбционных характеристик таких соединений. Богатый электронами ароматический гетероцикл также влияет и на люминесцентные свойства координационных полимеров. Перспективой развития данного направления является расширения ряда используемых металлов в синтезе металлорганических координационных полимеров, а также использование лигандов с более широкими сопряженными π-системами с целью получения соединений с улучшенными функциональными свойствами.

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'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислот. Кристаллические структуры 26 соединений установлены методом монокристального 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 антиферромагнитрых взаимодействий между строительными блоками.
- 4. Исследования адсорбционных свойств МОКП [Mn₃(btdc)₃(2,2'-bpy)₂] выявили высокую селективность адсорбции для бинарных газовых смесей CO₂/N₂, CO₂/CO и C₂H₆/CH₄. 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 м²/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. Квантовохимические 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 внутрилигандными π^* - π переходами. Для каркасов на основе фрагментов {Cd₇} продемонстрирован селективный люминесцентный отклик на пиридин (усиление интенсивности фотолюминесценции) с увеличением квантового выхода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Griffin, S.L., Champness, N.R. A periodic table of metal-organic frameworks // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 414. 213295.
- 2. Guillerm, V., Kim, D., Eubank, J.F., Luebke, R., Liu, X., Adil, K., Lah, M.S., Eddaoudi, M. A supermolecular building approach for the design and construction of metalorganic frameworks // Chemical Society Reviews. 2014. V. 43. P. 6141-6172.
- 3. Leong, W.L., Vittal, J.J. One-demensional coordination polymers: Complexity and diversity in structures, properties, and applications // Chemical Reviews. 2011. V. 111. P. 688-764.
- 4. Stock, N., Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites // Chemical Reviews. 2012. V. 112. P. 933-969.
- 5. Ferey, G. Hybrid porous solids: Past, present, future // Chemical Society Reviews. 2008. V. 37. P. 191-214.
- 6. Cho, K.H., Yoon, J.W., Lee, J.H., Kim, J.C., Kim, K., Lee, U.H., Kwak, S.K., Chang, J.S. Effect of framework rigidity in metal-organic frameworks for adsorptive separation of ethane/ethylene // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. V. 307. 110473.
- 7. Fan, W., Zhang, X., Kang, Z., Liu, X., Sun, D. Isoreticular chemistry within metal—organic frameworks for gas storage and separation // Coordination Chemistry Reviews. 2021. V. 443. 213968.
- 8. Wang, T., Lin, E., Peng, Y.L., Chen, Y., Cheng, P., Zhang, Z. Rational design and synthesis of ultramicroporous metal-organic frameworks for gas separation // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 423. 213485.
- 9. Qian, Q., Asinger, P.A., Lee, M.J., Han, G., Mizrahi Rodriguez, K., Lin, S., Benedetti, F.M., Wu, A.X., Chi, W.S., Smith, Z.P. MOF-Based Membranes for Gas Separations // Chemical Reviews. 2020. V. 120. P. 8161-8266.
- 10. Sahoo, R., Das, M.C. C_{2s}/C₁ hydrocarbon separation: The major step towards natural gas purification by metal-organic frameworks (MOFs) // Coordination Chemistry Reviews. 2021. V. 442. 213998.
- 11. Huang, Y.B., Liang, J., Wang, X.S., Cao, R. Multifunctional metal-organic framework catalysts: Synergistic catalysis and tandem reactions // Chemical Society Reviews. 2017. V. 46. P. 126-157.

- 12. Li, C., Zhang, L., Chen, J., Li, X., Sun, J., Zhu, J., Wang, X., Fu, Y. Recent development and applications of electrical conductive MOFs // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 485-509.
- 13. Minguez Espallargas, G., Coronado, E. Magnetic functionalities in MOFs: From the framework to the pore // Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. P. 533-557.
- 14. Rocha, J., Carlos, L.D., Paz, F.A.A., Ananias, D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks // Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. P. 926-940.
- 15. Shen, Y., Tissot, A., Serre, C. Recent progress on MOF-based optical sensors for VOC sensing // Chemical Science. 2022. V. 13. P. 13978-14007.
- 16. Yoon, M., Moon, D. New Zr(IV) based metal-organic framework comprising a sulfur-containing ligand: Enhancement of CO₂ and H₂ storage capacity // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 215. P. 116-122.
- 17. Bolotov, V.A., Kovalenko, K.A., Samsonenko, D.G., Han, X., Zhang, X., Smith, G.L., McCormick, L.J., Teat, S.J., Yang, S., Lennox, M.J., Henley, A., Besley, E., Fedin, V.P., Dybtsev, D.N., Schröder, M. Enhancement of CO₂ Uptake and Selectivity in a Metal-Organic Framework by the Incorporation of Thiophene Functionality // Inorganic Chemistry. 2018. V. 57. P. 5074-5082.
- 18. Jiang, Y., Yang, W., Zhang, Y., Wang, L., Chen, B. Recent advances on metalorganic frameworks for deep purification of olefins // Journal of Materials Chemistry A. 2024. V. 12. P. 5563-5580.
- 19. Nguyen, V.G., Sharma, P., Dzida, M., Bui, V.H., Le, H.S., El-Shafay, A.S., Le, H.C., Le, D. T.N., Tran, V.D. A Review on Metal-Organic Framework as a Promising Catalyst for Biodiesel Production // Energy and Fuels. 2024. V. 38. P. 2654-2689.
- 20. Song, N., Huai, R., Zhao, Y., Yang, L., Zhang, D., Zhou, Z. Luminescent metalorganic frameworks as optical sensors for selective sensing towards Fe^{3+} and Cu^{2+} // CrystEngComm. 2024. V. 26. P. 577-593.
- 21. Xiao, C., Tian, J., Chen, Q., Hong, M. Water-stable metal-organic frameworks (MOFs): rational construction and carbon dioxide capture // Chemical Science. 2024. V. 15. P. 1570-1610.
- 22. Bon, V., Senkovska, I., Baburin, I.A., Kaskel, S. Zr- and Hf-based metal-organic frameworks: Tracking down the polymorphism // Crystal Growth and Design. 2013. V. 13. P. 1231-1237.

- 23. Koh, K., Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J. Coordination copolymerization mediated by Zn₄O(RCO₂)₆ metal clusters: A balancing act between statistics and geometry // Journal of the American Chemical Society. 2010. V. 132. P. 15005-15010.
- 24. Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks // Journal of the American Chemical Society. 2006. V. 128. P. 1304-1315.
- 25. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage // Science. 2002. V. 295. P. 469-472.
- 26. Chae, H.K., Siberio-Perez, D.Y., Kim, J., Go, Y.B., Eddaoudi, M., Matzger, A.J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals // Nature. 2004. V. 427. P. 523-527.
- 27. Koh, K., Wong-Foy, A., Matzger, A. A porous coordination copolymer with over $5000~\text{m}^2/\text{g}$ BET surface area // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. P. 4184-4185.
- 28. Yang, G.S., Lang, Z.L., Zang, H.Y., Lan, Y.Q., He, W.W., Zhao, X.L., Yan, L.K., Wang, X.L., Su, Z.M. Control of interpenetration in S-containing metal-organic frameworks for selective separation of transition metal ions // Chemical Communications. 2013. V. 49. P. 1088-1090.
- 29. Wang, H., Pei, X., Kalmutzki, M.J., Yang, J., Yaghi, O.M. Large Cages of Zeolitic Imidazolate Frameworks // Accounts of Chemical Research. 2022. V. 55. P. 707-721.
- 30. Cao, T., Lu, J., Wang, S., Zhou, C., Dou, J., Li, D., Wang, D. N-donor co-ligand-driven zinc coordination polymers based upon a bithiophene dicarboxylate: Syntheses, structures, and luminescent properties // Journal of Coordination Chemistry. 2014. V. 67. P. 1948-1961.
- 31. Wen, H., Yang, G.S., Bao, S.J., Zhao, L., Su, Z.M. Oriented design and synthesis of water-stable heterometallic metal-organic frameworks by bridging ligands containing hydrophobic (-CH₃) substituents // Inorganic Chemistry Communications. 2015. V. 61. P. 27-30.
- 32. Qin, J.S., Du, D.Y., Li, M., Lian, X.Z., Dong, L.Z., Bosch, M., Su, Z.M., Zhang, Q., Li, S.L., Lan, Y.Q., Yuan, S., Zhou, H.C. Derivation and Decoration of Nets with Trigonal-Prismatic Nodes: A Unique Route to Reticular Synthesis of Metal-Organic Frameworks // Journal of the American Chemical Society. 2016. V. 138. P. 5299-5307.

- 33. Wang, S., Cao, T., Yan, H., Li, Y., Lu, J., Ma, R., Li, D., Dou, J., Bai, J. Functionalization of Microporous Lanthanide-Based Metal-Organic Frameworks by Dicarboxylate Ligands with Methyl-Substituted Thieno[2,3-b]thiophene Groups: Sensing Activities and Magnetic Properties // Inorganic Chemistry. 2016. V. 55. P. 5139-5151.
- 34. Jiang, S.Y., He, W.W., Li, S.L., Su, Z.M., Lan, Y.Q. Introduction of Molecular Building Blocks to Improve the Stability of Metal-Organic Frameworks for Efficient Mercury Removal // Inorganic Chemistry. 2018. V. 57. P. 6118-6123.
- 35. Dou, A.N., Yang, L.B., Fang, X.D., Yin, Q., Li, M.D., Li, J., Wang, M.Y., Zhu, A.X., Xu, Q.Q. Two luminescent lanthanide-organic frameworks containing bithiophene groups for the selective detection of nitrobenzene and Fe³⁺ // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 3609-3619.
- 36. Fang, X.D., Yang, L.B., Dou, A.N., Liu, Y.E., Yao, J., Xu, Q.Q., Zhu, A.X. Synthesis, crystal structure and photocatalytic properties of a Mn(II) metal-organic framework based on a thiophene-functionalized dicarboxylate ligand // Inorganic Chemistry Communications. 2018. V. 96. P. 124-127.
- 37. Zhu, A.X., Yang, Q.Y., Kumar, A., Crowley, C., Mukherjee, S., Chen, K.J., Wang, S.Q., O'nolan, D., Shivanna, M., Zaworotko, M.J. Coordination Network That Reversibly Switches between Two Nonporous Polymorphs and a High Surface Area Porous Phase // Journal of the American Chemical Society. 2018. V. 140. P. 15572-15576.
- 38. Zhu, A.X., Yang, Q.Y., Mukherjee, S., Kumar, A., Deng, C.H., Bezrukov, A.A., Shivanna, M., Zaworotko, M.J. Tuning the Gate-Opening Pressure in a Switching pcu Coordination Network, X-pcu-5-Zn, by Pillar-Ligand Substitution // Angewandte Chemie International Edition. 2019. V. 58. P. 18212-18217.
- 39. Yao, J., Liu, Y.E., Yang, L.B., Dou, A.N., Hou, C.F., Xu, Q.Q., Huang, B., Zhu, A.X. Novel alkaline earth metal-organic frameworks with thiophene groups for selective detection of Fe³⁺ // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 5970-5979.
- 40. Cheng, C., Yang, G.S., Yan, L.H., Wang, X., Jiang, C.J., Li, N., Su, Z.M. Improved moisture resistance of a new Zn₄O-based metal-organic framework by introducing hydrophobic phenyl groups // Inorganic Chemistry Communications. 2018. V. 93. P. 25-28.
- 41. He, W.W., Yang, G.S., Tang, Y.J., Li, S.L., Zhang, S.R., Su, Z.M., Lan, Y.Q. Phenyl Groups Result in the Highest Benzene Storage and Most Efficient Desulfurization in a Series of Isostructural Metal-Organic Frameworks // Chemistry A European Journal. 2015. V. 21. P. 9784-9789.
- 42. Zhao, J., Wang, X.L., Shi, X., Yang, Q.H., Li, C. Synthesis, structure, and photoluminescent properties of metalórganic coordination polymers assembled with bithiophenedicarboxylic acid // Inorganic Chemistry. 2011. V. 50. P. 3198-3205.

- 43. Zhao, J., Shi, X., Li, G., Wang, X., Li, C., Yang, Q. Zinc and cadmium coordination polymers assembled with 2,2'-bipyridine and bithiophenedicarboxylic acid: Effect of metal ions on the conformation of ligand // Inorganica Chimica Acta. 2012. V. 383. P. 185-189.
- 44. Wang, Y., Wang, X., Zhang, K., Wang, X., Xin, X., Fan, W., Dai, F., Han, Y., Sun, D. Solvent-induced terbium metal-organic frameworks for highly selective detection of manganese(II) ions // Dalton Transactions. 2019. V. 48. P. 2569-2573.
- 45. Einkauf, J.D., Ortega, R.E., Mathivathanan, L., de Lill, D.T. Nitroaromatic sensing with a new lanthanide coordination polymer [Er₂(C₁₀H₄O₄S₂)₃(H₂O)₆]_n assembled by 2,2'-bithiophene-5,5'-dicarboxylate // New Journal of Chemistry. 2017. V. 41. P. 10929-10934.
- 46. Zhang, S., Sun, N.X., Li, L., Han, Z.B., Zheng, Y.Z. Two porous Co(II) bithiophenedicarboxylate metal-organic frameworks: From a self-interpenetrating framework to a two-fold interpenetrating α -Po topological network // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 5740-5745.
- 47. Bureekaew, S., Sato, H., Matsuda, R., Kubota, Y., Hirose, R., Kim, J., Kato, K., Takata, M., Kitagawa, S. Control of interpenetration for tuning structural flexibility influences sorption properties // Angewandte Chemie International Edition. 2010. V. 49. P. 7660-7664.
- 48. Earl, L.D., Patrick, B.O., Wolf, M.O. Synthesis, structure, and luminescent properties of oligothiophene- containing metal-organic frameworks // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 5801-5808.
- 49. Earl, L.D., Patrick, B.O., Wolf, M.O. Synthesis, structure, and magnetic properties of bithiophene- and terthiophene-linked manganese metal-organic frameworks // Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 10021-10030.
- 50. Samsonova, A.M., Bolotov, V.A., Samsonenko, D.G., Dybtsev, D.N., Fedin, V.P. Network Coordination Polymers Based on Thieno[3,2-b]Thiophene-2,5-Dicarboxylic Acid // Journal of Structural Chemistry. 2019 V. 60. P. 1468-1473.
- 51. Kabsch, W. XDS // Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography. 2010. V. 66. P. 125-132.
- 52. Sheldrick, G.M. SHELXT Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. 2015. V. 71. P. 3-8.
- 53. Kresse, G., Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 1996. V. 54. P. 11169-11186.

- 54. Kresse G., Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 1999. V. 59. P. 1758-1775.
- 55. Spek, A.L. PLATON SQUEEZE: A tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. 2015. V. 71. P. 9-18.
- 56. Dubskikh 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. 2139.
- 57. Dubskikh 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. 1269.
- 58. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Synthesis and structure of two-dimensional coordination polymer based on 2,2′-bithiophene-5,5′-dicarboxylic acid // Russian Chemical Bulletin. 2023. V.72. P. 2649-2654.
- 59. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Lavrov A.N., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Coordination Polymers of Ni(II) with Thiophene Ligands: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2021. V.47. P. 664-669.
 - 60. URL: www.crystalimpact.com
- 61. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Synthesis and structures of coordination polymers based on a bridging ligand with the thienothiophene backbone // Journal of Structural Chemistry. 2022. V.63. P. 227-234.
- 62. Dubskikh 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. P. 16654-16660.
- 63. Liu, H., Zhao, Y., Zhang, Z., Nijem, N., Chabal, Y.J., Zeng, H., Li, J. The effect of methyl functionalization on microporous metal-organic frameworks' capacity and binding energy for carbon dioxide adsorption // Advanced Functional Materials. 2011. V. 21. P. 4754-4762.
- 64. Dubskikh 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. 4281.

- 65. Lalonde, M., Bury, W., Karagiaridi, O., Brown, Z., Hupp, J.T., Farha, O.K. Transmetalation: Routes to metal exchange within metal-organic frameworks // Journal of Materials Chemistry A. 2013. V. 1. P. 5453-5468.
- 66. Song, X., Jeong, S., Kim, D., Lah, M.S. Transmetalations in two metal-organic frameworks with different framework flexibilities: Kinetics and core-shell heterostructure // CrystEngComm. 2012. V. 14. P. 5753-5756.
- 67. Canossa, S., Fornasari, L., Demitri, N., Mattarozzi, M., Choquesillo-Lazarte, D., Pelagatti, P., Bacchi, A. MOF transmetalation beyond cation substitution: Defective distortion of IRMOF-9 in the spotlight // CrystEngComm. 2019. V. 21. P. 827-834.
- 68. Song, X., Kim, T.K., Kim, H., Kim, D., Jeong, S., Moon, H.R., Lah, M.S. Post-synthetic modifications of framework metal ions in isostructural metal-organic frameworks: Core-shell heterostructures via selective transmetalations // Chemistry of Materials. 2012. V. 24. P. 3065-3073.
- 69. Trofimova, O.Y., Maleeva, A.V., Arsenyeva, K.V., Klimashevskaya, A.V., Yakushev, I.A., Piskunov, A.V. Glycols in the Synthesis of Zinc-Anilato Coordination Polymers // Crystals. 2022. V. 12. 370.
- 70. Forster, P.M., Burbank, A.R., Livage, C., Férey, G., Cheetham, A.K. The role of temperature in the synthesis of hybrid inorganic-organic materials: the example of cobalt succinates // Chemical Communications. 2004. V. 4. P. 368-369.
- 71. Chainok, K., Ponjan, N., Theppitak, C., Khemthong, P., Kielar, F., Dungkaew, W., Zhou, Y., Batten, S.R. Temperature-dependent 3D structures of lanthanide coordination polymers based on dicarboxylate mixed ligands // CrystEngComm. 2018. V. 20. P. 7446-7457.
- 72. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Variety of metal-organic frameworks based on cadmium(II) and bithiophenedicarboxylic acid // Journal of Structural Chemistry. 2022. V.63. P. 1831-1839.
- 73. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N. Cadmium(II)-Organic Frameworks with the Polynuclear Unit: Dimensionality Control and Luminescence Response to Pyridine // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2024. V.50. P. 653-661.
- 74. Groom, C.R., Bruno, I.J., Lightfoot, M.P., Ward, S.C. The Cambridge structural database // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2016. V. 72. P. 171-179.
- 75. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Samsonov V.A., Ryadun A.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Structure and luminescent properties of coordination polymers containing lead(II) and thiophene ligands // Journal of Structural Chemistry. 2020. V.61. P. 1800-1809.

- 76. Griffith, J.S. On the general theory of magnetic susceptibilities of polynuclear transition-metal compounds. In Structure and Bonding // Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. 1972. P. 87-126.
- 77. Zhang, L., Li, W., Zhang, J., Li, Z.J., Qin, Y.Y., Cheng, J.K., Yao, Y.G. Antiferromagnetic interactions in melamine-bridged trinuclear cobalt complex // Inorganic Chemistry Communications. 2008. V. 11. P. 279-282.
- 78. Kawamura, A., Greenwood, A.R., Filatov, A.S., Gallagher, A.T., Galli, G., Anderson, J.S. Incorporation of Pyrazine and Bipyridine Linkers with High-Spin Fe(II) and Co(II) in a Metal-Organic Framework // Inorganic Chemistry. 2017. V. 56. P. 3349-3356.
- 79. Zhou, Y.L., Wu, M.C., Zeng, M.H., Liang, H. Magneto-structural correlation in a metamagnetic cobalt(II)-based pillared trilayer motif constructed by mixed pyridyl-type carboxylate ligands // Inorganic Chemistry. 2009. V. 48. P. 10146-10150.
- 80. de Munno, G., Julve, M., Lloret, F., Faus, J., Caneschi, A. (1994). 2,2'-Bipyrimidine (bipym)-bridged dinuclear complexes: Part 4. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of [Co₂(H₂O)₈(bipym)][NO₃]₄, [Co₂(H₂O)₈(bipym)][SO₄]₂·2H₂O and [Co₂(bipym)₃(NCS)₄] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1994. V. 8. P. 1175-1183.
- 81. Boča, R. Zero-field splitting in metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2004. V. 248. P. 757-815.
- 82. Willems, T.F., Rycroft, C.H., Kazi, M., Meza, J. C., Haranczyk, M. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 149. P. 134-141.
- 83. Pinheiro, M., Martin, R.L., Rycroft, C.H., Jones, A., Iglesia, E., Haranczyk, M. Characterization and comparison of pore landscapes in crystalline porous materials // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 2013. V. 44. P. 208-219.
- 84. Evans, A., Luebke, R., Petit, C. The use of metal-organic frameworks for CO purification // Journal of Materials Chemistry A. 2018. V. 6. P. 10570-10594.
- 85. Karra, J.R., Walton, K.S. Molecular simulations and experimental studies of CO_2 , CO, and N_2 adsorption in metal-organic frameworks // Journal of Physical Chemistry C.-2010. V. 114. P. 15735-15740.
- 86. Rallapalli, P., Prasanth, K.P., Patil, D., Somani, R.S., Jasra, R.V., Bajaj, H.C. Sorption studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53(Al)] // Journal of Porous Materials. 2011. V. 18. P. 205-210.
- 87. Lysova, A.A., Samsonenko, D.G., Dorovatovskii, P.V., Lazarenko, V.A., Khrustalev, V.N., Kovalenko, K.A., Dybtsev, D.N., Fedin, V.P. Tuning the Molecular and Cationic Affinity

- in a Series of Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Dodecanuclear Zn(II) Carboxylate Wheels // Journal of the American Chemical Society. 2019. V. 141. P. 17260-17269.
- 88. Macreadie, L.K., Babarao, R., Setter, C.J., Lee, S.J., Qazvini, O.T., Seeber, A.J., Tsanaktsidis, J., Telfer, S.G., Batten, S.R., Hill, M.R. Enhancing Multicomponent Metal—Organic Frameworks for Low Pressure Liquid Organic Hydrogen Carrier Separations // Angewandte Chemie International Edition. 2019. V. 59. P. 6090-6098.
- 89. Macreadie, L.K., Qazvini, O.T., Babarao, R. Reversing Benzene/Cyclohexane Selectivity through Varying Supramolecular Interactions Using Aliphatic, Isoreticular MOFs // ACS Applied Materials and Interfaces. 2021. V. 13. P. 30885-30890.
- 90. Li, L., Ma, H., Zhang, J., Zhao, E., Hao, J., Huang, H., Li, H., Li, P., Gu, X., Tang, B.Z. Emission-Tunable Soft Porous Organic Crystal Based on Squaraine for Single-Crystal Analysis of Guest-Induced Gate-Opening Transformation // Journal of the American Chemical Society. 2021. V. 143. P. 3856-3864.
- 91. Klein, N., Herzog, C., Sabo, M., Senkovska, I., Getzschmann, J., Paasch, S., Lohe, M. R., Brunner, E., Kaskel, S. Monitoring adsorption-induced switching by ¹²⁹Xe NMR spectroscopy in a new metal-organic framework Ni₂(2,6-ndc)₂(dabco) // Physical Chemistry Chemical Physics. 2010. V. 12. P. 11778-11784.
- 92. Klein, N., Hoffmann, H. C., Cadiau, A., Getzschmann, J., Lohe, M.R., Paasch, S., Heydenreich, T., Adil, K., Senkovska, I., Brunner, E., Kaskel, S. Structural flexibility and intrinsic dynamics in the $M_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{dabco})$ (M = Ni, Cu, Co, Zn) metal-organic frameworks // Journal of Materials Chemistry. 2012. V.22. P. 10303-10312.
- 93. Sahoo, R., Mondal, S., Mukherjee, D., Das, M.C. Metal-Organic Frameworks for CO₂ Separation from Flue and Biogas Mixtures // Advanced Functional Materials. 2022. V. 32. 2207197.
- 94. Manna, B., Mukherjee, S., Desai, A.V., Sharma, S., Krishna, R., Ghosh, S.K. A π -electron deficient diaminotriazine functionalized MOF for selective sorption of benzene over cyclohexane // Chemical Communications. 2015. V. 51. P. 15386-15389.
- 95. Poryvaev, A.S., Yazikova, A.A., Polyukhov, D.M., Fedin, M.V. Ultrahigh selectivity of benzene/cyclohexane separation by ZIF-8 framework: Insights from spin-probe EPR spectroscopy // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 330. 111564.
- 96. Sapianik, A.A., Dudko, E.R., Kovalenko, K.A., Barsukova, M.O., Samsonenko, D.G., Dybtsev, D.N., Fedin, V.P. Metal-Organic Frameworks for Highly Selective Separation of Xylene Isomers and Single-Crystal X-ray Study of Aromatic Guest-Host Inclusion Compounds // ACS Applied Materials and Interfaces. 2020. V. 13. P. 14768-14777.

- 97. Wang, J.H., Luo, D., Li, M., Li, D. Local Deprotonation Enables Cation Exchange, Porosity Modulation, and Tunable Adsorption Selectivity in a Metal-Organic Framework // Crystal Growth and Design. 2017. V. 17. P. 3387-3394.
- 98. Sahoo, D., Sugiyasu, K., Tian, Y., Takeuchi, M., Scheblykin, I.G. Effect of conjugated backbone protection on intrinsic and light-induced fluorescence quenching in polythiophenes // Chemistry of Materials. 2014. V. 26. P. 4867-4875.

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 характеризации образцов.

В заключение, выражается искренняя признательность к.х.н. Е.А. Строгановой (ОГУ, Оренбург), учителю химии И.А. Чардымской и учителю истории В.В. Кирилюк за их ключевую роль на ранних этапах становления автора как исследователя.